

# **Elaboração de modelos termodinâmicos para processos de extração por solvente de metais divalentes em meio sulfúrico**

**Clenilson da Silva Sousa Junior**

Bolsista Capacitação Institucional, Químico Industrial, D. Sc.

**Marisa Nascimento**

Orientadora, Engenheira Química, D. Sc.

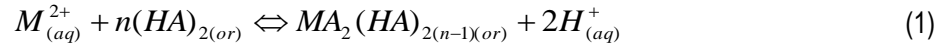
## **Resumo**

A modelagem matemática associada a essa técnica hidrometalúrgica permite esclarecer os mecanismos de separação e purificação de elementos ou compostos minerais com elevado grau de pureza. A extração de metais divalentes ( $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ ) no sistema  $MSO_4 - H_2SO_4 - H_2O - D2EHPA$  em isoparafina (17/21) foi estudada por um modelo termodinâmico com base em equações de equilíbrio e balanços de massa e carga. Os coeficientes de atividade de todos os solutos na fase aquosa foram calculados utilizando as equações de Davies modificada e Debye-Hückel. Os cálculos foram realizados pelo método numérico de Newton-Raphson. Os dados foram tratados estatisticamente utilizando um planejamento fatorial do tipo “cubo+estrela” com dois pontos centrais. A análise revelou que tanto na análise dos metais separadamente, quanto para os metais presentes em uma solução similar a uma lixívia sintética, os valores de  $R^2$  previstos pelo modelo de extração para o Mn (II), Ni (II), Co (II) e Cu (II) tiveram uma boa concordância quando comparados com resultados experimentais.

## **1. Introdução**

A distribuição dos íons metálicos entre as fases aquosa e orgânica depende de uma série de variáveis tais como a composição da solução, pH, concentração do extratante, relação do volume de fases aquosa/orgânica, tipo de diluente e tempo de contato entre as fases e agitação. A grande vantagem da extração por solventes é a redução da geração global de resíduos de processo, permitindo uma elevada recuperação do metal de interesse e o reciclo do solvente usado no processo (RITCEY e ASHBROOK, 1979).

Dentre os sistemas extratantes mais utilizados em extração por solventes destacam-se os derivados do ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) que podem ser usados como trocadores de cátions líquidos, como por exemplo, o Ácido di-2-etilhexil fosfórico, conhecido como D2EHPA, o qual tem sido empregado com sucesso para extrair vários íons metálicos divalentes em meio sulfato. Novas possibilidades de separação de metais não-ferrosos foram criadas com os extratantes da família Cyanex. Além do D2EHPA, se destacam outros extratantes como o Cyanex® 302 (ácido bis (2,4,4-trimetil pentil) monotiofosfínico) e o Cyanex 272® (ácido bis (2,4,4-trimetil pentil fosfínico), ambos da CYTEC (USA), que apresentam basicamente o mesmo mecanismo reacional de troca catiônica que podem vir a ser usados nesse trabalho (SWAIN *et al.*, 2006; FU e GOLDING, 1987). No caso do extratante D2EHPA, a reação entre os íons metálicos com dissolvido em diluentes alifáticos ocorre a dimerização, sendo comumente descrita na literatura internacional, de acordo com a Equação 1 (BISWAS *et al.*, 2000).



sendo  $(HA)_2$  representa a forma dímica das moléculas de D2EHPA, podendo também ser representado como  $H_2A_2$ . O valor de n dependerá dos fatores de processo como tipo de meio, tipo de diluente, concentração etc.

A técnica de extração por solventes associada a ferramentas de modelagem e simulação possibilita esclarecer os mecanismos de separação e purificação de elementos ou compostos minerais com elevado grau de pureza. Esse modelamento torna viável a partir do estudo de diversas variáveis dependentes, se conhecerem os mecanismos de obtenção de melhores rendimentos da extração metálica, permitindo aperfeiçoar os processos e, assim, diminuir consideravelmente os custos operacionais do processo de extração (LEE, 2001).

