

## DESENVOLVIMENTO DE MODELO MATEMÁTICO DA EXTRAÇÃO DE METAIS POR SOLVENTES ORGÂNICOS

M. Nascimento<sup>1</sup>, C. S. Sousa Junior<sup>2</sup>, I. O. C. Masson<sup>1</sup>, O. G. C. da Cunha<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Coordenação de Processos Metalúrgicos e Ambientais, Centro de Tecnologia Mineral  
Av. Pedro Calmon, 900, Rio de Janeiro, RJ, 21941-908. e-mail: [marisa@cetem.gov.br](mailto:marisa@cetem.gov.br)

<sup>2</sup>Departamento de Química, Instituto Federal do Rio de Janeiro (IFRJ)  
Rua Senador Furtado, 121, Rio de Janeiro, RJ, 20270-021. e-mail: [clenilsonjunior@gmail.com](mailto:clenilsonjunior@gmail.com)

<sup>3</sup>Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)  
Av. Horácio Macedo, 2030, bl E, Rio de Janeiro, RJ, 21941-909. e-mail: [osvaldo@ufrj.br](mailto:osvaldo@ufrj.br)

### RESUMO

A extração por solventes orgânicos de íons metálicos em meio sulfato foi estudada em um sistema sulfatos – ácido sulfúrico – água – extratante – diluente utilizando um modelo matemático baseado em informações termodinâmicas e equações de balanço de massa e carga.

Os coeficientes de atividade de todos os solutos envolvidos nos equilíbrios estudados foram calculados através da equação de Davies modificada. A aplicação do modelo de equilíbrio proposto para a extração permitiu calcular a concentração de todas as espécies consideradas em solução a partir de valores de entrada de concentração iônica total e pH de equilíbrio em solução.

Foi possível determinar as espécies de complexo orgânico metálico para os íons Mn, Ni, Cu e Co utilizando-se D2EHPA em isoparafina como sistema extratante. As constantes de equilíbrio para as reações químicas de extração também foram determinadas. A comparação dos resultados previstos com o modelo matemático proposto, dentro dos limites de variáveis de entrada testadas teve bom ajuste quando comparado com os resultados experimentais nas mesmas condições.

**PALAVRAS-CHAVE:** extração por solvente; modelagem; D2EHPA.

## 1. INTRODUÇÃO

A modelagem de processos é ferramenta útil por fornecer plataforma de conhecimento das operações e, o desenvolvimento de um modelo capaz de prever o comportamento de equilíbrio em diversas condições. A modelagem tem como principais objetivos a apresentação das análises de processos como uma ferramenta útil e poderosa na solução de problemas, a otimização de processos e entendimento profundo dos processos em análise, o desenvolvimento de modelos matemáticos em geral, a resolução dos modelos matemáticos por meio da utilização de técnicas analíticas e numéricas e, a análise do sistema através da simulação computacional (Tanaka, 1990).

No desenvolvimento de modelos termodinâmicos para a extração de solvente, a não idealidade do soluto deve ser considerada, quando licores concentrados ou com elevadas forças iônicas são tratados, dificultando o desenvolvimento de novos procedimentos. Muitas equações que explicam a não-idealidade desses solutos para altos valores de força iônica têm sido desenvolvida semi-empiricamente e proposta na literatura (Samson *et al.*, 1999; Pitzer, 1973; Pitzer e Mayorga, 1973; Juang e Su, 1992). Os parâmetros cinéticos e termodinâmicos da extração por solvente de metais divalentes foi investigado por Simonin *et al.* (2003) e Darvishi *et al.* (2005), que estudaram variáveis diretamente ligadas à extração metálica, como: razão aquoso/orgânico (A/O), pH, coeficiente de distribuição,  $K_{eq}$  e natureza das espécies extraídas em diferentes condições. Todos esses parâmetros podem ser determinados graficamente ou por análise numérica dos resultados experimentais. A metodologia para o desenvolvimento do modelo usado neste trabalho é similar à que foi utilizado por Lee *et al.* (2001) para a extração de zinco.

