

# **MODELAGEM QUÍMICA DA EXTRAÇÃO POR SOLVENTES MULTICOMPONENTE DE ELEMENTOS DE TERRAS-RARAS LEVES**

## **CHEMICAL MODELING OF MULTICOMPONENT SOLVENT EXTRACTION OF LIGHT RARE EARTHS ELEMENTS**

**Luciana Amaral Seruff**

Bolsista PCI, Engenheira Química

**Ysrael Marrero Vera**

Supervisor, Eng. Químico, D. Sc.

### **Resumo**

O presente trabalho consiste na segunda etapa de um estudo já em andamento no CETEM que tem meta o domínio da modelagem química como ferramenta de engenharia do processo de extração por solvente dos elementos de terras-raras. A primeira etapa do estudo forneceu dados de extração necessários para as próximas etapas e mostrou que a equação de Samson apresentou resultados satisfatórios para a modelagem da extração individual de La, Pr e Nd pelo extratante P507. A etapa atual teve como objetivo a modelagem do processo de extração multicomponente das três ETRs, tanto em batelada como em regime contínuo, também utilizando o extratante P507. Para isso, desenvolveu-se um algoritmo matemático para a extração em batelada e outro algoritmo para a extração em regime contínuo. Os dados obtidos pelos dois algoritmos foram comparados aos dados experimentais. O modelo se mostrou adequado para a extração em batelada e promissor para a extração em regime contínuo.

Palavras chave: elementos terras-raras; extração por solventes; modelagem matemática; equação de Samson.

### **Abstract**

The present work consists in the second step of a study already underway in CETEM that aims to domain of chemical modeling as an engineering tool for the solvent extraction process of rare earth elements. The first step of the study provided the extraction data required for the next steps and showed that the Samson equation presented satisfactory results for the modeling of the individual extraction of La, Pr and Nd by the P507 extractant. The present step had the objective of modeling the multicomponent extraction process of the three REEs, both in batch and continuous mode, also using the extractant P507. For this, a mathematical algorithm was developed for batch extraction and another algorithm for continuous extraction. The data obtained by the two algorithms were compared to the experimental data. The model was considered suitable for batch extraction and promising for continuous extraction.

Key words: rare earth elements; solvent extraction, mathematical modeling, Samson equation.

## 1. Introdução

A idealização de um modelo matemático de um sistema é de fundamental importância na análise de processos químicos, que são obtidos por meio da aplicação das leis de conservação de massa, energia e momento, resultando num conjunto de equações matemáticas que o descrevem. Os tipos de equações sejam elas algébricas, diferenciais, parciais, dentre outras, dependerão do sistema que está sendo investigado e do grau de detalhamento que se considera na modelagem.

A modelagem de processos é ferramenta útil por fornecer o conhecimento necessário para o desenvolvimento de um modelo capaz de prever o comportamento de equilíbrio em diversas condições. A modelagem tem como principais objetivos: apresentação e análise de processos como uma ferramenta útil e poderosa na solução de problemas de otimização de processos e no entendimento profundo do processo em análise; desenvolvimento de modelos matemáticos de processos e análise de sistemas por meio de simulação computacional (Ryu et al., 2013).

Recentemente, desenvolvemos, no CETEM, modelos matemáticos do processo de extração por solventes individual dos ETRs La, Pr e Nd com o extratante P507. Os coeficientes estequiométricos, assim como as constantes de equilíbrio da extração de cada ETR foram determinados neste estudo. A partir destes dados, deu-se início à modelagem da extração por solventes multicomponente dos três ETRs, no qual ocorre a separação de Lantânio do didímio (Praseodímio e Neodímio) (Seruff e Vera 2016). Nesta etapa, foram propostos dois modelos matemáticos, um para a extração por solventes em batelada e o outro para o regime contínuo em contracorrente, os quais foram validados a partir da comparação com resultados experimentais.

## 2. Objetivos

Desenvolver um modelo matemático a partir do qual seja possível determinar as concentrações das espécies químicas em equilíbrio do processo de extração por solventes da solução contendo os três elementos de terras-raras leves (La, Pr e Nd) em batelada e em regime contínuo, usando como extratante o 2-etil hexil fosfônico éster mono-2-etilhexil (P507).

