

Série Tecnologia Mineral

**Modelagem do processo de
extração por solvente de
elementos terras-raras com
extratantes organofosforados**

Luciana Amaral Seruff

Ysrael Marrero Vera

SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

Modelagem do processo de extração por solvente de elementos terras-raras com extratantes organofosforados

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Michel Miguel Elias Temer Lulia

Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES

Gilberto Kassab

Ministro de Estado da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações

Elton Santa Fé Zacarias

Secretário-Executivo

Gustavo Zarif Frayha

Diretor de Gestão das Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais

Isabela Sbampato Batista de Paula

Coordenadora-Geral das Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Fernando Antonio Freitas Lins

Diretor

Durval Costa Reis

Coordenador de Administração - COADM

Robson de Araújo D'Ávila

Coordenador de Planejamento, Gestão e Inovação - COPGI

Claudio Luiz Schneider

Coordenador de Processamento e Tecnologias Minerais - COPTM

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Coordenadora de Processos Metalúrgicos e Ambientais - COPMA

Francisco Wilson Hollanda Vidal

Coordenador do Núcleo Regional do Espírito Santo - CONES

José Antônio Pires de Mello

Coordenador de Análises Minerais - COAMI

SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

ISSN 0103-7382

ISBN 978-85-8261-099-2

STA - 101

Modelagem do processo de extração por solvente de elementos terras-raras com extratantes organofosforados

Luciana Amaral Seruff

Engenheira Química. Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) da COPPE

Ysrael Marrero Vera

Engenheiro Químico, D.Sc. em Metalurgia e Ciências dos Materiais. Pesquisador Associado do CETEM/MCTIC

CETEM/MCTIC

2018

SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

Marisa Bezerra de Mello Monte

Editora

Claudio Luiz Schneider

Subeditor

CONSELHO EDITORIAL

Arnaldo Alcover Neto (CETEM), Fernando A. Freitas Lins (CETEM), Regina Coeli C. Carrisso, (CETEM), Reiner Neumann (CETEM), Ronaldo Luiz C. dos Santos (CETEM), Achilles Junqueira B. Dutra (UFRJ), Antonio E. Clark Peres (UFMG), José Aury de Aquino (CDTN), José Farias de Oliveira (UFRJ), Lino R. de Freitas (CVRD), Luciano Tadeu da S. Ramos (CVRD), Mário Rui M. Leite (IGM-PORTUGAL) e Maurício L. Torem (PUC-RIO).

A Série Tecnologia Mineral publica trabalhos na área minerometalúrgica. Tem como objetivo principal difundir os resultados das investigações técnico-científicas decorrentes dos projetos desenvolvidos no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Valéria Cristina de Souza

Coordenação Editorial

Editoração Eletrônica

Ysrael Marrero Vera

Revisão

Ana Maria Silva Vieira de Sá

CRB7 3982

Catálogo na Fonte

Seruff, Luciana Amaral

Modelagem do processo de extração por solvente de elementos terras-raras com extratantes organofosforados / Luciana A. Seruff, Ysrael M. Vera. __Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2018.

49p.: il. (Série Tecnologia Mineral, 101)

1. Extração por solvente. 2. Modelagem matemática. 3. Elementos de terras-raras. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Vera, Ysrael Marrero. III. Título. IV. Série.

CDD – 660.28424

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	9
1 INTRODUÇÃO	11
2 FUNDAMENTOS	13
2.1 Extração por Solvente	13
2.2 Modelagem Matemática	14
2.3 Equilíbrio Químico dos Terras-Raras ETRs em Meio Aquoso	15
2.4 Equilíbrio Químico da Reação de Extração	16
2.5 Modelos Termodinâmicos para o Cálculo do Coeficiente de Atividade	29
2.6 Modelagem Matemática do Processo de Extração por Solvente	31
3 PROPOSTA DE UM MODELO MATEMÁTICO PARA A EXTRAÇÃO POR SOLVENTES DE TERRAS-RARAS	38
4 CONCLUSÃO	44
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

RESUMO

Os elementos terras – raras (ETRs) são conhecidos por terem numerosas aplicações na indústria de alta tecnologia como, por exemplo, sua utilização para a produção de energia elétrica a partir de fontes renováveis de energia (como a energia eólica e solar). As rotas metalúrgicas de obtenção dos ETRs incluem a extração por solvente como a técnica de separação e purificação mais utilizada a nível industrial. Um modelo matemático robusto da extração por solvente permite otimizar as variáveis do processo de maneira mais rápida, com menos esforço e de forma mais económica do que realizando ensaios experimentais. Os modelos matemáticos que descrevem a extração por solvente são classificados em modelos empíricos e teóricos. Os modelos empíricos se constituem de uma ou várias equações matemáticas que podem ser por exemplo, polinomiais ou exponenciais. Os coeficientes das variáveis da equação matemática se determinam partir do ajuste de dados experimentais às equações matemáticas que compõem o modelo. A principal vantagem do modelo empírico é a relativa facilidade com que os parâmetros do modelo podem ser obtidos, mas em contrapartida o modelo pode falhar quando for aplicado a condições experimentais diferentes das condições que foram empregadas para obter os coeficientes das variáveis das equações matemáticas do modelo. Os modelos teóricos que descrevem a extração por solvente de ETRs são baseados na resolução de um sistema de equações matemáticas que descrevem as reações químicas que ocorrem no sistema estudado tanto em fase aquosa como em fase orgânica. O maior desafio dos modelos teóricos é obter valores corretos das constantes de equilíbrio destas reações sendo necessário às vezes a sua determinação experimentalmente. Em contrapartida os modelos teóricos são mais robustos que os modelos empíricos. Nesta serie realizamos uma revisão bibliográfica sobre a modelagem matemática da extração por solvente de ETRs usando extratantes ácidos organofosforados. Nesta revisão foram

compilando os trabalhos mais importantes sobre o tema desenvolvidos recentemente. Igualmente, abordamos os aspectos mais relevantes da modelagem matemática teórica da extração por solvente dos ETRs e descrevemos o passo a passo do processo de modelagem matemática da extração por solvente de ETRs em batelada e em regime contínuo. Além disto, apresentamos alguns resultados da modelagem de ETRs leves La, Pr e Nd realizada no CETEM.

Palavras-chave

Extração por solvente, modelagem matemática, elementos terras-raras.

ABSTRACT

Rare earth elements (REEs) are known to have numerous applications in the high - tech industry such as their use for the production of electricity from renewable sources of energy (such as wind and solar). The metallurgical routes for obtaining REEs has solvent extraction as the most widely used separation and purification technique at the industrial level. A robust thermodynamic model of solvent extraction enables the process variables to be optimized faster, with less effort and less costly than experimental trials. The thermodynamic models that describe solvent extraction are classified in empirical and theoretical models. Empirical models consist of one or more equations that can be, for example, polynomial or exponential. The coefficients of the variables of the equation are determined from the adjustment of experimental data to the results of the equations. The main advantage of the empirical model is the relative ease with which the model parameters can be obtained, but in contrast the model can fail when applied to experimental conditions different from the conditions that were used to obtain the coefficients of the variables of the equation of the model. The theoretical models that describe the solvent extraction of REEs are based on the solution of a system of equations that describe the chemical reactions that occur in the studied system, in both the aqueous the organic phases. The major challenge of the theoretical models is to obtain the correct values of the equilibrium constants. Sometimes it is necessary to determine them experimentally. In contrast, theoretical models are more robust than empirical models. In this series we perform a literature review on the thermodynamic modeling of solvent extraction of REEs using organophosphorus acids extractants. In this review the most important papers on the theme have been compiled, including papers that have been published recently. The most relevant aspects of the theoretical modeling of solvent extraction of REEs are discussed and a step-by-

step description of the process of modeling batch and continuous solvent extraction of REEs is presented. Likewise, some results of the modeling of light REEs (La, Pr and Nd) performed at CETEM are presented.

Keywords

Solvent extraction, thermodynamic modeling, rare earth elements (REEs).

1 | INTRODUÇÃO

Os elementos terras-raras (ETRs) são os 15 elementos da série do lantanídeos da tabela periódica, além do escândio e do ítrio. Esses elementos ficaram conhecidos por essa denominação porque foram isolados pela primeira vez na forma de óxidos, que possuem aparência terrosa e, na época, acreditava-se que eram elementos escassos na natureza. Hoje, sabe-se que as terras-raras não são tão raras e, em conjunto, estão presentes na crosta terrestre em quantidade maior que o cobre, o cobalto e o chumbo, por exemplo (ABRAO, 1994).

As terras-raras ocorrem na natureza em minerais, dentre os quais, os mais utilizados industrialmente para obtenção destes elementos são a monazita, a bastnasita e a xenotima.

Elementos terras-raras têm sido usados largamente como um material importante em várias aplicações na indústria de alta tecnologia tais como turbinas de geração de energia eólica, motores elétricos, displays, aplicações na energia nuclear, laser e super condutores (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2005).

A pureza dos elementos de terras-raras deve ser maior que 99% para se utilizar de suas importantes propriedades. Entretanto, a separação e purificação desses elementos é muito difícil devido às suas propriedades químicas similares (RITCEY e ASHBROOK, 1979).