A formulação de modelos matemáticos de equilíbrios químicos hidrometalúrgicos leva em consideração sempre a correção das atividades das espécies devida suas altas concentrações presentes. Numerosos modelos têm sido desenvolvidos para o cálculo dos coeficientes de atividade de íons. O mais tradicional modelo de Debye-Hückel, não aplicável ao caso de soluções concentradas, que é o caso normalmente dos processos hidrometalúrgicos. O modelo de Debye-Hückel é válido até a força iônica ( $I$ ) de 100 mmol/L (Butler, 1998). Mais recentemente, outros modelos têm mostrado claramente com precisão os efeitos da atividade química em eletrólitos concentrados. Pitzer (1973) descreveu um modelo semi-empírico que é válido para soluções com força iônica superior a 1000 mmol/L. É o modelo mais utilizado que pode prever com alguma precisão o comportamento termodinâmico de soluções eletrolíticas concentradas. Segundo Lee *et al.* (2001), em soluções eletrolíticas, ocorre a formação de vários compostos estáveis entre os íons existentes, e assim, a força iônica sofre grande efeitos.

Nesse trabalho, a extração por solventes orgânicos de íons metálicos em meio sulfato foi estudada em um sistema sulfatos – ácido sulfúrico – água – extratante – diluente utilizando um modelo matemático baseado em informações termodinâmicas e equações de balanço de massa e carga.

Soluções de  $H_2SO_4$  são frequentemente utilizadas como agente de lixiviação de minérios de metais divalentes, e por esse motivo, existe uma preocupação de se corrigir a concentração das espécies contendo sulfato (Bafghi *et al.*, 2008; Paixão *et al.*, 1995; Carvalhido *et al.*, 2001). Considerando que a dissociação do íon bissulfato em hidrogênio e do íon sulfato é incompleta, uma análise termodinâmica da solução de ácido não é trivial, isto é, assume-se que o  $H_2SO_4$  não está presente como molécula pelo fato de ocorrer a sua total dissociação, formando os íons hidrogênio ( $H^+$ ) e bissulfato ( $HSO_4^-$ ). Nas concentrações de ensaios hidrometalúrgicos, a força iônica tem forte influência sobre os coeficientes de atividade destes solutos. Para calcular os coeficientes de atividade destes solutos, a reação de formação de complexos entre íons de cargas opostas são consideradas. As reações de formação destas espécies consideradas neste estudo são apresentadas na Tabela 1, juntamente com o balanço de massa de reação e equilíbrio carga.

Supondo que D2EHPA existe como um dímero ( $H_2A_2$ ) em solventes alifáticos (Ritcey e Ashbrook, 1970), como a isoparafina, a reação de extração de metais divalentes com D2EHPA pode ser escrita como na Equação abaixo (Biswas *et al.*, 2000).

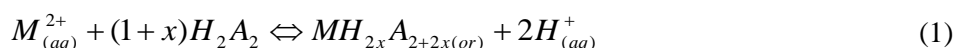


Tabela 1. Equilíbrio químico dos solutos e equações de balanço de massa e carga para as espécies.