Além da modelagem de processos unitários, as ferramentas matemáticas podem ser utilizadas para corrigir parâmetros físico-químicos. Diversos modelos matemáticos têm sido desenvolvidos para o cálculo do coeficiente de atividade de íons, principalmente para soluções hidrometalúrgicas, onde a correção da concentração utilizando o coeficiente de atividade é primordial. O estudo dos efeitos de eletrólitos nos equilíbrios químicos de soluções aquosas auxilia na modelagem a serem feitas antes de partir para a produção em larga escala, sendo assim, o conhecimento das soluções é de suma importância, pois se observa que a maioria dos equilíbrios químicos depende da concentração dos eletrólitos no meio, mesmo quando o eletrólito adicionado não contém um íon em comum em relação àquelas envolvidos no equilíbrio.

O modelo mais tradicional é o de Debye-Hückel, porém não é aplicável quando se trata de soluções concentradas, e só é válido para valores de força iônica de até 100 mmol/L, apresentando grande desvio para valores experimentais acima disso. Mais recentemente, alguns autores demonstraram com bastante clareza os efeitos da atividade química em eletrólitos concentrados. Podem-se destacar nesse sentido os trabalhos de Pitzer (1981) e Samson (1999), que descrevem modelos semi-empírico que são aplicáveis para soluções com forças iônicas superiores a 1000 mmol/L, porém o modelo baseia-se numa série de equações com inúmeros termos, com algumas interações que tornam o cálculo demorado e não trivial. Existem outros modelos para determinação do coeficiente de atividade, dos os quais não serão tratados nesse trabalho, dentre eles a equação de Guggenheim e o modelo UNIFAC (BUTLER, 1998).

## 2. Objetivos

Construir modelos envolvendo equilíbrio químico e termodinâmico, de solutos partindo de soluções aquosas de metais divalentes (manganês, cobre, cobalto e níquel) em meio sulfato, por meio de investigações teóricas e experimentais, utilizando o modelo de interação atômica de Debye-Hückel aplicando a equação de Davies para determinação dos coeficientes de atividade dos íons em solução, por meio da técnica da extração por solventes, com o extratante orgânico D2EHPA dissolvido e em solvente alifático. A simulação a ser realizada visa à verificação das alterações nos parâmetros de extração (percentagem de extração, coeficiente de distribuição, entre outros), pelo meio de variações nas condições operacionais do processo e de cálculos de parâmetros termodinâmicos.

### 3. Material e Métodos

Os ensaios experimentais foram divididos em dois blocos. O primeiro consiste na extração por solventes dos metais divalentes presentes nas soluções de sais hidratados utilizando diferentes concentrações, com o auxílio de um planejamento experimental de 3 variáveis (concentração do extratante orgânico, concentração das espécies metálicas e pH) com 3 níveis, objetivando alcançar o equilíbrio químico termodinâmico nas extrações e, com base nos resultados, determinar a estequiometria da reação e as constantes de equilíbrio na formação dos compostos metálicos nas reações e assim, definir variáveis importantes para a extração metálica, tais como pH, concentração metálica, concentração do extratante, razão A/O.

A segunda parte dos ensaios experimentais foi a realização de planejamento de experimentos, com 3 níveis e 3 variáveis, além dos pontos centrais e pontos estrelas, num total de 40 testes. Nessa etapa da extração foi utilizada uma solução aquosa similar a um licor sintético proveniente da lixiviação de um minério com alto percentual de manganês. O intuito dessa parte experimental foi realizar um estudo da extração metálica em solução sintética, em presença de outros íons metálicos na solução e com isso, determinar os principais fatores que otimizam a extração dos metais utilizando D2EHPA. Os dados experimentais foram tratados estatisticamente utilizando softwares apropriados, e com isso, foi possível construir a isoterma de extração metálica da lixívia sintética quando se utiliza o extratante D2EHPA na extração de metais divalentes.