## 3. Material e Métodos

Os ensaios experimentais foram divididos em duas etapas. Na primeira etapa, foram realizados ensaios de extração em batelada e na segunda etapa foram realizados ensaios de extração em regime contínuo. Em ambos os testes de extração, foram variadas as condições de concentração inicial de extratante e de concentração dos ETRs e pH iniciais da solução aquosa.

Uma solução mãe sintética composta por La, Pr e Nd foi preparada contendo 20 g/L de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 5 g/L de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  e 15 g/L de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . A partir desta solução mãe foram preparadas mais duas soluções, uma 2 vezes diluída e a outra 3 vezes diluída em relação à solução mãe. A acidez de cada alimentação foi ajustada um pouco antes de cada teste pela adição de HCl, com o auxílio de um pHmetro, para pHs de trabalho iguais a 1,5, 2,5 e 3,5.

O extratante orgânico foi preparado pela diluição do extratante P507 em isoparafina 17/21 e foram diluídos até as concentrações de 5%, 20% e 35% v/v.

Nos ensaios experimentais de extração em batelada, cada variável inicial (concentração de ETR e pH da alimentação e concentração do extratante) foi combinada uma a uma, totalizando 27 testes de extração. Nos ensaios experimentais de extração em regime contínuo, operou-se com três condições iniciais diferentes: no primeiro teste alimentação aquosa não foi diluída, pH 3,5 e P507 35% v/v, o segundo teste a alimentação aquosa duas vezes diluída, pH 2,5 e P507 20% v/v e o terceiro teste com alimentação aquosa três vezes diluída, pH 1,5 e P 507 5% v/v.

Em cada extração em batelada, a fase aquosa e a orgânica foram contatadas em recipientes tampados que foram levados a uma mesa agitadora a 300 rpm, para promover a transferência de massa entre as fases. Ao final da agitação, as fases foram separadas por decantação e o refinado recolhido.

Na extração em regime contínuo, operou-se com as correntes aquosa e orgânica em contracorrente no circuito de extração por solvente. Esse circuito é dotado de dez células de extração do tipo misturador-decantador. O circuito de extração foi operado em três dias diferentes e em cada dia, trabalhou-se com uma condição diferente de teste. Uma alíquota da fase aquosa de cada célula foi recolhida em três horários diferentes do dia, para que pudesse ser verificado se o processo chegou ao estado estacionário.

Em todos os testes, tanto em batelada quanto no regime contínuo, trabalhou-se com uma razão de orgânico para aquoso de 1/1. Os refinados gerados em cada extração em batelada, assim como a fase aquosa dos estágios de cada circuito de extração por solventes em regime contínuo foram filtrados e analisados. As concentrações de Pr e Nd foram determinadas a partir de espectrofotometria no UV-VIS e a concentração total de ETRs a partir da titulação complexométrica com EDTA, usando xilenol laranja como indicador (Skoog, Holler e Nieman 1998). A concentração de La foi calculada a partir da diferença entre a concentração total dos ETRs e a concentração de Pr + Nd. A concentração de cloreto foi determinada a partir da titulação potenciométrica com uma solução de  $\text{AgNO}_3$  como titulante (Harris 2008).

Após os procedimentos experimentais e os cálculos matemáticos, a validação de cada modelo (batelada e contínuo) foi realizada a partir da comparação dos valores das concentrações de La, Pr e Nd obtidos experimentalmente com os valores obtidos pelo modelo matemático.

O modelo proposto para o cálculo das concentrações de cada espécie química ao final de uma extração em batelada inclui:

- 1) As expressões das constantes de equilíbrio das reações de complexação entre  $\text{M}^{3+}$  e  $\text{Cl}^-$ ;
- 2) As expressões das constantes de equilíbrio das reações de extração;
- 3) Os balanços de massa das três terras-raras, do extratante e do cloro;
- 4) O balanço de carga na fase aquosa;
- 5) A equação de Samson para o cálculo dos coeficientes de atividade das espécies iônicas em solução (Samson et al. 1999).

As constantes de equilíbrio das reações de complexação entre  $M^{3+}$  e  $Cl^-$  foram obtidas pelo *software* HSC Chemistry. Os valores das constantes de equilíbrio e os coeficientes estequiométricos das reações de extração com o P507 já foram determinadas em um estudo anterior (Seruff e Vera 2016).