O Brasil possui grandes reservas de terras-raras, as quais pode-se citar os depósitos de Araxá (MG), Catalão (GO) e Minaçu (GO) (SUMARIO MINERAL 2015). Segundo o secretário de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC), Alvaro Prata, “há 100 anos, o Brasil era um dos maiores produtores de terras-raras, mas, em função de a China possuir as maiores reservas e se tornar um grande produtor, os outros países negligenciaram esse aspecto estratégico”. Atualmente, a China é a maior produtora mundial e domina o mercado desses insumos, controlando o preço e a

exportação para o mundo todo. Dessa forma, é economicamente necessário para o Brasil, o domínio de técnicas de obtenção e purificação desses elementos, para diminuir ou mesmo acabar com sua dependência da importação chinesa. Além disso, a China vem aumentando o consumo de terras-raras, combatendo à mineração ilegal destes elementos no seu território e sendo mais exigente no controle da poluição advinda da produção de ETRs. Tudo isto contribui para que as exposições chinesas parem de aumentar e cheguem a um patamar que não garantisse as demandas de terras-raras no futuro. Neste contexto o Brasil, por deter uma das maiores reservas destes elementos, pode vir a se tornar um produtor e exportador importante destes elementos.

A modelagem é o campo da matemática que busca descrever, por meio de equações, o comportamento de um determinado fenômeno ou processo. A modelagem pode ser aplicada a qualquer área de conhecimento, como química, biologia ou geografia. Ela permite traçar um perfil da relação entre duas grandezas, como por exemplo, número de indivíduos por unidade de tempo ou temperatura por unidade de comprimento.

A modelagem matemática do processo de extração por solvente de metais pode ser usada com o objetivo de simular e otimizar processos de separação e purificação de metais. Um modelo matemático robusto permite otimizar as variáveis do processo de maneira mais rápida, com menos esforço e de forma mais econômica do que realizando ensaios experimentais.

Nesta serie realizamos uma revisão bibliográfica sobre a modelagem da extração por solvente de ETRs usando extratantes ácidos organofosforados. Igualmente, abordamos os aspectos mais relevantes da modelagem da extração por solvente dos ETRs. Além disto, apresentamos alguns resultados da modelagem dos ETRs La, Pr e Nd realizada no CETEM.

2 | FUNDAMENTOS

2.1 | Extração por Solvente

A extração por solvente (SX) ou extração líquido-líquido (ELL) é um processo usado para separar componentes de uma solução por meio da distribuição desses entre duas fases líquidas imiscíveis (PERRY, 1997).

Nesse processo, uma solução aquosa contendo 2 ou mais solutos solúveis entra em contato com um solvente orgânico, para que possa ocorrer a transferência de massa dos solutos entre as fases. Os solutos são separados devido ao diferente grau de solubilidade destes no solvente orgânico, sendo o soluto mais solúvel no solvente orgânico preferencialmente extraído.

A mistura inicial torna-se o refinado à medida que dela se extraem preferencialmente um dos solutos. A fase solvente transforma-se no extrato à medida que acolhe preferencialmente um dos solutos.

A extração por solvente é usada para remover componentes indesejáveis dos óleos lubrificantes e de outras frações do petróleo cru, para separar o nióbio do tântalo, para produzir ácido fosfórico concentrado, e em muitas outras aplicações. Emprega-se não só o equipamento em estágios, mas também equipamento de contato contínuo (FOUST et al., 1982).

A extração por solvente é largamente utilizada também no campo da hidrometalurgia, sendo que, nos processos hidrometalúrgicos, a fase aquosa é uma mistura de íons resultante do processo de lixiviação de um mineral e a fase orgânica é composta por um extratante diluído em um diluente orgânico. Nessa área, a técnica de extração é usada para separação ou purificação de elementos metálicos, como, cobalto, níquel, cobre, urânio e os elementos terras-raras.

2.2 | Modelagem Matemática

Existem diferentes abordagens no desenvolvimento de modelos matemáticos: a empírica e semi-empírica e a teórica ou rigorosa.

Os modelos empíricos relacionam equações matemáticas a variáveis experimentais, através do ajuste dos parâmetros de curvas aos dados experimentais, sem que haja significado físico direto entre eles. Esse tipo de modelo apresenta vantagens no que diz respeito à facilidade de desenvolvimento e aplicação. Porém, possui limitações e pode não corresponder adequadamente aos dados experimentais quando fora do intervalo no qual foi ajustado. São utilizados, por exemplo, para a elaboração de curvas de calibração em métodos de análise química quantitativa.

Já no modelo semi-empírico, utiliza-se equações teóricas desenvolvidas a partir de estudos de um determinado fenômeno ou processo, porém, ao menos um parâmetro desse modelo tem seu valor definido a partir do ajuste aos dados experimentais. Entre os modelos semi-empíricos, pode-se citar a Lei de Fourier para obtenção do perfil de temperatura ao longo do comprimento de um corpo, onde o parâmetro de ajuste da equação é o coeficiente de transferência de calor por convecção.

Já os modelos teóricos consistem em equações, cujos parâmetros não são obtidos pelo procedimento de ajuste de aos dados experimentais, devendo ser, portanto, obtidos previamente a partir de experimentos ou de dados da literatura. Dessa forma, esse modelo apresenta uma maior complexidade pois deve ser capaz de descrever um comportamento real de um determinado sistema de estudo a partir de equações gerais. Em contrapartida, apresenta uma faixa de validade maior que os outros dois tipos de modelos já citados.

A termodinâmica química é uma área de estudo que recorre frequentemente ao uso dos modelos matemáticos. Os modelos termodinâmicos são utilizados para descrever uma situação de equilíbrio de fases ou reacional. A termodinâmica química utiliza uma abordagem na qual se considera o sistema como sendo ideal e o desvio da idealidade é corrigido a partir da introdução de um termo conhecido como coeficiente de atividade. Existem modelos para o cálculo do coeficiente de atividade semi-empíricos e teóricos, que levam em conta a fração molar ou a concentração de equilíbrio químico das espécies envolvidas no processo em estudo.

2.3 | Equilíbrio Químico dos Terras-Raras ETRs em Meio Aquoso

O licor de terras-raras é uma solução ácida, geralmente em meio clorídrico, nítrico ou sulfúrico que contém o ETR (em seu estado trivalente) em equilíbrio químico com o íon Cl^- , NO_3^- ou SO_4^{2-} , podendo haver formação de diferentes espécies entre o ânion e o cátion metálico, como mostra a Tabela 1.

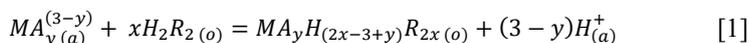
Tabela 1. Reações de formação das espécies de um ETR (M) em solução aquosa.

Reações	Constante de estabilidade
$M^{3+} + A^- = MA^{2+}$	K_{1A}
$M^{3+} + 2A^- = MA_2^+$	K_{2A}
$M^{3+} + 3A^- = MA_3$	K_{3A}
$M^{3+} + 4A^- = MA_4^-$	K_{4A}
$M^{3+} + OH^- = MOH^{2+}$	K_{1OH}
$M^{3+} + 2OH^- = M(OH)_2^+$	K_{2OH}
$M^{3+} + 3OH^- = M(OH)_3(s)$	K_{ps}

Para aplicar o modelo termodinâmico do cálculo do coeficiente de atividade na modelagem do equilíbrio químico do processo de extração por solvente, é importante conhecer quais espécies estão presentes na fase aquosa antes início do processo pois estas participarão da reação de extração. Dessa forma, torna-se necessária a especiação química do licor, pois a carga das espécies iônicas, bem como sua concentração, entram como variáveis no modelo termodinâmico.

2.4 | Equilíbrio Químico da Reação de Extração

A extração por solvente de um ETR ocorre quando o licor contendo o elemento é contatado com um extratante orgânico. Os extratantes ácidos, ou trocadores catiônicos, realizam a extração do ETR por um mecanismo de troca catiônica, onde o hidrogênio do extratante é trocado por uma espécie catiônica que contém o elemento metálico. A extração de uma espécie genérica de terra-rara pelo mecanismo de troca catiônica pode ser representada pela equação [1].



Na equação [1], x é o coeficiente estequiométrico da reação de extração, que pode ser obtido na literatura ou a partir de ensaios experimentais. M é o ETR em seu estado trivalente, A é o ânion, H_2R_2 é o dímero do extratante orgânico e os subscritos (o) e (a) denotam as fases orgânica e aquosa, respectivamente. Os extratantes organo fosforados quando solubilizados em diluentes formam dímeros e a extensão da reação de dimerização depende do tipo de diluente e da concentração do extratante na fase orgânica (RITCEY e ASHBROOK, 1979). A expressão da constante de equilíbrio da reação (1) (K_{ex}) é apresentada na equação [2].

$$K_{ex} = \frac{a_{MA_y H_{(2x-3+y)R_{2x}}} a_{H^+}^{(3-y)}}{a_{MA_y}^{(3-y)} a_{H_2 R_2}^x} \quad [2]$$

Na equação [2] a_i é atividade de cada espécie iônica i na solução aquosa. Sabendo-se que a atividade de uma espécie i é expressa como o produto da concentração de i pelo coeficiente de atividade de i , a equação [2] se transforma na equação [3].

$$K_{ex} = \frac{[MA_y H_{(2x-3+y)R_{2x}}][H^+]^{(3-y)}}{[MA_y]^{(3-y)}[H_2 R_2]^x} \times \frac{\gamma_{MA_y H_{(2x-3+y)R_{2x}}} \gamma_{H^+}^{(3-y)}}{\gamma_{MA_y}^{(3-y)} \gamma_{H_2 R_2}^x} \quad [3]$$

Na equação [3], γ_i é o coeficiente de atividade da espécie iônica i . Para soluções diluídas (baixas forças iônicas), a solução se aproxima da idealidade, γ_i pode ser considerado igual a 1 e, conseqüentemente, a atividade é igual à concentração da espécie. Para forças iônicas elevadas, existe uma variedade de modelos para o cálculo de γ_i a partir da força iônica do meio. A força iônica é dada pela equação [4].