### 4. Resultados e Discussão

#### 4.1. Especiação e elaboração do modelo termodinâmico

A construção de um modelo termodinâmico esta diretamente condicionada ao estudo da especiação química, que apresenta como os solutos se comportam em solução, para isso, na maioria das vezes são utilizados gráficos que auxiliam na interpretação dos resultados. A especiação pode ser definida como um estudo da determinação da composição química quantitativa e qualitativa de um sistema qualquer, podendo também ser conhecida com a descrição da distribuição das possíveis formas que uma espécie química apresenta em um determinado meio.

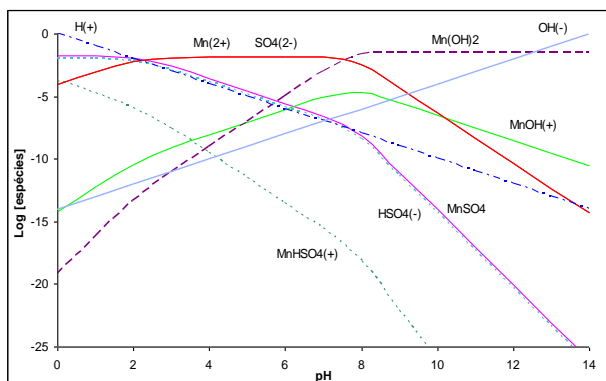


Figura 1. Especiação química do  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ .

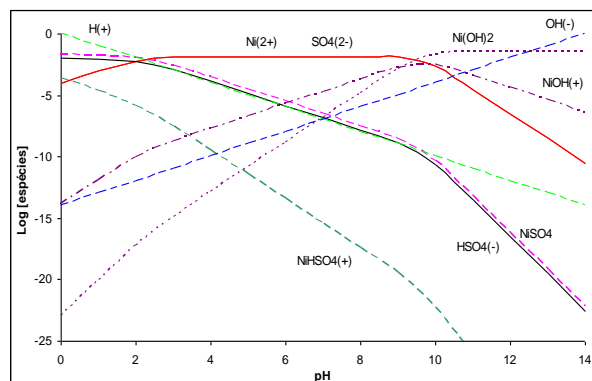


Figura 2. Especiação química do  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ .

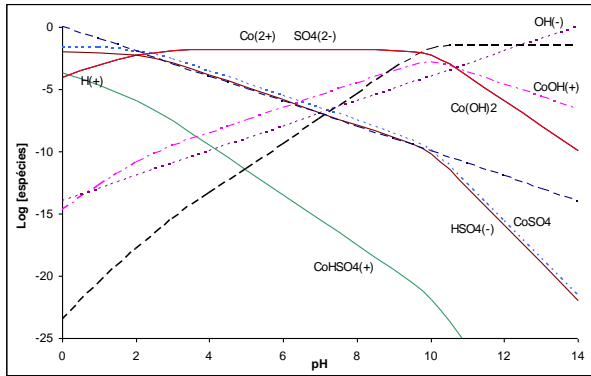


Figura 3. Especificação química do  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

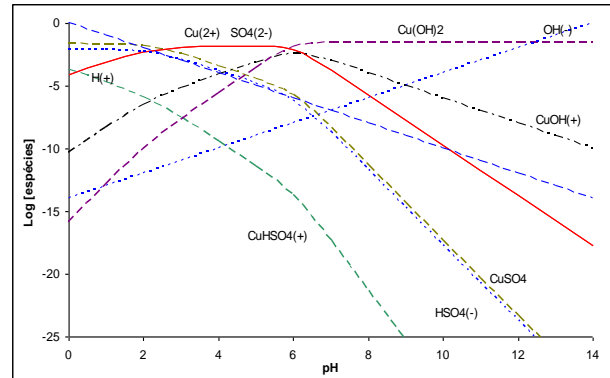


Figura 4. Especificação química do  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

A elaboração da modelagem do sistema aquoso antes do contato teve como objetivo compreender disposição de cada espécie química ao longo de uma determinada faixa de pH de trabalho. Para cada solução de um único metal, foi feita a modelagem relativa à abundância iônica no meio aquoso em função do pH. O número de solutos na fase aquosa antes da extração tem um total de dez ( $\text{M}^{2+}$ ,  $\text{MSO}_4$ ,  $\text{MHSO}_4^+$ ,  $\text{M(OH)}^+$ ,  $\text{M(OH)}_2$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ), sendo M o metal divalente proveniente da dissociação do sulfato metálico no meio aquoso. Dez equações independentes são necessárias para resolver as dez variáveis desconhecidas (incógnitas).