As equações 1, 2, 3, 4 e 5 listadas acima foram utilizadas para a construção de um algoritmo matemático a partir do qual se calcula as concentrações das espécies em equilíbrio no sistema químico estudado por meio de cálculo numérico. Para este cálculo, deve-se fornecer como entrada a razão O/A e as concentrações iniciais de La, Pr, Nd, Cloro e  $H_2R_2$  (extratante P507) conforme as condições iniciais nas quais a extração será realizada. Os valores de todas as constantes de equilíbrio e de todos os coeficientes estequiométricos são conhecidos. As concentrações de  $La^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Cl^-$ ,  $H^+$  e  $H_2R_2$  no equilíbrio e os coeficientes de atividade de todas as espécies iônicas devem ser inicialmente estimados. O procedimento de cálculo desse algoritmo é mostrado na Figura 1 e foi executado pelo *software* MathCad.

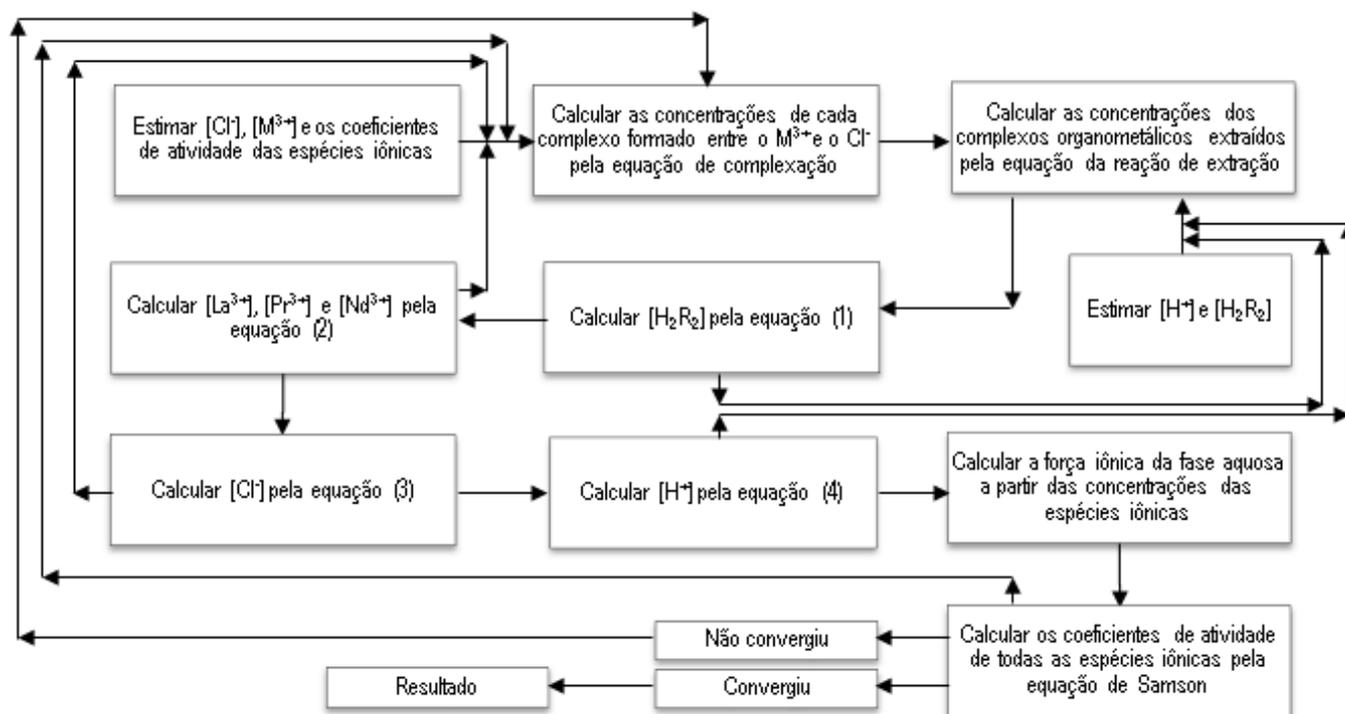


Figura 1. Algoritmo do modelo para o cálculo das concentrações no equilíbrio do processo de extração por solventes dos elementos terras-raras em batelada.

O algoritmo para o cálculo das concentrações de equilíbrio do processo de extração em regime contínuo é semelhante ao algoritmo para a extração em batelada. A diferença entre os dois modelos é que, como para o regime contínuo, há um sistema em equilíbrio em cada estágio de extração, todas as equações usadas no algoritmo em batelada deverão ser utilizadas para cada estágio. A Figura 2 representa um circuito de extração por solventes em regime contínuo, com  $m$  estágios e com os fluxos de aquoso e orgânico em contracorrente.