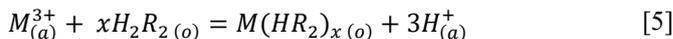
$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2 \quad [4]$$

Na equação anterior C_i é a concentração molar da espécie iônica i e z_i é o número de valência da espécie iônica i .

O coeficiente estequiométrico e a constante de equilíbrio da reação de extração de uma determinada espécie iônica podem ser obtidos a partir do tratamento matemático de dados obtidos experimentalmente. Ao longo dos anos, alguns pesquisadores vem utilizando métodos matemáticos que permitem a determinação desses valores.

Muitos autores levam em conta apenas a extração da espécie M^{3+} e consideram sistemas de extração na condição de idealidade. Sendo

assim, expressões de reação de extração e constante de equilíbrio, são apresentadas nas equações [5] e [6].



$$K_{ex} = \frac{[M(HR_2)_x][H^+]^3}{[M^{3+}][H_2R_2]^x} \quad [6]$$

Com base nessas considerações, foi desenvolvida uma metodologia muito utilizada para a determinação do coeficiente estequiométrico e da constante de equilíbrio da reação de extração. Esse cálculo é realizado a partir de um parâmetro conhecido como coeficiente de distribuição (D), que é a razão entre a concentração da espécie do metal na fase orgânica e a concentração desta mesma espécie na fase aquosa, no equilíbrio da extração. Para o caso em análise, D pode ser definido como na equação [7].

$$D = \frac{[M(HR_2)_x]}{[M^{3+}]} \quad [7]$$

Ao se inserir a equação [7] na equação [6] e aplicar o logaritmo em ambos os lados da expressão resultante, obtém-se a equação [8].

$$\log D - xpH = x \log[H_2R_2] + \log K_{ex} \quad [8]$$

Sendo $[H_2R_2]$ calculada pelo balanço de massas na fase orgânica, como mostra a equação [9].

$$[H_2R_2] = [H_2R_2]_i - x[M(HR_2)_x] \quad [9]$$

Na equação [9] $[H_2R_2]_i$ é a concentração inicial de extratante.

Na Figura 1 aparece um diagrama de bloco com o passo a passo das etapas para determinar o valor de x .

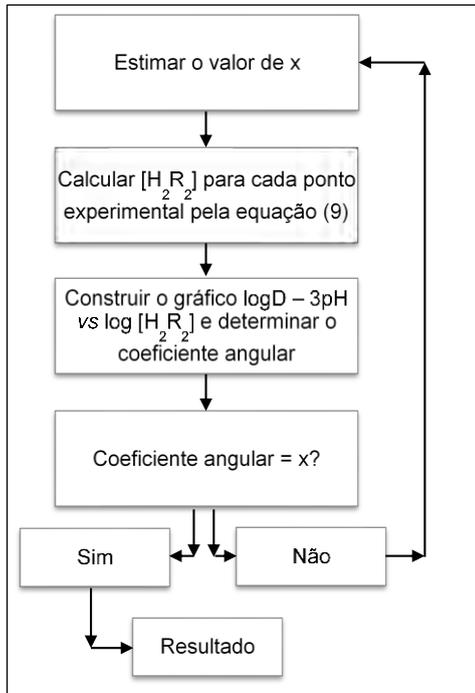


Figura 1. Algoritmo para determinar o valor do número de moléculas do extratante que participa na reação de extração (x).

Seguindo esta metodologia, o número de moléculas que se ligam ao íon metálico para formar o complexo organometálico (x) e a constante de equilíbrio da reação de extração (K_{ex}) podem ser determinados a partir de dados experimentais obtidos em ensaios de extração com variação da concentração de extratante, mantendo-se o pH de equilíbrio da fase aquosa constante. Em cada um desses experimentos de extração, determina-se os valores das concentrações do metal na fase aquosa e orgânica, sendo possível, assim, calcular os valores de D para cada extração.

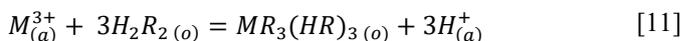
Quando se constrói um gráfico de $\log D - x\text{pH}$ vs $\log[\text{H}_2\text{R}_2]$, deve-se obter uma linha reta com um coeficiente angular igual a x , como pode ser verificado na equação [8]. A concentração de equilíbrio do extratante é calculada a partir da equação [9]. Fazendo $x = 0$ nesta equação, determinam-se os valores de $[\text{H}_2\text{R}_2]$ para cada ponto experimental. Substituindo estes valores na equação [8], pode-se construir o gráfico de $\log D - x\text{pH}$ vs $\log[\text{H}_2\text{A}_2]$ para $x = 0$. Igualmente se constroem os gráficos para $x = 1, 2$ e 3 . O valor de x empregado no cálculo de $[\text{H}_2\text{A}_2]$ que coincidir com o coeficiente angular do gráfico será o número de moléculas do extratante que se ligam no íon metálico. Após esse procedimento, pode-se determinar a constante de equilíbrio da extração a partir do coeficiente linear desta mesma reta.

Apesar desta metodologia ser usual, alguns outros trabalhos já realizados na área propuseram modificações deste método. Mori et al. (1988) estudaram os sistemas de extração individual de Ce, Pr e Nd em meio clorídrico pelo extratante PC88A (éster mono-2-etil-hexílico do ácido 2-etil-hexil fosfônico) e pelo extratante D₂EHPA (ácido di(2-etil) hexil fosfórico). Os autores consideraram a presença de espécies do tipo M^{3+} e MCl^{2+} em fase aquosa. As concentrações dessas espécies no equilíbrio aquoso foram calculadas por meio da expressão da constante de formação do complexo MCl^{2+} representada na equação [10], que leva em conta a influência da força iônica nas atividades das espécies.

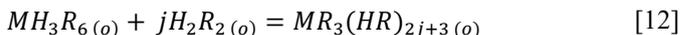
$$K_{1Cl} = \frac{[\text{MCl}^{2+}]}{[\text{M}^{3+}][\text{Cl}^-]} \times \frac{\gamma_{\text{MCl}^{2+}}}{\gamma_{\text{M}^{3+}}\gamma_{\text{Cl}^-}} \quad [10]$$

Na equação [10], no referido trabalho, os coeficientes de atividade foram calculados por meio da equação de Davies (1938). O valor de K_{1Cl} foi encontrado na literatura.

Apesar da presença do complexo MCl^{2+} no meio aquoso, apenas a extração do M^{3+} foi considerada. Os autores então assumiram que o coeficiente estequiométrico do H_2R_2 na extração Ce^{3+} , Pr^{3+} e Nd^{3+} é igual a 3, como mostra a equação [11].



A partir de dados obtidos em testes de extração individual do Ce, Pr e Nd, nos quais se variou a concentração do extratante, os autores observaram que o complexo organometálico formado na reação de extração poderia se associar a mais j moléculas de H_2R_2 formando, portanto, um segundo complexo organometálico. Essa reação é representada na equação [12]



As respectivas constantes de extração são apresentadas nas equações [13] e [14]. Neste caso, os coeficientes de atividade puderam ser desconsiderados porque a força iônica da solução foi mantida constante pela adição de cloreto de lítio.

$$K_{ex} = \frac{[M(HR_2)_x][H^+]^3}{[M^{3+}][H_2R_2]^3} \quad [13]$$

$$K_c = \frac{[MR_3(HR)_{2j+3}]}{[MH_3R_6][H_2R_2]^j} \quad [14]$$

Como já descrito, D é razão entre a concentração do metal na fase orgânica e na fase aquosa. Neste caso em estudo, D é dado pela equação [15].

$$D = \frac{[MR_3(HR)_3] + [MR_3(HR)_{2j+3}]}{[M^{3+}] + [MCl^{2+}]} \quad [15]$$

Substituindo as equações [13] e [14] na equação [15], chegou-se na equação [16].

$$D = \frac{K_{ex}[H_2R_2]^3}{[H^+]^3} \times \frac{(1 + K_c[H_2R_2]^j)}{(1 + K_{1Cl}[Cl^-])} \quad [16]$$

Os autores então obtiveram os valores de D experimental, pela equação [15], e os valores de D calculado pela equação [16], para $j = 0, 1$ e 2 . Os valores de K_{ex} e K_c foram determinados simultaneamente pelo ajuste dos dados de D calculado ao dados de D experimental. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores de x , K_{Iex} e K_{2ex} para La, Pr e Nd determinados em Seruff e Vera, 2016.

Metal	x	K_{Iex}	K_{2ex}
La	3	$2,12 \times 10^{-4}$	$2,51 \times 10^{-3}$
Pr	3	$7,41 \times 10^{-3}$	$1,64 \times 10^{-1}$
Nd	3	$7,73 \times 10^{-4}$	$4,13 \times 10^{-2}$

Pelos resultados, concluiu-se que a extração com PC88A forma, além do complexo organometálico resultante da equação [11], um segundo complexo organometálico resultante da adição de mais 1 molécula de H_2R_2 ao primeiro complexo ($j = 1$). Já para o D_2EHPA a formação do segundo complexo organometálico pode ser desprezada.