Primeiramente, a atividade de água ( $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ) é considerada igual a 1, como uma aproximação. Logo após, a atividade de hidrogênio ( $a_{\text{H}^+}$ ) foi obtida a partir do valor de pH da solução, utilizando um pHmetro. As atividades dos oito solutos restantes são calculadas pela solução das equações de seis equilíbrios químicos, um balanço de massa e um balanço de carga, para cada metal divalente. O sistema de equações, para a determinação dos valores dos coeficientes de atividade e concentração de todos os solutos no sistema aquoso, foi criado no *Excel* e resolvido pelo método de Newton-Raphson, usando o aplicativo *solver*. Um total de 8 variáveis e 8 equações forma o sistema para cada solução aquosa do metal estudado. As especiações iônicas nesses trabalhos acima citados corroboram com a especiação gerada a partir do modelo desenvolvido no *Excel*, que são apresentados nas Figuras 5 a 8, o que confirmam a eficiência do modelo termodinâmico para as soluções.

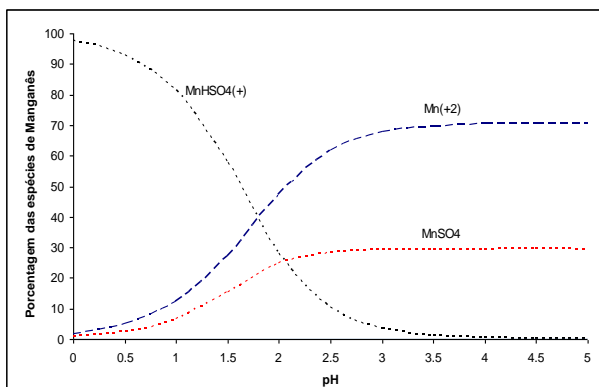


Figura 5. Percentagem das espécies de Mn versus pH.

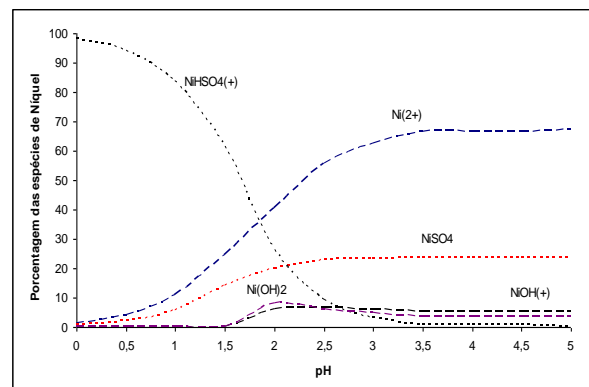


Figura 6. Percentagem das espécies de Ni versus pH.

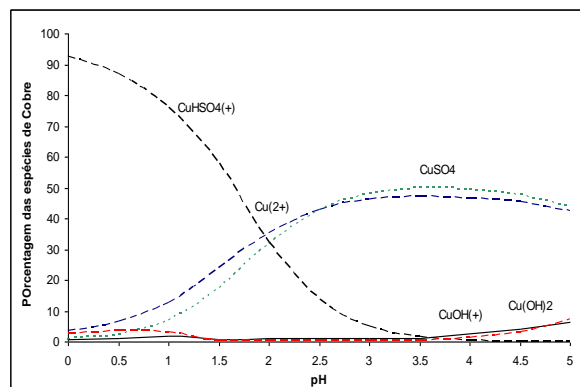
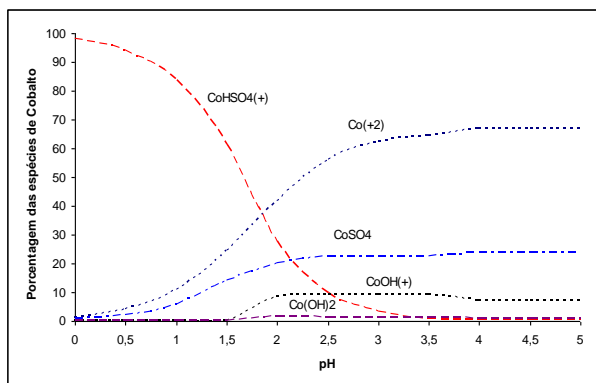


Figura 7. Percentagem das espécies de Co versus pH.