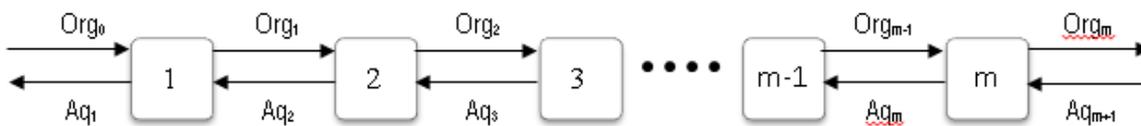


Figura 2. Circuito de extração por solventes em regime contínuo com fluxos em contracorrente.

No circuito apresentado na Figura 2,  $Org_0$  corresponde à alimentação da fase orgânica, e, portanto, é composta apenas do dímero  $H_2R_2$  diluído em isoparafina, a uma concentração conhecida. Ao longo da extração, o fluxo orgânico vai sendo carregado pelos complexos organometálicos que estão sendo formados em cada estágio.

Para o cálculo numérico das concentrações das espécies em equilíbrio em cada estágio do circuito de extração por solventes, deve-se fornecer como entrada as concentrações iniciais de La, Pr, Nd, Cl e  $H_2R_2$  e a razão O/A, conforme as condições nas quais a extração será realizada. As concentrações de  $La^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ , Cl,  $H^+$  e  $H_2A_2$  no equilíbrio e os coeficientes de atividade de todas as espécies iônicas em cada estágio devem ser inicialmente estimados. O procedimento de cálculo desse algoritmo segue o que foi mostrado na Figura 1, com as devidas equações dos balanços de massa e carga correspondentes ao processo em regime contínuo.

#### 4. Resultados e Discussão

Para comparação dos dados experimentais e modelados do processo em batelada, o fator de separação  $D$  ( $[ETR_{org}]/[ETR_{aq}]$ ) de cada elemento foi calculado para cada ensaio. Em seguida, foram construídos gráficos  $D_{exp}$  x  $D_{mod}$ , como mostra a Figura 3. A estes pontos, ajustou-se uma reta com coeficiente linear igual a zero. Quanto mais próximo à unidade for o coeficiente angular desta reta, maior a concordância entre os dados experimentais e modelados. Como se pode observar na Figura 3, os três elementos foram representados satisfatoriamente pelo modelo matemático proposto. O elevado valor de  $R^2$  em cada gráfico indica que o modelo se comporta de forma consistente em o todo o intervalo de condições experimentais testadas.

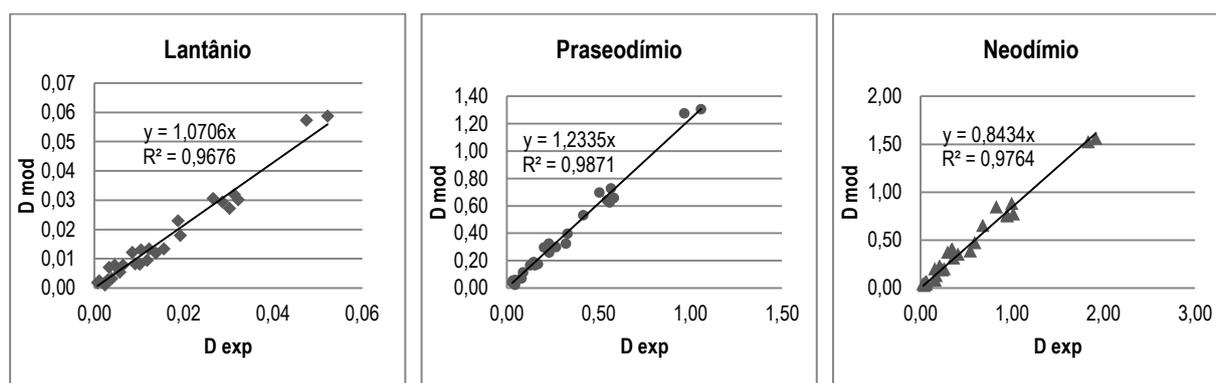


Figura 3. Comparação entre dados experimentais e modelados da extração por solvente em batelada.

Para o regime contínuo, a análise dos resultados dos três horários para cada ensaio mostrou que os três circuitos chegaram ao estágio estacionário já no segundo horário de coleta das amostras. Dessa forma, foram utilizados os dados do terceiro horário para construção de gráficos de extração (%) x célula para cada elemento.