Mohammadi et al. (2015) determinaram a estequiometria da reação de extração dos elementos Nd, Dy e Y em meio clorídrico com D_2EHPA a partir dos dados experimentais coletados em testes de extração da solução aquosa contendo as três terras-raras com o D_2EHPA a diferentes concentrações e pH de equilíbrio mantido constante.

Nesse estudo, foi levada em conta a extração de espécies do tipo $MA_y^{(3-y)}$. Os autores consideraram as atividades das espécies do sistema de extração iguais às suas respectivas concentrações, portanto, a constante de equilíbrio é dada pela equação [17].

$$K_{ex} = \frac{[MA_y H_{(2x-3+y)} R_{2x}] [H^+]^{(3-y)}}{[MA_y^{(3-y)}] [H_2 R_2]^x} \quad [17]$$

Linearizando a equação [17], chega-se na equação [18].

$$\log \left[\frac{[MA_y H_{(2x-3+y)} R_{2x}]}{[MA_y^{(3-y)}]} \right] = \log \left[\frac{K_{ex}}{[H^+]} \right] + x \log [H_2 R_2] \quad [18]$$

Ao se construir um gráfico de $\log \left[\frac{[MA_y H_{(2x-3+y)} R_{2x}]}{[MA_y^{(3-y)}]} \right]$ vs $\log [H_2 R_2]$ com os dados obtidos experimentalmente, obtém-se uma reta com coeficiente angular x , como descrito pela equação [18].

Resolvendo, por meio de cálculo numérico, um sistema de equações composto pela equação [18] de cada ETR e pelo balanço de massa na fase orgânica, os autores obtiveram coeficientes estequiométricos do extratante nas reações de extração de Nd, Dy e Y como 1,0, 2,0 e 2,0, respectivamente, e concluíram, a partir dos resultados obtidos, que uma parte de cada um desses elementos é extraída na forma de uma espécie associada ao cloro.

Seruff e Vera (2016) desenvolveram no CETEM um método para o cálculo simultâneo do coeficiente estequiométrico e das constantes de equilíbrio das reações de extração em licores individuais dos elementos La, Pr e Nd em meio clorídrico, usando o extratante P507. Nesse trabalho os autores realizaram um estudo prévio de especiação química no equilíbrio aquoso e observaram que as espécies predominantes no sistema eram do tipo M^{3+} e MCl^{2+} pelo que foram consideradas as extrações dessas duas espécies.

A partir desses estudos, a equação [19] foi desenvolvida com o objetivo de ser uma ferramenta para a determinação, a partir de dados experimentais, do coeficiente estequiométrico do $H_2 R_2$ na reação de

extração e das constantes de equilíbrio, K_{1ex} e K_{2ex} , das reações de extração de M^{3+} e MCl^{2+} , respectivamente.

$$\log D - 3pH = x \log[H_2R_2] + \log \alpha \quad [19]$$

A equação [19], assim como a equação [8], foi deduzida a partir da expressões da constante de equilíbrio de extração e de D . A diferença entre as equações [8] e [19] é que a [19] foi construída considerando-se as duas constantes de equilíbrio K_{1ex} e K_{2ex} e equação [19] foram introduzido os coeficientes de atividade das espécies aquosas envolvidas no processo de extração, que permitiu considerar a não-idealidade do sistema aquoso. Os parâmetros K_{1ex} e K_{2ex} e os coeficientes de atividade foram englobados no termo α , que é expresso pela equação [20].

$$\alpha = \gamma_{MCl^{2+}} \left(\frac{K_{1ex}\gamma_{M^{3+}} + K_{2ex}K_{1Cl}[Cl^-]\gamma_{M^{3+}}\gamma_{Cl^-}[H^+]\gamma_{H^+}}{\gamma_{MCl^{2+}} + K_{1Cl}[Cl^-]\gamma_{M^{3+}}\gamma_{Cl^-}} \right) \quad [20]$$

O fato da não-idealidade do sistema ser considerado na equação [19], permitiu obter valores de K_{1ex} e K_{2ex} válidos para qualquer faixa de força iônica.

O cálculo do coeficiente de atividade das espécies presentes na fase aquosa foi realizado a partir da equação de Samson et al. (1999). Esta equação é válida para valores de força iônica de até 1500 mmol L⁻¹ (JUNIOR et al. 2012).

Após o desenvolvimento da equação [19], foram realizados dois blocos de ensaios de extração. No primeiro bloco foram realizados testes de extração nos quais se variou a concentração de extratante e no segundo bloco foram realizados testes de extração nos quais se variou o pH da fase aquosa de equilíbrio. As concentrações de equilíbrio das espécies presentes nos refinados de cada sistema de extração foram quantificadas e utilizadas para o cálculo de x , K_{1ex} e K_{2ex} . (Tabela 2).

A partir das concentrações analíticas obtidas nos experimentos de extração onde se variou a concentração do extratante, em conjunto com as equações de balanço de massa, balanço de carga e do modelo de Samson, foi possível obter, por meio de cálculo numérico, as concentrações e coeficientes de atividade de todas as espécies envolvidas na reação de extração. Conhecendo-se esses valores e estimando x , K_{1ex} e K_{2ex} , construiu-se um gráfico de $\log D - 3pH - \log \alpha$ vs $\log[H_2R_2]$ e ajustou-se a este gráfico uma reta com um coeficiente angular igual a x (ver equação 19). O valor de $[H_2R_2]$ para cada ponto experimental foi calculado pelo balanço de massa na fase orgânica com o valor de x inicialmente estimado.

Do mesmo modo, a partir das concentrações analíticas obtidas nos experimentos de extração onde se variou o pH da fase aquosa, calculou-se as concentrações e coeficientes de atividade de todas as espécies envolvidas na reação de extração. Com esses dados, construiu-se um gráfico de $\log D - x \log[H_2R_2] - \log \alpha$ vs pH ao qual foi ajustada uma reta. Com isto, os valores de x , K_{1ex} e K_{2ex} , que haviam sido estimados, podem ser calculados ao se resolver, por meio de cálculos numéricos, um sistema de três equações composto pela equação do balanço de massa da fase orgânica e pelas equações das retas ajustadas aos gráficos $\log D - 3pH - \log \alpha$ vs $\log[H_2R_2]$ e $\log D - x \log[H_2R_2] - \log \alpha$ vs pH. A Figura 2 contém as equações do sistema de equações usados para calcular x , K_{1ex} e K_{2ex} .

$$\left\{ \begin{array}{l} [H_2R_2] = [H_2R_2]_i - x[M(HR_2)_x] \\ \text{INCLINAÇÃO}(\log D - x \log[H_2R_2] - \log \alpha \text{ vs } pH) = 3 \\ \text{INTERCEPTAÇÃO}^2(\log D - 3pH - \log \alpha \text{ vs } \log[H_2R_2]) + \dots \\ \dots + \text{INTERCEPTAÇÃO}^2(\log D - x \log[H_2R_2] - \log \alpha \text{ vs } pH) = \text{MÍN} \end{array} \right.$$

Figura 2. Sistema de equações usado para calcular x , K_{1ex} e K_{2ex} .

Os gráficos de $\log D - 3\text{pH} - \log \alpha$ vs $\log[\text{H}_2\text{R}_2]$ e $\log D - x\log[\text{H}_2\text{R}_2] - \log \alpha$ vs pH construídos a partir de dados experimentais aparecem nas Figuras 3, 4, 5, 6, 7 e 8.

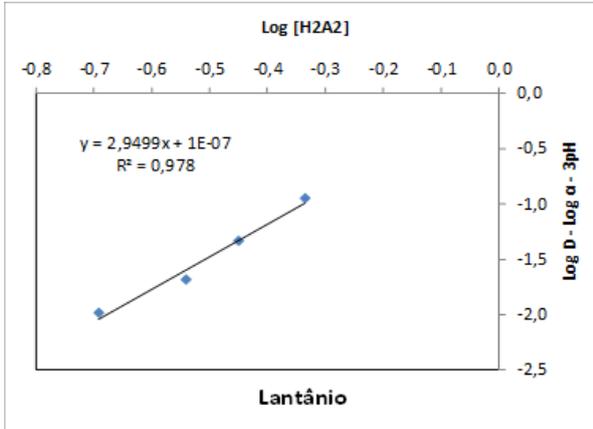


Figura 3. Gráficos obtidos nos ensaios de extração de Lantânio com variação do extratante.

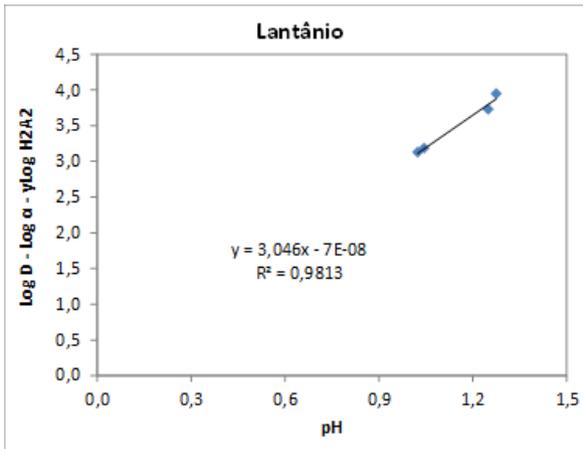


Figura 4. Gráficos obtidos nos ensaios de extração de Lantânio com variação do pH.