Figura 8. Percentagem das espécies de Cu versus pH.

#### 4.2. Determinação das espécies metálicas extraídas e suas constantes de equilíbrio

Cada conjunto de dados que foi tratado estatisticamente com a utilização do software Statistica®, por meio de uma regressão não-linear, utilizando o modelo Quasi-Newton, tendo com função a Equação 2 e, por meio dela foi possível determinar duas incógnitas, os valores de  $x$  e  $K_{eq}$ . Com a utilização dos dados experimentais, foi possível determinar os valores do coeficiente de partição ( $D$ ), o pH, as concentrações de D2EHPA ( $H_2A_2$ ) e M-D2EHPA ( $MH_{2x}A_{2+2x}$ ), restando apenas  $x$  e  $\log K_{eq}$ . Os valores das incógnitas são apresentados na Tabela 1 e na Tabela 2 são apresentados os valores das energias livres de Gibbs para os compostos metálicos formados.

$$\log D - 2pH = (1 + x) \log \{ [H_2A_2]_{inicial} - 2(1 + x)[MH_{2x}A_{2+2x}] \} + \log K_{eq} \quad (2)$$

Tabela 1. Valores determinados pelo método Quasi-Newton de estimativa não-linear e raio iônico.

Parâmetro	Mn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
Raio iônico (10 <sup>-10</sup> m)	0,80	0,81	0,81	0,69
Coefficiente estequiométrico (x)	0,1016	0,1233	0,1234	1,214
Constante de equilíbrio (K <sub>eq</sub> )	5,18x10 <sup>-4</sup>	2,40x10 <sup>-5</sup>	2,10x10 <sup>-5</sup>	2,52x10 <sup>-1</sup>
Coefficiente de determinação (R <sup>2</sup> )	0,9346	0,9105	0,9460	0,9895

Segundo Ritcey e Ashbrook (1979), algumas considerações devem ser levadas em conta na extração por solvente, quando se utiliza um extratante organofosforado. Para metais com a mesma carga, a extração é inversamente proporcional ao raio iônico, apresentado na Tabela 1, isto é, quanto menor o íon, mais efetiva será a extração. As reações de extração dos metais divalentes com D2EHPA são apresentadas abaixo:

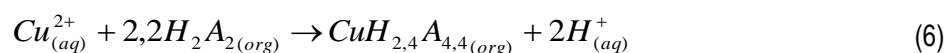
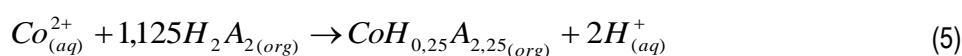
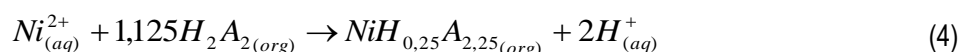
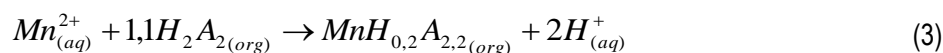


Tabela 2. Valores de constante de equilíbrio, energia livre de Gibbs padrão dos íons metálicos e dos compostos formados entre o metal e o D2EHPA.

