

Modelagem e Simulação de um Lixiviador do Minério Espodumênio com a Linguagem Python

Leopoldo Oswaldo Alcazar Rojas^a, João Ribeiro Carvalhaes^{a*}

^aUniversidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia Química, João Pessoa-PB, Brasil

*joao.carvalhaes@academico.ufpb.br

RESUMO

O íon Li^+ , usualmente comercializado como carbonato, possui alto valor agregado e ampla aplicação industrial e farmacêutica. No Brasil, sua principal fonte é o espodumênio, cujo processamento envolve lixiviação ácida para liberação do cátion lítio. Este trabalho analisa essa etapa em um reator do tipo plug-flow (PFR), inspirado em unidades industriais. A cinética de lixiviação com mistura de ácidos fluorídrico e sulfúrico foi modelada com base no modelo de núcleo não-reagido, considerando a formação intermediária de LiF e sua posterior solubilização. A partir da equação empírica obtida na literatura, uma equação diferencial foi derivada para a conversão e posteriormente resolvida numericamente na linguagem Python, utilizando parâmetros cinéticos ajustados por uma relação de Arrhenius. Os resultados mostraram perfis coerentes de conversão em função do tempo e da temperatura, indicando boa estabilidade numérica e consistência física do modelo proposto, validando a abordagem proposta para a lixiviação em um PFR.

Palavras-chave: Lítio, lixiviação, modelagem e simulação.

1. Motivação

Os sais de lítio são produtos de crescente demanda no mercado devido à grande amplitude de aplicações, que contemplam desde o uso em soluções eletrolíticas para a fabricação de baterias, ao uso medicamentoso para tratamento de transtornos mentais. Desta maneira, estes compostos inorgânicos apresentam alto valor agregado e, portanto, a sua síntese é um processo de interesse e requer estudos com o intuito de otimizá-lo e encontrar alternativas mais simples.

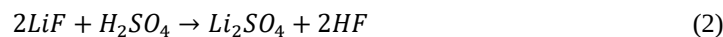
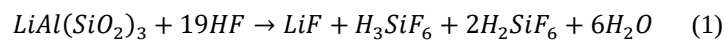
Dentre os vários sais de lítio, sobressai o carbonato de lítio, que apresenta uma rota química de síntese amplamente conhecida e difundida na indústria. No cenário global hodierno, uma das principais fontes precursoras é o minério espodumênio, nome dado ao aluminossilicato de lítio ($\text{LiAl}(\text{SiO}_2)_3$), presente no estado de Minas Gerais, Brasil. As plantas de síntese de Li_2CO_3 usam diversos métodos de lixiviação (incluindo ácida, básica e eletrolítica, sendo a terceira ainda em estágio de pesquisa) do minério com o intuito de liberar o íon Li^+ em meio aquoso e, em seguida, precipitá-lo na forma de carbonato.

A Companhia Brasileira de Lítio disponibiliza o seu fluxograma da planta química publicamente, e este documento é bastante útil para a análise do processo. A etapa principal da síntese é a lixiviação e, portanto, é fulcral e avaliar o modelo matemático e dimensionar o lixiviador. Na planta química, o reator consiste em um tubo com parafuso de Arquimedes que transporta a mistura ácida com minério triturado, e a reação progride ao longo do seu comprimento. Para avaliar o sistema, é necessário, a princípio, inspecionar a reação química, encontrar os parâmetros cinéticos e estimar a conversão da planta. Destarte, este trabalho tem como intuito avaliar um Plug-Flow Reactor (PFR) para a lixiviação ácida do espodumênio utilizando uma mistura ácida de HF e H_2SO_4 e perfazer a modelagem e simulação com base em dados de artigos científicos recentes, avaliando a viabilidade de seu uso com base na conversão final.

2. Metodologia

Perante à grande variedade de reações químicas exploradas na literatura, escolheu-se a lixiviação ácida com uma solução de ácido fluorídrico diluído (40%) e ácido sulfúrico concentrado (98%), na

proporção de HF:H₂SO₄ igual a 3:2 em volume. A crer-se no estudo de ROSALES, G. D., et. Al, 2016, a reação principal consiste no ataque ácido (por HF) na rede cristalina do minério, que por sua vez libera fluoreto de lítio (LiF), pouco solúvel, que prontamente é solubilizado pelo ácido sulfúrico, como previsto nas reações que seguem



Para a modelagem do PFR em estado estacionário, parte-se da equação

$$\frac{dX}{dz} = a \cdot \frac{-r_A}{F_{A0}} \quad (3)$$

Onde “A” representa o lítio no minério que é consumido com o avanço da reação. Para avaliar o perfil de conversão, é necessário obter uma expressão consistente para a conversão. No estudo de GUO, H., et. al, 2019, obteve-se uma regressão experimental que atende ao modelo cinético do núcleo não-reagido (*shrinking core model*), que por sua vez é ideal para reações heterogêneas na qual há a formação de cristais (neste caso, LiF). A equação obtida foi

$$\frac{1}{3} \ln(1 - X) - \left[1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \right] = kt \quad (4)$$