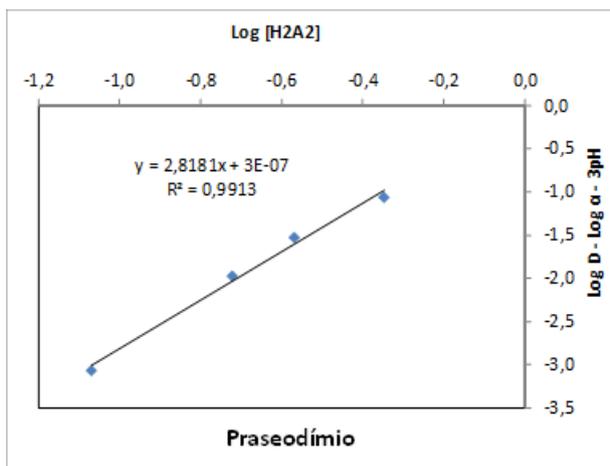


Figura 5. Gráficos obtidos nos ensaios de extração de Praseodímio com variação do extratante.

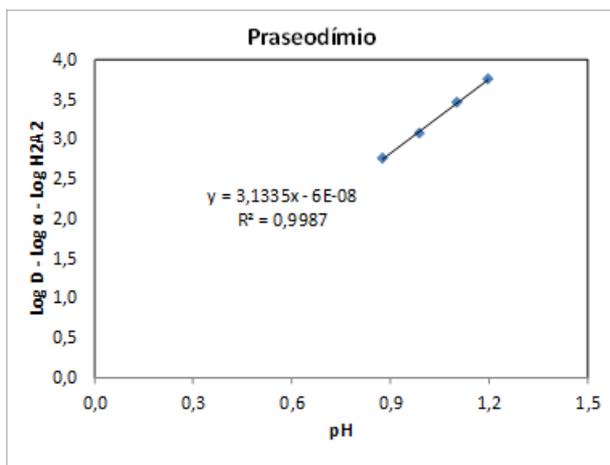


Figura 6. Gráficos obtidos nos ensaios de extração de Praseodímio com variação do pH.

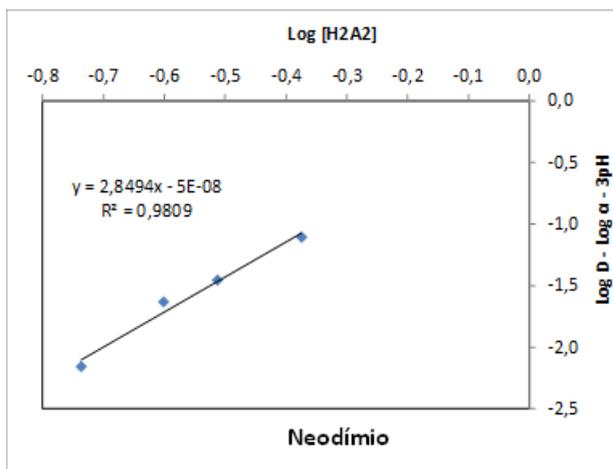


Figura 7. Gráficos obtidos nos ensaios de extração de Neodímio com variação do extratante.

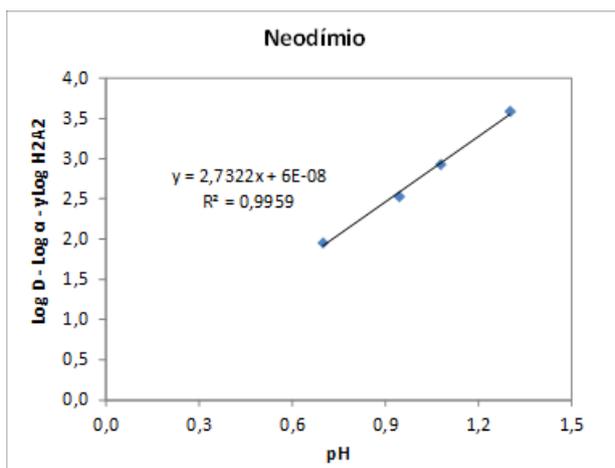


Figura 8. Gráficos obtidos nos ensaios de extração de Neodímio com variação do pH.

Os parâmetros x , K_{1ex} e K_{2ex} para o La, Pr e Nd obtidos nesse estudo foram posteriormente empregados nos algoritimos matemáticos que descrevem a extração por solvente, tanto individual, quanto multicomponente, dessas terras-raras. Os resultados obtidos pelo modelo matemático foram bem condizentes com os resultados experimentais.

2.5 | Modelos Termodinâmicos para o Cálculo do Coeficiente de Atividade

Na literatura, encontra-se diversos modelos para o cálculo do coeficiente de atividade dos íons metálicos. Qualquer modelagem passa pela etapa inicial de escolha do modelo adequado para a situação a qual se deseja modelar.

Primeiramente, deve-se saber identificar quais modelos atuam melhor para os casos de equilíbrio de fases e quais são mais indicados para equilíbrio de reação química. Modelos como Margules e Van Laar foram desenvolvidos a partir de equações de estado para gases e vapores, e podem funcionar bem em alguns casos de equilíbrio líquido-vapor de menor complexidade (SMITH, VAN NESS e ABBOT, 2007).

Os modelos de composição local, como NRTL, UNIQUAC e UNIFAC podem ser aplicados aos casos de equilíbrio líquido-vapor e equilíbrio reacional pois foram desenvolvidos com base no tamanho molecular e nas forças intermoleculares das espécies presentes no meio, possibilitando que sejam aplicados a sistemas multicomponentes (RENON e PRAUSNITZ, 1968; ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975; FREDENSLUND, JONES e PRAUSNITZ, 1975).

Para o caso da reação de extração por solvente, a qual envolve o equilíbrio químico de espécies iônicas, existem alguns modelos disponíveis na literatura, entre os quais se pode citar as equações de Davies (1938), Samson et al. (1999), Truesdel - Jones (1974) e Pitzer (1973). Ambas as equações tem em comum o fato de serem funções da força iônica. O que as diferencia é a faixa de validade de força iônica que elas conseguem abranger. Quanto maior a faixa de validade, maior a complexidade do modelo termodinâmico. A Tabela 3 apresenta algumas das equações de modelos para o cálculo do coeficiente de atividade de uma espécie iônica. Os modelos apresentados nessa Tabela foram deduzidos a partir da equação de Debye - Hückel (1923).

Tabela 3. Modelos para o cálculo do coeficiente de atividade para uma espécie iônica i a partir da força iônica.

Modelo	Equação
Debye-Hückel	$\log \gamma_i = -Az_i^2\sqrt{I}$ [21]
Debye-Hückel Extendido	$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + Ba_i\sqrt{I}} \right)$ [22]
Davies	$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3I \right)$ [23]
Truesdell-Jones	$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + Ba_i^0\sqrt{I}} \right) + b_iI$ [24]

Nas equações apresentadas na Tabela 3, a_i^0 , a_i e b_i são parâmetros específicos dependentes do raio do íon, e A e B são parâmetros dependentes da temperatura, densidade e constante dielétrica da água, sendo determinados através das equações [25] e [26], respectivamente.

$$A = \frac{\sqrt{2}F^2 e_o}{8\pi(\epsilon RT)^{3/2}} \quad [25]$$

$$B = \frac{\sqrt{2F^2}}{\sqrt{(\epsilon RT)}} \quad [26]$$

Onde, e_o corresponde à carga do elétron ($1,602 \times 10^{-19}$ C), F é a constante de Faraday ($9,64846 \times 10^4$ C/mol), R é a constante dos gases ideais ($8,3143$ J/molK), T é a temperatura em K e $\epsilon = \epsilon_r \times \epsilon_o$ é a permissividade do meio. Assumindo que o meio é água a 25°C , $\epsilon_r = 80$. O valor de ϵ_o é $8,854 \times 10^{-12}$ F/m.

2.6 | Modelagem Matemática do Processo de Extração por Solvente

Muitos pesquisadores tem desenvolvido modelos matemáticos para a extração das terras-raras por solventes orgânicos. Os modelos empíricos possuem várias formas matemáticas como lei de potencia, função exponencial, rede neural artificial e série temporal. Os coeficientes das variáveis das equações que constituem o modelo empírico são obtidos pelo ajuste dos coeficientes aos dados experimentais. Apesar desses modelos simplificados ou de caixa preta apresentarem notáveis vantagens em termos de simplicidade de aplicação, eles tem limitações em descrever o comportamento fora do intervalo dos dados experimentais usados para ajustá-los (THAKUR et al. 1992, MISHRA et al. 2000 e GILES et al. 1995 e ANITHA e SINGH, 2008).

O princípio abordagem rigorosa também tem sido desenvolvido para a análise do equilíbrio de extração das terras-raras por um solvente orgânico. Embora os modelos rigorosos de equilíbrio proporcionem

com êxito uma boa concordância com os dados experimentais, existe uma dificuldade nesta metodologia em resolver o problema de encontrar a raiz de uma equação matemática a partir de uma estimativa inicial, como o método de Newton - Raphson, e obter um padrão de convergência numericamente estável (CHAPRA e CANALE, 2008). Além disso, não há estudo sistemático da simulação do processo de extração por solvente de terras-raras com base em rigorosas equações de reação de formação de complexo e equações de balanço de material (RYU et al. 2013, YUN, et al. 2017, LEE et al. 2005).