M-D2EHPA	MnH <sub>0,2</sub> A <sub>2,2</sub>	NiH <sub>0,25</sub> A <sub>2,25</sub>	CoH <sub>0,25</sub> A <sub>2,25</sub>	CuH <sub>2,4</sub> A <sub>4,4</sub>
$\Delta G_f^0$ M2+ (KJ/mol)	-229,976	-45,687	-55,665	+65,040
$\Delta G_f^0$ M-D2EHPA (KJ/mol)	-2551,111	-2426,764	-2437,073	-4543,139

#### 4.3. Modelo termodinâmico da lixívia sintética após o contato com extratante D2EHPA

No modelo da lixívia sintética utilizando o extratante D2EHPA, trinta e uma espécies químicas foram consideradas presentes no meio (Mn<sup>2+</sup>, MnSO<sub>4</sub>, MnHSO<sub>4</sub><sup>+</sup>, MnOH<sup>+</sup>, Mn(OH)<sub>2</sub>, Ni<sup>2+</sup>, NiSO<sub>4</sub>, NiHSO<sub>4</sub><sup>+</sup>, NiOH<sup>+</sup>, Ni(OH)<sub>2</sub>, Co<sup>2+</sup>, CoSO<sub>4</sub>, CoHSO<sub>4</sub><sup>+</sup>, CoOH<sup>+</sup>, Co(OH)<sub>2</sub>, Cu<sup>2+</sup>, CuSO<sub>4</sub>, CuHSO<sub>4</sub><sup>+</sup>, CuOH<sup>+</sup>, Cu(OH)<sub>2</sub>, H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>A<sub>2</sub>, MnH<sub>0,2</sub>A<sub>2,2</sub>, NiH<sub>0,25</sub>A<sub>2,25</sub>, CoH<sub>0,25</sub>A<sub>2,25</sub>, CuH<sub>2,4</sub>A<sub>4,4</sub> e solvente). Com a formação dos compostos metálicos, a partir desse ponto, ocorre a inclusão das equações de formação das espécies no modelo termodinâmico (Mn-D2EHPA, Ni-D2EHPA, Co-D2EHPA e Cu-D2EHPA) assim como os valores das constantes de equilíbrio das espécies determinados anteriormente.

Foi observado um acúmulo dos pontos no gráfico de pH com os valores de 2,5 e 3, pois esses valores foram os estipulados no planejamento de experimentos e após a modelagem, foi observado que o modelo seguiu os valores experimentais. Cabe ressaltar que nos 4 gráficos gerados pelo modelo matemático, os valores de R<sup>2</sup> apresentaram seus valores estão próximos a 1.

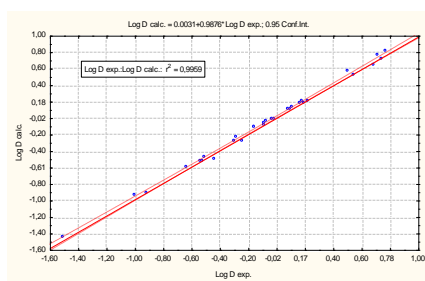


Figura 9. Probabilidade normal dos resíduos dos valores de Log D Mn na solução sintética.

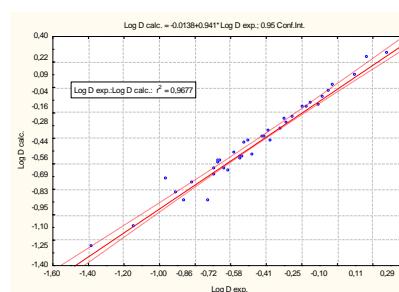


Figura 10. Probabilidade normal dos resíduos dos valores de Log D Ni na solução sintética.

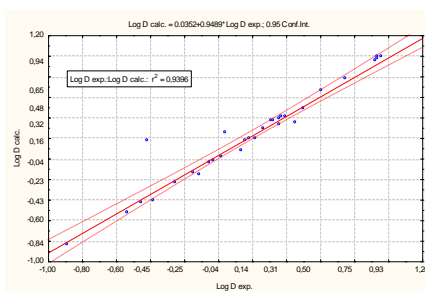


Figura 11. Probabilidade normal dos resíduos dos valores de Log D Cu na solução sintética.