Como se pode observar nas Figuras 4, 5 e 6, o elemento melhor modelado foi o lantânio. No entanto, se observa que os resultados experimentais não apresentaram uma tendência bem definida o que pode ser devido à imprecisão da análise quantitativa deste elemento, que é quantificado de forma indireta. O ensaio em que houve melhor concordância entre o resultado experimental e o modelado foi com a alimentação 2 vezes diluída e P507 20% (v/v). No ensaio com a alimentação sem diluir e P507 35% (v/v) os valores de extração experimentais foram menores que os modelados. Isto pode ser devido a que por estar a solução orgânica mais concentrada e viscosa a transferência de massa entre as fases tenha sido mais lenta e ao mesmo tempo o sistema mecânico para a mistura das fases não tenha garantido uma boa mistura as fases e conseqüentemente não foi alcançado o estado de equilíbrio em cada célula de extração. No ensaio com a alimentação 3 vezes diluída e P507 5%(v/v) os valores de extração experimentais foram maiores que os modelados. A possível causa desta disparidade pode ser o fato de que no modelo consideramos que o extratante está na forma de dímero sendo que ele esteja como monômero o que pode ocorrer em concentrações baixas de P507 (Zhang e Zhao 2016). Futuros trabalhos serão realizados para aprimorar o modelo matemático proposto.

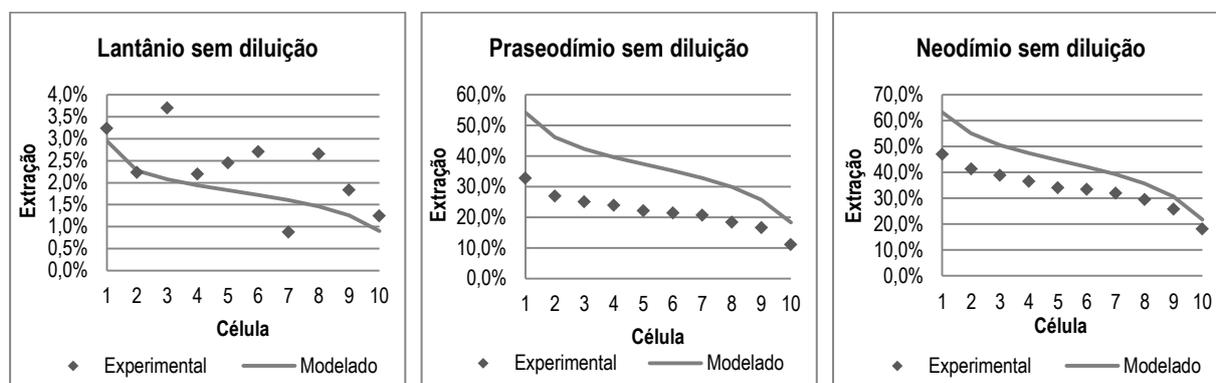


Figura 4. Comparação entre dados experimentais e modelados da extração por solvente em regime contínuo operando com alimentação aquosa sem diluição, pH 3,5 e concentração de P507 igual a 35% v/v.

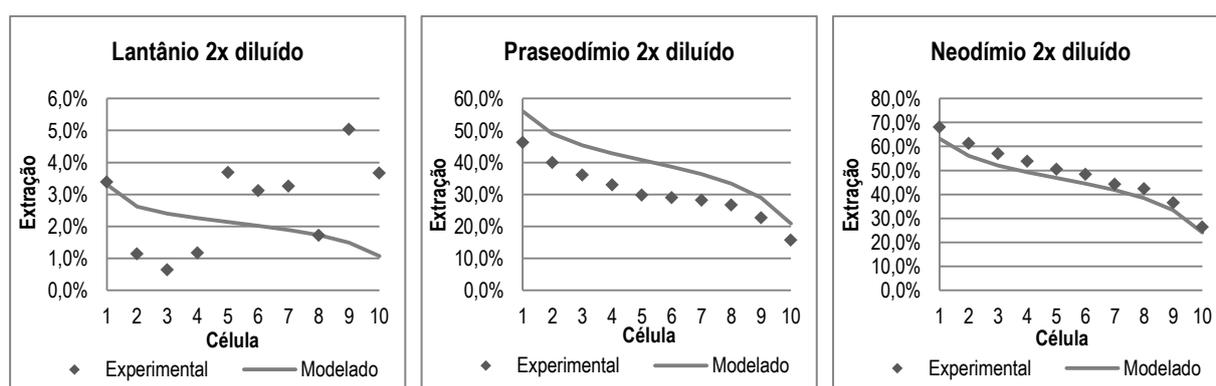


Figura 5. Comparação entre dados experimentais e modelados da extração por solvente em regime contínuo operando com alimentação aquosa diluída 2 vezes, pH 2,5 e concentração de P507 igual a 20% v/v.