Thakur et al. (1992) desenvolveram um modelo matemático empírico para auxiliar a descrição da purificação do Nd de uma mistura das terras-raras leves La, Ce, Pr, Nd e Sm, em um circuito contínuo de extração em contra-corrente, usando o extratante PC88A, saponificado ao 20%. O modelo é representado equações matemáticas do coeficiente de distribuição de cada ETR em função da acidez inicial do meio (H_i) e da concentração do ETR (C_i). Os parâmetros da equação (A_1 , A_2 , B_1 e B_2) são obtidos por ajuste de dados experimentais à expressão matemática representada na equação [27]. Estas equações, em conjunto com as equações de balanço de massa, são usadas para otimizar os parâmetros do processo de separação.

$$D = A_1 \times C_i^{A_2} \exp^{(B_1 \times C_i^{B_2} \times H_i)} \quad [27]$$

De acordo com os autores, nas condições operacionais ótimas, se obteve Nd com 97% de pureza e recuperação superior a 85% em um circuito de extração por solvente para separar este elemento de uma mistura de cloreto de terras-raras leves. O ensaio experimental de separação foi realizado pelos autores e houve boa concordância entre os dados experimentais e os modelados. A Tabela 4 mostra os valores dos parâmetros de operação, assim como a recuperação de Nd e sua pureza predita na modelagem e obtida experimentalmente.

Tabela 4. Valores dos parâmetros de operação otimizados pelo modelo semi-empírico e valores de pureza e recuperação de Nd obtidos na modelagem e experimentalmente.

Composição alimentação

88,3 g/L LaCl_3 ; 115,8 g/L CeCl_3 ; 16,1 g/L PrCl_3 ; 55,9 g/L NdCl_3 ; 0,5 g/L SmCl_3 ; 0,4 g/L HCl

Composição solvente

1,0 mol/L PC88A saponificado 20% em querosene com 5% (v/v) de isodecanol

Parâmetros otimizados

Composição da solução de lavagem: 0,11 mol/L NdCl_3 ; 0,30 mol/L HCl

Composição da solução de reextração: 1,0 mol/L HCl

Fluxo volumétrico das soluções (L/h)

Alimentação: 3; Lavagem: 6; Solvente: 24; Reextração: 5

Número de estágios

Extração: 6; Lavagem: 18; Reextração: 6

Recuperação de Nd_2O_3

Modelo: 87,0%; Experimental: 87,5%

Pureza de Nd_2O_3

Modelo: 97,0%; Experimental: 97,0%

Mishra et al. (2000) utilizaram o modelo proposto por Thakur et al. (1992) para a purificação simultânea de Dy e Tb de uma mistura das terras-raras pesadas Gd, Tb, Dy, Ho, Y, e Er também usando o extratante PC88A saponificado em 20% no processo apresentado na Figura 9. A Figura 9 é o fluxograma do circuito da purificação simultânea de Dy e Tb. Nesta são mostrados os valores dos

parâmetros otimizados via modelagem e o resultado da recuperação e pureza do Dy e Tb no processo de separação. realizado experimentalmente.

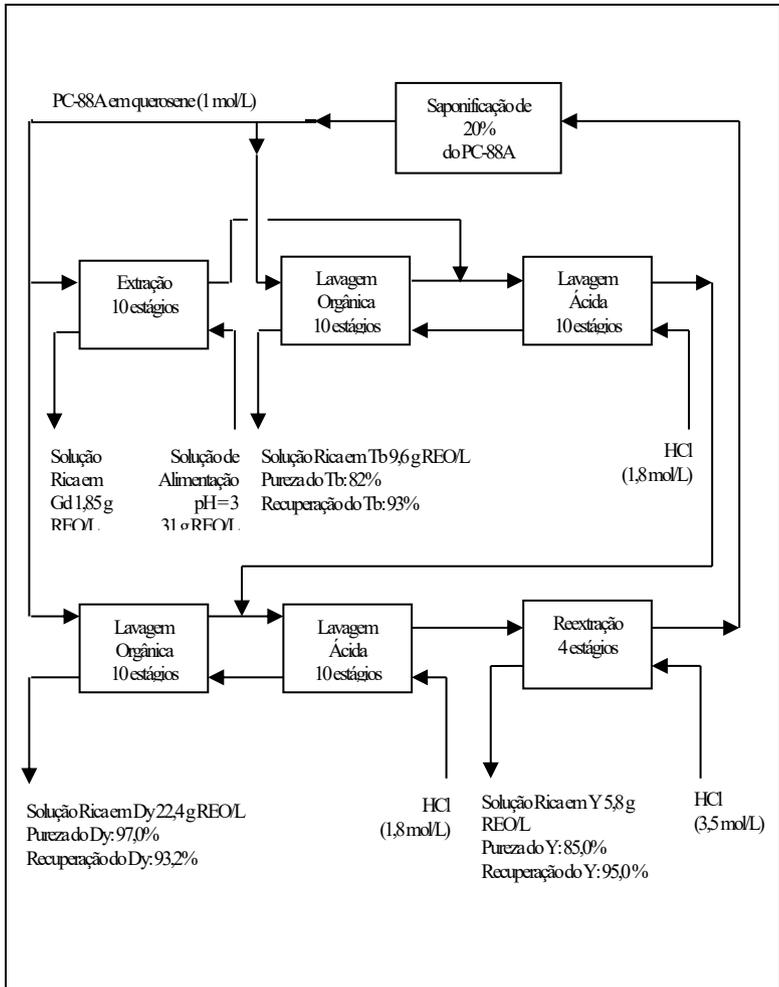


Figura 9. Fluxograma da extração e purificação simultânea de Dy e Tb com OC88A.

Segundo os autores, nas condições operacionais ótimas determinadas pela modelagem matemática, se obteve Dy com 97% de pureza e recuperação superior a 93%, assim como Tb com 83% de pureza e recuperação de 93%.

Lee et al. (2005) desenvolveram um modelo rigoroso para a extração em batelada de Gd em meio clorídrico usando o extratante PC88A saponificado em 40%.

O modelo em questão é composto pelas equações de balanço de massa das espécies químicas, balanço de carga da fase aquosa, além das equações das reações de extração do Gd pelo extratante não saponificado e saponificado. A equação de Bromley (1973) foi usada para o cálculo dos coeficientes de atividade das espécies iônicas. A variável resposta do modelo é o coeficiente de distribuição D (razão entre a concentração do metal na fase orgânica e na fase aquosa).

Os autores mostraram que os valores de D obtidos pelo modelo apresentaram boa concordância com os valores experimentais para testes em batelada com faixa de concentração de Gd variando entre 0,10 e 0,80 mol L⁻¹, concentração de PC88A entre 0,5 e 1,5 mol L⁻¹ e pH de equilíbrio entre 0,29 e 1,61.

Ryu et al. (2013) desenvolveram um algoritmo simplificado para modelar o processo contínuo de separação de elementos de terras-raras leves e pesadas em meio clorídrico, a partir da extração por solvente com o extratante PC88A. Os autores consideraram no modelo as etapas de extração, reextração e lavagem. A resposta da modelagem foi obtida ao se resolver simultaneamente um conjunto de equações não lineares. O estudo levou em conta o equilíbrio das espécies M^{3+} , MCl^{2+} , $M(OH)^{2+}$, $M(OH)_2^+$ e $M(OH)_3$ em fase aquosa. As concentrações dessas espécies foram calculadas por meio das expressões de suas respectivas constantes de equilíbrio, sendo que, nessas expressões, as atividades das espécies foram consideradas iguais às suas concentrações. Já em relação ao equilíbrio

aquoso/orgânico, foi avaliada apenas a extração da espécie M^{3+} . A não-idealidade do sistema de extração foi considerada por meio da introdução do parâmetro K'_{ex} , que é uma função da força iônica, como mostra a equação [28].

$$K'_{ex} = K_{ex}(1 + \beta_1 I + \dots + \beta_N I^N) \quad [28]$$

Onde K_{ex} e β são parâmetros determinados a partir de ajuste aos dados experimentais. Com essas considerações, os autores propuseram uma simplificação do algoritmo iterativo para o cálculo das concentrações de equilíbrio do processo de extração por solvente. Após a obtenção do modelo simplificado, a separação dos elementos Sm e Gd foi simulada com o uso do solvente PC88A.

Os autores concluíram que o modelo apresentou convergência estável. Os parâmetros K_{ex} e β , obtidos pelo ajuste aos dados experimentais do sistema estudado, são apresentados na Tabela 5. Os dados de entrada e saída no modelo são apresentados na Tabela 6.

Tabela 5. Parâmetros estimados a partir dos dados experimentais de Sm/Gd com PC88A.

Parâmetros	Valores estimados
$K_{ex,Sm}$	0,003161
$K_{ex,Gd}$	0,013305
β_{Sm}	-0,446343
β_{Gd}	0,184405

Tabela 6. Variáveis da simulação do processo de extração por solvente.