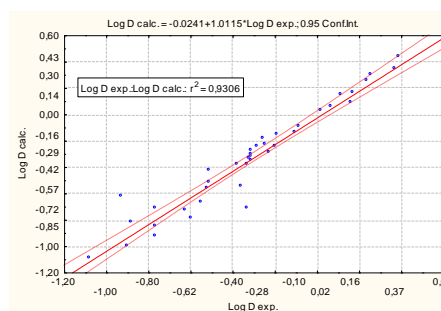


Figura 12. Probabilidade normal dos resíduos dos valores de Log D Co na solução sintética.

Nas Figura 13 e 14 são apresentados o gráfico de extração experimentais e o gráfico gerados por meio modelo termodinâmico matemático elaborado para o estudo do equilíbrio dos solutos presentes na lixívia sintética. Esse fato este que valida o modelo elaborado com base nas equações de equilíbrio, balanços de massas e cargas.

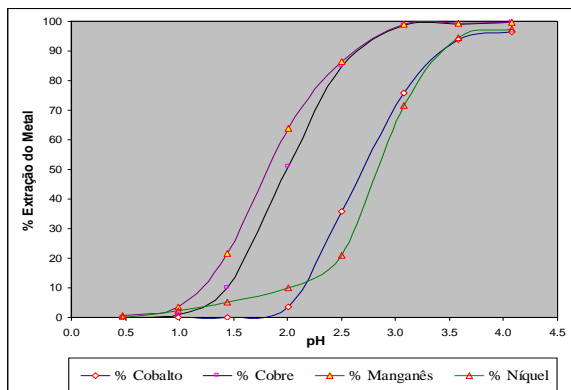


Figura 13. Isotermas de extração dos metais com D2EHPA (dados experimentais).

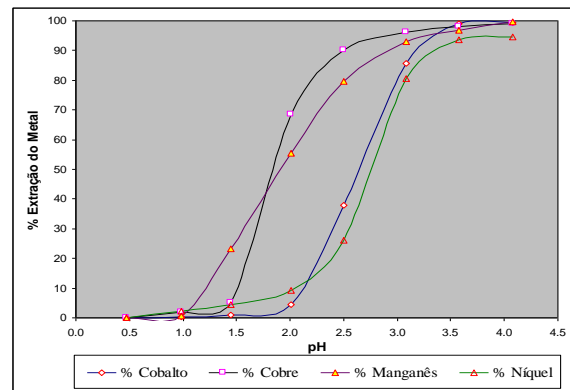


Figura 14. Isotermas de extração dos metais com D2EHPA (modelo termodinâmico).

## 5. Conclusão

Essa metodologia, se aplicada antecipadamente aos processos hidrometalúrgicos, pode se tornar um avanço no que diz respeito a SX de metais em soluções aquosas, pois gera condições ótimas de extração dos metais, diminuir gastos com reagentes, tendo um ganho de tempo nas operações, além de obter um maior percentual de extração, pois na comparação das isotermas de extração dos metais divalentes, é possível constatar que o modelo teve validade, quando comparado aos valores das porcentagens de extração determinados por técnicas experimentais, sendo possível a prever o comportamento do licor antes dos testes de extração por solvente.

## 6. Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pela concessão da bolsa PCI; ao CETEM pela infraestrutura; Dra. Marisa Nascimento pelo auxílio técnico-científico e aos colegas de trabalho, que de alguma forma, contribuíram com este trabalho.

## 7. Referências Bibliográficas

- BISWAS, R.K.; BEGUM, D.A. Kinetics of extraction and stripping of Ti(IV) in HCl-D2EHPA-kerosene system using the single drop technique. **Hydrometallurgy**, v. 55, p. 57–77, 2000.
- BUTLER, J.N.; COGLEY, D.R. **Ionic Equilibrium – Solubility and pH calculations**. John Wiley & Sons, New York, USA. p 485–582, 1998.
- LEE, M.S.; AHN, J.G.; SON, S.H., Modeling of solvent extraction of zinc from sulphate solutions with D2EHPA. **Materials Transactions**, v. 42, p. 2248–2552, 2001.
- RITCEY, G.M.; ASHBROOK, A.W. **Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy**. Elsevier Scientific Publishing Company, v. I e II, Netherlands, 1979.