Deve-se obter uma equação diferencial com a taxa temporal de conversão. Destarte, deriva-se o primeiro membro em relação a X, e o segundo em relação ao tempo. A manipulação das variáveis gera a EDO:

$$\frac{dX}{dt} = k \frac{3(1 - X)^{\frac{4}{3}}}{(1 - X)^{\frac{1}{3}} + 1} \quad (5)$$

Sabe-se que a taxa de formação de lítio solúvel (-r_A) pode ser dada a partir do produto da concentração inicial de lítio no minério (C_{A0}) pela taxa de conversão. Logo,

$$-r_A = C_{A0} k \frac{3(1 - X)^{\frac{4}{3}}}{(1 - X)^{\frac{1}{3}} + 1} \quad (6)$$

O trabalho de GUO, 2019 também fornece uma regressão da constante cinética em função da temperatura, permitindo a solução da equação diferencial. Do gráfico presente no trabalho, a equação é

$$\ln(k) = -3,93 \cdot \frac{1}{T(10^{-3}K)} + 5,40 \quad (7)$$

Um dos pontos críticos do lixiviador é a temperatura de saturação da mistura. Devido à forte não-idealidade, como alta força iônica e concentração de eletrólitos, a estimativa de um ponto de saturação não é confiável com base em pacotes termodinâmicos convencionais, mas é possível obter dados razoáveis que indiquem uma faixa segura de operação. A crer-se no estudo de Bialik, M., et. al, 2008, é bem estabelecido que a presença de eletrólitos promove elevação do ponto de ebulição, com ênfase em casos de alta força iônica, que para o sistema deste trabalho, é substancialmente alta. Assim,

pode-se afirmar com segurança que a mistura não entra em ebulição na faixa de 130 °C sob as condições analisadas, embora a determinação precisa dessa temperatura requeira o uso de modelos termodinâmicos específicos para eletrólitos ou dados experimentais.

A partir do coeficiente angular, obtém-se uma energia de ativação igual a 32,675 kJ. Desta forma, é possível solucionar o sistema, assumindo-se que o reator é isotérmico. Quatro códigos na linguagem Python foram escritos para descrever os valores de constante cinética em função da temperatura, o perfil de conversão em função do tempo para diferentes isotermas, um perfil de conversão em função da temperatura e, por fim, da conversão em função da constante cinética. Adotou-se um intervalo de tempo de 600 min para os ensaios de conversão final. A estrutura dos códigos deu-se pela definição dos domínios (tempo e temperatura), seguido dos parâmetros (energia de ativação) e, por fim, das funções modelo (tipo Arrhenius e a equação de taxa de reação química). A EDO foi solucionada por meio do métodos numéricos de Runge-Kutta de 4ª e 5ª simultaneamente no *solver* da biblioteca *scipy.integrate*. Para o dimensionamento do PFR em um projeto, usa-se o tempo de reação como tempo de residência, permitindo o cálculo do volume de reator para uma determinada vazão volumétrica.

3. Resultados

Os gráficos gerados pela solução tanto analítica para k vs T (Figura 1), quanto numérica para os demais sistemas apresentaram perfis consistentes e que convergiram a uma conversão satisfatória. Devido ao formato da equação tipo Arrhenius, a constante cinética é fortemente influenciada pela magnitude da energia de ativação. Devido ao valor alto desta propriedade ($E_A=33$ kJ), o aumento da temperatura resultou na elevação rápida de k , indicando que o processo de lixiviação é fortemente sensível às condições térmicas e governado por regime cinético.

Os perfis de conversão em função do tempo, retratados na Figura 2, evidenciaram comportamento típico de reações heterogêneas. Com a o rápido crescimento da constante cinética, conversão acompanha o comportamento e eleva-se expressivamente para temperaturas maiores, e atinge valores satisfatórios para o processo (usualmente com $X_{final} > 90\%$). Esse efeito demonstra que o aumento da temperatura acelera a taxa de reação sem alterar o mecanismo dominante, a reação química (caso contrário, o perfil de conversão mudaria significativamente), para o processo, como previsto no estudo de ROSALES, 2016.

A análise da conversão final (Figura 3) em função da temperatura seguiu o padrão crescente esperado, com a conversão mínima desejada sendo atingida em temperaturas superiores a 75 °C. De forma similar, a relação entre conversão e constante cinética, retratada na Figura 4, também apresentou caráter crescente e não-linear, indicando que os perfis são intercomunicantes e explicam um ao outro, dado que esse comportamento é previsto pela relação proporcional entre a constante cinética e a temperatura

Sob a perspectiva numérica, as soluções obtidas mostraram-se estáveis, o que confirma a adequação do método de integração empregado. Ademais, os perfis simulados apresentaram coerência física, com evolução contínua e limitada da conversão no intervalo esperado. Com a análise conjunta dos gráficos, constata-se que a temperatura de operação constitui uma variável-chave para a intensificação do processo de lixiviação em reatores do tipo PFR, impactando diretamente a eficiência de extração de lítio e o tempo necessário para atingir conversões elevadas.