Variáveis	Valores de entrada/saída
Número de estágios de extração	10 estágios
Número de estágios de lavagem	10 estágios
Número de estágios de reextração	5 estágios
Vazão volumétrica da corrente orgânica	70 cm ³ /min
Vazão volumétrica da corrente de alimentação	50 cm ³ /min
Vazão volumétrica da corrente de lavagem	20 cm ³ /min
Vazão volumétrica da corrente de reextração	30 cm ³ /min
Concentração molar do PC88A na corrente orgânica	0,5 mol L ⁻¹
Concentração molar do Sm na corrente de alimentação	0,05 mol L ⁻¹
Concentração molar do Gd na corrente de alimentação	0,05 mol L ⁻¹
Concentração molar do HCl na alimentação	0,1 mol L ⁻¹
Concentração molar do HCl na solução de lavagem	0,5 mol L ⁻¹
Concentração molar do HCl na solução de reextração	2,0 mol L ⁻¹

3 | PROPOSTA DE UM MODELO MATEMÁTICO PARA A EXTRAÇÃO POR SOLVENTES DE TERRAS-RARAS

Em situações reais, a alimentação aquosa do processo de extração por solvente contém dois ou mais elementos metálicos a serem extraídos e separados,. Nesta seção, serão apresentadas as equações referentes à extração de n metais, sendo os diferentes elementos metálicos representados por $M_a, M_b, M_c... M_n$.

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

- as expressões das constantes de estabilidade das reações de complexação entre M_n^{3+} e A^- ;
- as expressões das constantes de equilíbrio das reações de extração;
- os balanços de massa dos metais, do extratante e do ânion;
- o balanço de carga na fase aquosa;
- um modelo termodinâmico, como Davies, Samson, Truesdell-Jones ou Pitzer, para o cálculo dos coeficientes de atividade das espécies iônicas em solução.

Nesse caso, as constantes de estabilidade das reações de complexação entre M_n^{3+} e A^- podem ser encontradas na literatura. Os valores das constantes de equilíbrio e os coeficientes estequiométricos das reações de extração com um determinado extratante podem ser obtidos experimentalmente, caso não estejam disponíveis na literatura. O balanço de massas na fase orgânica é representado na equação [29].

$$[H_2R_2]_i = [H_2R_2] + \sum_n \sum_{y=0}^y x_n ([M_n A_y H_{(2x_n-3+y)} R_{2x_n}]) \quad [29]$$

O balanço de massas do metal no processo em regime de batelada é exibido na equação [30].

$$[M_n]_i = \sum_n \sum_{y=0}^y ([M_n A_y^{(3-y)}] + (O/A)[M_n A_y H_{(2x_n-3+y)} R_{2x_n}]) \quad [30]$$

Na equação [30], $[M]_i$ é a concentração inicial do metal no licor e O/A é a razão entre o volume da fase orgânica e o volume da fase aquosa.

O balanço de massa do ânion é expresso pela equação [31], sendo o termo $[A]_i$ a concentração inicial de cloro no licor.

$$[A]_i = [A^-] + \sum_n \sum_{y=1}^y y([M_n A_y^{(3-y)}] + (O/A)[M_n A_y H_{(2x_n-3+y)} R_{2x_n}]) \quad [31]$$

O balanço de cargas na fase aquosa, após a extração, é expresso pela equação [32].

$$z_{A^-} [A^-] = z_{H^+} [H^+] + \sum_n \sum_{y=0}^y z_{M_n A_y^{(3-y)}} [M_n A_y^{(3-y)}] \quad [32]$$

As equações [29], [30], [31] e [32] 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 M_n , A e H_2R_2 conforme as condições nas quais a extração será realizada. Os valores de todas as constantes de equilíbrio e de todos os coeficientes estequiométricos devem ser conhecidos. As concentrações de $M_n A^{(3-y)}$, A^- , 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 10.

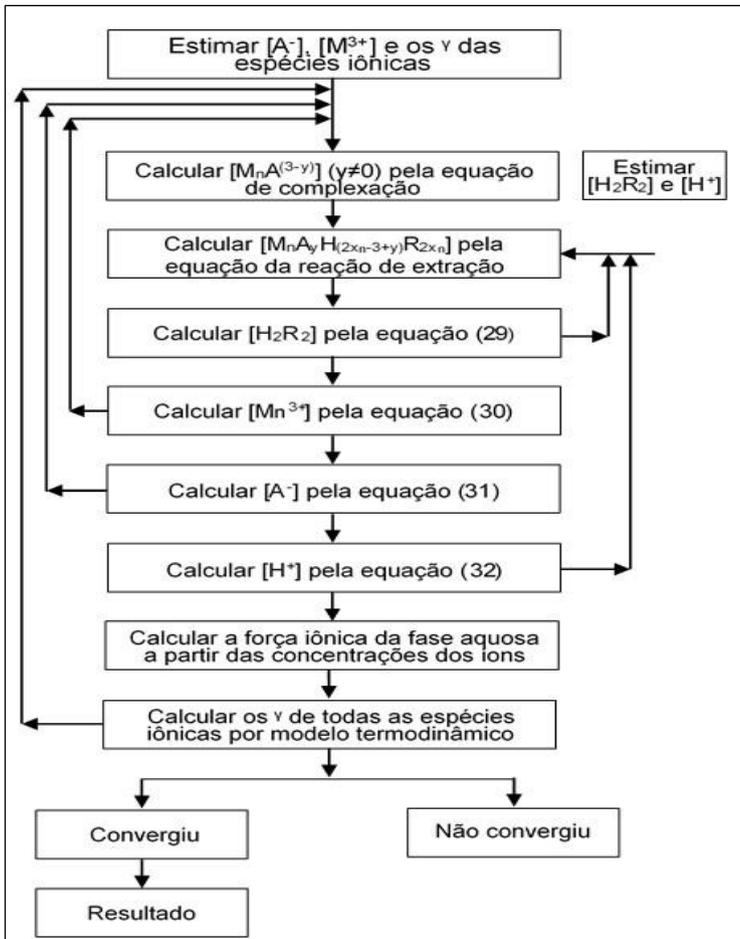


Figura 10. Algoritmo do modelo para o cálculo das concentrações no equilíbrio do processo de extração por solvente dos elementos terras-raras em regime de batelada.

O algoritmo para o cálculo das concentrações de equilíbrio do processo de extração em regime contínuo é semelhante ao algoritmo para a extração em regime de batelada. A diferença entre os dois modelos é que 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 11 representa um circuito de extração por solvente em regime contínuo, com m estágios e com os fluxos das fases aquosa e orgânica em contracorrente.

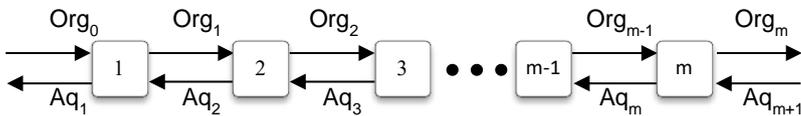


Figura 11. Circuito de extração por solvente em regime contínuo com fluxos em contracorrente.

No circuito apresentado na Figura 11, Org_0 corresponde à alimentação da fase orgânica, e, portanto, é composta apenas do solvente que contém o dímero H_2R_2 diluído em isoparafina, a uma concentração conhecida. Ao longo da extração, o fluxo de fase orgânica vai sendo carregado com os complexos organometálicos que estão sendo formados em cada estágio. O balanço de massa da fase orgânica para cada estágio m é dado pela equação [33].

$$\begin{aligned}
 & [H_2R_2]_y^m - [H_2R_2]_{m-1} \\
 & = \sum_n \sum_{y=0} (x_n ([M_n A_y H_{(2x_n-3+y)} R_{2x_n}]_{m-1} \\
 & - [M_n A_y H_{(2x_n-3+y)} R_{2x_n}]_m) \quad [33]
 \end{aligned}$$

Da mesma forma, Aq_{m+1} corresponde à alimentação da fase aquosa, cujas concentrações de terras-raras e de cloretos são conhecidas. Ao longo do circuito de extração, a concentração dessas espécies na

fase aquosa vai diminuindo porque elas vão sendo extraídas para a fase orgânica. O balanço de massas de cada espécie de terra-rara para cada estágio m é apresentado na equação [34].

$$\begin{aligned} & \sum_n \sum_{y=0}^y ([M_n A_y^{(3-y)}]_{m+1} - [M_n A_y^{(3-y)}]_m) \\ = & (O/A) \sum_n \sum_{y=0}^y ([M_n A_y H_{(2x_n-3+y)} R_{2x_n}]_m \\ & - [M_n A_y H_{(2x_n-3+y)} R_{2x_n}]_{m-1}) \end{aligned} \quad [34]$$

O balanço de massas do ânion para cada estágio m é expresso pela equação [35].

$$\begin{aligned} & ([A^-]_{m+1} - [A^-]_m) \\ + & \sum_n \sum_{y=1}^y ([M_n A_y^{(3-y)}]_{m+1} - [M_n A_y^{(3-y)}]_m) \\ = & (O/A) \sum_n \sum_{y=1}^y ([M_n A_y H_{(2x_n-3+y)} R_{2x_n}]_m \\ & - [M_n A_y H_{(2x_n-3+y)} R_{2x_n}]_{m-1}) \end{aligned} \quad [35]$$

Por fim, o balanço de carga na fase aquosa de cada estágio m é expresso pela equação [36].

$$z_A^- [A^-]_m = z_{H^+} [H^+]_m + \sum_n \sum_{y=0}^y z_{M_n A_y^{(3-y)}} [M_n A_y^{(3-y)}]_m \quad [36]$$

As equações [33], [34], [35] e [36] foram utilizadas para a construção de um algoritmo matemático a partir do qual se calcula numericamente as concentrações das espécies em equilíbrio em cada estágio do circuito de extração por solvente. Para este cálculo, deve-se fornecer como entrada as concentrações iniciais dos metais e do ânion no licor, a concentração de H_2R_2 e a razão O/A, conforme as condições nas quais a extração será realizada. As concentrações de M_n^{3+} , A^- , H^+ e H_2R_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 10, com as devidas equações dos balanços de massas e cargas correspondentes ao processo em regime contínuo.