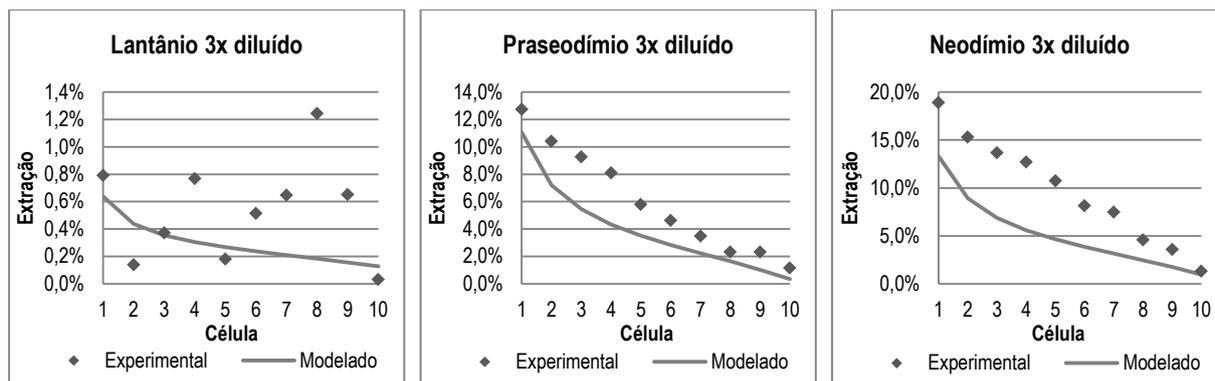


Figura 6. Comparação entre dados experimentais e modelados da extração por solvente em regime contínuo operando com alimentação aquosa diluída 3 vezes, pH 1,5 e concentração de P507 igual a 5% v/v.

## 5. Conclusão

Os algoritmos matemáticos para descrever os processos de extração por solvente multicomponente de La, Pr e Nd pelo extratante P507, em batelada e em regime contínuo, foram desenvolvidos com sucesso. Avaliou-se que, para a extração em batelada multicomponente, o modelo descreveu satisfatoriamente os dados experimentais. Para a extração em regime contínuo, o modelo se mostrou satisfatório nas condições de operação intermediárias. Futuramente, realizaremos aprimoramentos ao modelo para melhorar os resultados nos pontos de trabalho mais extremos.

## 6. Agradecimentos

Agradeço ao meu supervisor Ysrael M. Vera por compartilhar comigo seu conhecimento, aos técnicos de laboratório da COPMA pelo suporte, à COAM por permitir o uso do espectrofotômetro UV-VIS e ao CETEM pela infraestrutura.

## 7. Referências Bibliográficas

- Harris D C, *Análise Química Quantitativa*. 7a. ed. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora; 2008.
- RYU, K. H; LEE, C.; LEE, G. G.; JO, S.; SU WHAN SUNG. Modeling and simulation of solvent extraction processes for purifying rare earth metals with PC88A. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 30(10), p. 1946–1953, 2013.
- SERUFF, L. A., VERA, Y. M. Modelagem termodinâmica da extração por solventes dos elementos de terras-raras leves. In: JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO INTERNA DO CETEM, 5. Rio de Janeiro. Anais. CETEM/MCTIC, 2016.
- Skoog D A, Holler F J, Nieman T A. *Principles of Instrumental Analysis*, 5th ed., Saunders College Publishing: Philadelphia; 1998.
- SAMSON, E.; LEMAIRE, G.; MARCHAND, J.; BEAUDOIN, J.J. Modeling chemical activity effects in strong ionic solutions. **Computational Materials Science** v. 15, p. 285–294, 1999.
- ZHANG, J; ZHAO, B. E SCHREINER, B. **Separation hydrometallurgy of rare earth elements**, Switzerland: Springer, 2016. 259p.