Figura 1. Valores da constante cinética em função da temperatura

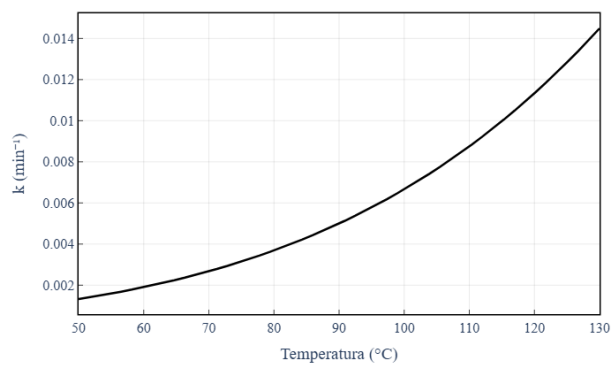


Figura 2. Perfil de conversão para diferentes isotermas

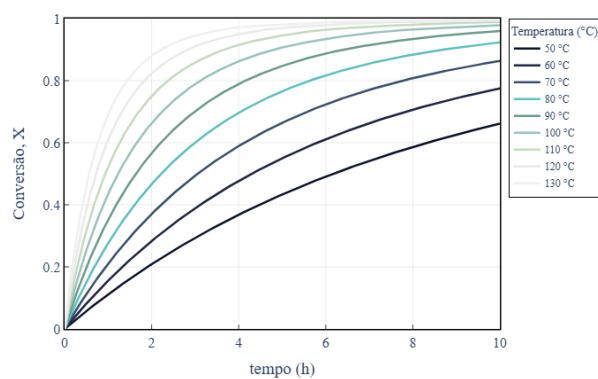


Figura 3. Perfil de conversão em função da temperatura

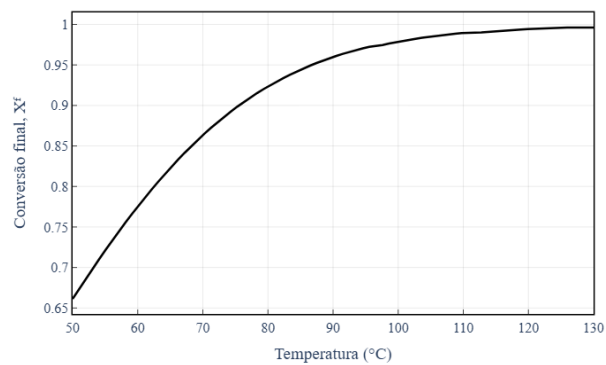
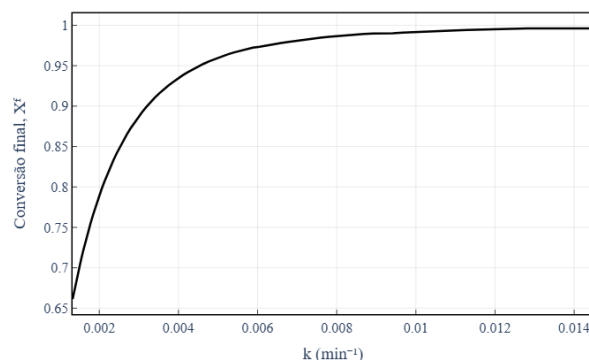


Figura 4. Valores da conversão final em função da constante cinética



4. Conclusão

A adaptação do modelo empírico presente na literatura, ao reator plug-flow culminou em conversões finais satisfatórias para temperaturas superiores a 75 °C. Observa-se que a faixa de temperatura para que a reação progrida significativamente é expressivamente inferior à utilizada no processo com ácido sulfúrico concentrado, que ocorre tipicamente a 250 °C. Apesar de o artigo original da cinética obter conversões de até 96% a 100 °C por três horas, o reator tubular simulado alcançou uma conversão final de 80% neste mesmo intervalo de tempo. Essa diferença pode ser atribuída principalmente devido às distinções entre os regimes de operação, dado que o experimento original foi conduzido em escala de bancada sob regime de batelada, caracterizado por condições mais favoráveis de mistura e maior tempo de contato efetivo entre reagentes.

Em contraste a isso, é possível elevar a conversão rapidamente com aumentos na temperatura. Desta maneira, para temperaturas próximas a 130 °C, ainda inferiores às do processo convencional, é possível obter conversões finais altas. Com estas condições, o sistema apresenta condição operacional estável, o que reforça a viabilidade do processo proposto.

Referências

Bialik, M., Sedin, P., & Theliander, H. (2008). Boiling point rise calculations in sodium salt solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(4), 1283–1287.

ROSALES, G. D.; RUIZ, M. C.; RODRIGUEZ, M. H. Study of the extraction kinetics of lithium by leaching β -spodumene with hydrofluoric acid. *Minerals*, v. 6, n. 4, 1 dez. 2016.

GUO, H., YU, H. zhao, ZHOU, A. an, LÜ, M. hua, WANG, Q., KUANG, G., & WANG, H. dong. (2019). Kinetics of leaching lithium from α -spodumene in enhanced acid treatment using HF/H₂SO₄ as medium. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 29(2), 407–415.