4 | CONCLUSÃO

A modelagem matemática é a área do conhecimento que estuda a simulação de sistemas reais com o intuito de prever o comportamento dos mesmos. Ela é a tentativa de se descrever matematicamente um determinado fenômeno. Os modelos matemáticos se subsidiam, dos princípios da físico-química e/ou de dados experimentais. No caso de processos químicos realizados em condições extremas e perigosas os modelos podem ser uma ferramenta útil para o estudo do desempenho deles.

A modelagem matemática do processo de extração por solvente de metais pode ser usada com o objetivo de simular e otimizar processos de separação e purificação de metais. No CETEM desenvolveu-se um modelo matemático rigoroso da extração por solvente em batelada e em regime contínuo para La, Pr e Nd a partir de soluções individuais e de misturas destes elementos. Acreditamos que o maior desafio para a obtenção de modelos capazes de reproduzir com exatidão a realidade da operação de extração por solvente de terras-raras foi a obtenção das constantes de equilíbrio das reações entre o extratante e as espécies metálicas de interesse presentes na fase aquosa.

Resultados satisfatórios tem sido obtidos, o que indica a eficácia e robustez dos modelos propostos e que no futuro poderão ser aplicados para modelar a extração por solvente de outros elementos terras-raras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRÃO, Alcídio. Química e tecnologia das terras-raras. Editora. CETEM/CNPq. Rio de Janeiro, 1994.

ABRAMS, D.S.; PRAUSNITZ, J.M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AIChE Journal**, v. 21(1), pp. 116 - 128, 1975.

ANITHA, M.; SINGH, H. Artificial neural network simulation of rare earths solvent extraction equilibrium data, **Desalination**, v. 232, pp. 59 - 70, 2008.

BROMLEY, L.A. Thermodynamic Properties of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions, **AIChE Journal**, v. 19(2), pp. 313 - 320, 1973.

CHAPRA, S.C.; CANALE, R.P. Métodos numéricos para engenharia. 5a Ed. São Paulo: McGraw – Hill, 2008, 809 p.

DAVIES, C.W. The extent of dissociation of salts in water. VIII An equation for the mean ionic activity coefficient of an electrolyte in water, and a revision of the dissociation constant of some sulfates. **Journal of the Chemical Society**, pp.2093 - 2098, 1938.

DEBYE, P; HÜCKEL, E. The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena **Physikalische Zeitschrift**, v. 24, pp 185 - 206, 1923.

FOUST, A.S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C.W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B. 2ed. Princípios das operações unitárias. Rio de Janeiro: Guanabara Dois/LTC, pp. 682, 1982.

FREDENSLUND, A.; JONES, R.L.; PRAUSNITZ, J.M. Group-Contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 21, pp. 1086, 1975.

GILES, A.E.; ALDRICH, C.; VAN DEVENTER, J.S.J. Modelling of rare earth solvent extraction with artificial neural nets, **Hydrometallurgy**, v. 43, pp. 241 - 255, 1996.

GUPTA, C.K.; KRISHNAMURTHY, N. Extractive Metallurgy of Rare Earth. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2005. 504p.

JUNIOR, C.S.S.; XIMENES, S.S.; NASCIMENTO, M.; DO NASCIMENTO, K.R.P.R.; DA CUNHA, O.G.C. Modelagem termodinâmica por extração por solvente de metais divalentes em meio sulfato usando D₂EHPA, **Química Nova**, v.35, pp. 301 - 307, 2012.

LEE, M.S.; LEE, J.Y.; KIM, J.S. Chemical Model for the Solvent Extraction of GdCl₃ from a Chloride Solution with Saponified PC88A, **Metals and Materials International**, v. 11(6), pp. 505 - 511, 2005.

MISHRA, S.L.; SINGH, H.; GUPTA, C.K. Simultaneous purification of dysprosium and terbium from dysprosium concentrate using 2-ethyl hexyl phosphonic acid mono-2-ethyl hexyl ester as an extractant, **Hydrometallurgy**, v. 56, pp. 33 - 40, 2000.

MORI, Y.; OHYA, H.; ONO, H.; e EGUCH, W. Extraction equilibrium of Ce(III), Pr(III) and Nd(III) with acidic organophosphorus extractants, **Jornal of Chemical Engineering of Japan**, v.21, pp.86 - 91, 1988.

MOHAMMADI M.; FORSBERG, K.; KLOO, L.; DE LA CRUZ J.M.; RASMUSON, A. Separation of Nd(III), Dy(III) and Y(III) by solvent extraction using D₂EHPA and EHEHPA, **Hydrometallurgy**, v. 156, pp. 215 - 224, 2015.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W.; MALONEY, J.O. Perry's Chemical engineers handbook. Editor in Chief Don W. Green; Late Editor Robert H. Perry New York: McGraw-Hill, 1997.

PITZER, K.S. Thermodynamics of electrolytes. I Theoretical basis and general equations. **Journal of Physical Chemistry**, v. 77, pp. 268 - 277, 1973.

RENON, H., PRAUSNITZ, J.M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 14(1), pp. 135 - 144, 1968.

RITCEY, G.M., e ASHBROOK, A.W., **Solvent extraction Principles and Applications to process metallurgy - Part II**, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1979.

RYU, K.H.; LEE, C.; LEE, G.; JO, S.; SUNG, S.W. Modeling and simulation of solvent extraction processes for purifying rare earth metals with PC88A. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v.30(10), pp. 1946 - 1953, 2013.

SAMSON, E.; LEMAIRE, G.; MARCHAND, J.; BEAUDOIN, J.J. Modeling chemical activity effects in strong ionic solutions, **Computational Materials Science**, v. 15, pp. 285 - 294, 1999.

SERUFF, L.A.; VERA, Y.M. Modelagem termodinâmica da extração por solvente do elementos de terras-raras leves. In: Jornada do programa de capacitação interna do cetem, 5. Rio de Janeiro. Anais. CETEM/MCTIC, 2016.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOT, M.M. Introdução à termodinâmica da engenharia química. 7ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 626 p.

SUMÁRIO MINERAL 2015. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, v. 35, março, 2016

THAKUR, N.V.; JAYAWANT, D.V.; IYER, N.S.; KOPPIKER, K.S. Separation of neodymium from lighter rare earths using alkyl phosphonic acid, PC 88A, **Hydrometallurgy**, v. 34, pp. 99 - 108, 1993.

TRUESDELL, A.H.; JONES, B.F. WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. **Journal of Research of the U S Geological Survey**, v. 2, pp. 233 - 248, 1974.

YUN, C.Y.; RYU, K.H.; LEE, C.; LEE, G.; JO, S.; KIM, K.H.; SUNG, S.W. Modeling and simulation of solvent extraction processes for purifying rare earth metals using saponified PC88A, **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 50(9), pp. 716 - 726, 2017.

SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2017, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, mais de 320 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

Últimos números da Série Tecnologia Mineral

STM- 100 – **Análise fluidodinâmica das colunas piloto de flotação do Cetem por meio de distribuição de tempos de residência – DTR.** Hudson Jean Bianchini Couto, Renata Nigri de Almeida, Raphael Andrade Eloi de Oliveira e Paulo Fernando Almeida Braga, 2018.

STM- 99 – **Revisão de alguns principais métodos utilizados em modelagem molecular – Parte II – Métodos quânticos.** Kelly Fernandes Pessoa, Julio Cesar Guedes Correia, Alexandre Nelson M. Carauta e Fernanda Barbosa da Silva, 2018.

STM- 98 – **Revisão de alguns principais métodos utilizados em modelagem molecular – Parte I – Mecânica molecular.** Kelly Fernandes Pessoa, Julio Cesar Guedes Correia, Alexandre Nelson M. Carauta e Fernanda Barbosa da Silva, 2018.

INFORMAÇÕES GERAIS

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ
Geral: (21) 3865-7222
Biblioteca: (21) 3865-7218
E-mail: biblioteca@cetem.gov.br
Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

NOVAS PUBLICAÇÕES

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.



Missão Institucional

Desenvolver tecnologias inovadoras e sustentáveis, e mobilizar competências visando superar desafios nacionais do setor mineral.

O CETEM

O Centro de Tecnologia Mineral - CETEM é um instituto de pesquisas, vinculado ao Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações - MCTIC, dedicado ao desenvolvimento, à adaptação e à difusão de tecnologias nas áreas minerometalúrgica, de materiais e de meio ambiente.

Criado em 1978, o Centro está localizado no campus da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, na Cidade Universitária, no Rio de Janeiro e ocupa 20.000m² de área construída, que inclui 25 laboratórios, 4 plantas-piloto, biblioteca especializada e outras facilidades.

Durante seus 40 anos de atividade, o CETEM desenvolveu mais de 800 projetos tecnológicos e prestou centenas de serviços para empresas atuantes nos setores minerometalúrgico, químico e de materiais.