Reação	Constante de equilíbrio	Referências	
$H_2O = H^+ + OH^-$	$K_1 = 1.00 \times 10^{-14}$	Smith e Martell, 1982.	
$H^+ + SO_4^{2-} = HSO_4^-$	$K_2 = 9.85 \times 10^1$		
$Mn^{2+} + SO_4^{2-} = MnSO_{4(aq)}$	$K_3 = 190$	Bjerrum <i>et al.</i> , 1958; Smith e Martell, 1982; Landolt-Börnstein, 1999.	
$Ni^{2+} + SO_4^{2-} = NiSO_{4(aq)}$	$K_4 = 1.92 \times 10^2$		
$Co^{2+} + SO_4^{2-} = CoSO_{4(aq)}$	$K_5 = 1.97 \times 10^2$		
$Cu^{2+} + SO_4^{2-} = CuSO_{4(aq)}$	$K_6 = 251.2$		
$Mn^{2+} + HSO_4^- = MnHSO_4^+$	$K_7 = 181.97$		
$Ni^{2+} + HSO_4^- = NiHSO_4^+$	$K_8 = 2.18 \times 10^2$		
$Co^{2+} + HSO_4^- = CoHSO_4^+$	$K_9 = 2.19 \times 10^2$		
$Cu^{2+} + HSO_4^- = CuHSO_4^+$	$K_{10} = 229.1$		
$Mn^{2+} + OH^- = MnOH^+$	$K_{11} = 6.27 \times 10^3$		
$Ni^{2+} + OH^- = NiOH^+$	$K_{12} = 1.26 \times 10^4$		
$Co^{2+} + OH^- = CoOH^+$	$K_{13} = 1.99 \times 10^4$		
$Cu^{2+} + OH^- = CuOH^+$	$K_{14} = 5.01 \times 10^7$		
$Mn^{2+} + 2OH^- = Mn(OH)_2$	$K_{15} = 6.31 \times 10^{12}$		
$Ni^{2+} + 2OH^- = Ni(OH)_2$	$K_{16} = 1.00 \times 10^8$		
$Co^{2+} + 2OH^- = Co(OH)_2$	$K_{17} = 2.51 \times 10^8$		
$Cu^{2+} + 2OH^- = Cu(OH)_2$	$K_{18} = 1.58 \times 10^{16}$		
<b>Equações de balanço de massa</b>			
$[Mn]^i = [Mn^{2+}] + [MnSO_4] + [MnHSO_4^+] + [MnOH^+] + [Mn(OH)_2] + (V_{or}/V_{aq}) [MnH_{2x}A_{2+2x}]$ $[Ni]^i = [Ni^{2+}] + [NiSO_4] + [NiHSO_4^+] + [NiOH^+] + [Ni(OH)_2] + (V_{or}/V_{aq}) [NiH_{2x}A_{2+2x}]$ $[Co]^i = [Co^{2+}] + [CoSO_4] + [CoHSO_4^+] + [CoOH^+] + [Co(OH)_2] + (V_{or}/V_{aq}) [CoH_{2x}A_{2+2x}]$ $[Cu]^i = [Cu^{2+}] + [CuSO_4] + [CuHSO_4^+] + [CuOH^+] + [Cu(OH)_2] + (V_{or}/V_{aq}) [CuH_{2x}A_{2+2x}]$			
<b>Equações de balanço de carga</b>			
$[H^+] + [MnHSO_4^+] + [MnOH^+] + 2[Mn^{2+}] = [OH^-] + [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}]$ $[H^+] + [NiHSO_4^+] + [NiOH^+] + 2[Ni^{2+}] = [OH^-] + [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}]$ $[H^+] + [CoHSO_4^+] + [CoOH^+] + 2[Co^{2+}] = [OH^-] + [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}]$ $[H^+] + [CuHSO_4^+] + [CuOH^+] + 2[Cu^{2+}] = [OH^-] + [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}]$			

O coeficiente de distribuição de metal (D) pode ser calculado como relação entre a concentração total (mmol/L) de  $M^{2+}$  na fase orgânica ( $[M^{2+}]_{(or,t)}$ ) pela concentração na fase aquosa ( $[M^{2+}]_{(aq,t)}$ ), de acordo com a Equação 2 em equilíbrio.

$$D = \frac{[MH_{2x}A_{2+2x}]_{(or,t)}}{[M^{2+}]_{(aq,t)}} \quad (2)$$

A  $K_{eq}$  para a reação de extração pode ser representada segundo a Equação 3.

$$K_{eq} = \frac{[MH_{2x}A_{2+2x}] \cdot [H^+]^2}{[M^{2+}] \cdot [H_2A_2]^{(1+x)}} \cdot \frac{\gamma_{MH_{2x}A_{2+2x}} \cdot \gamma_{H^+}^2}{\gamma_{M^{2+}} \cdot \gamma_{H_2A_2}^{(1+x)}} \quad (3)$$

Aplicando o logaritmo em ambos os lados da Equação 3, após incluir a Equação 2 na Equação 3, obtêm-se a Equação 4:

$$\log D - 2pH = (1+x) \log [H_2A_2] + \log K_{eq} - \log \frac{\gamma_{MH_{2x}A_{2+2x}} \cdot \gamma_{H^+}^2}{\gamma_{M^{2+}} \cdot \gamma_{H_2A_2}^{(1+x)}} \quad (4)$$

A concentração de  $H_2A_2$  na Equação 4 no equilíbrio é dada pela Equação 5:

$$[H_2A_2] = [H_2A_2]_{inicial} - 2(1+x)[MH_{2x}A_{2+2x}] \quad (5)$$

Então, excluindo a ultimo termo da Equação 4, seguindo pela adição da Equação 5 na Equação 4, obtém-se a Equação 6:

$$\log D - 2pH = (1 + x) \log \{ [H_2A_2]_{inicial} - 2(1 + x)[MH_{2x}A_{2+2x}] \} + \log K_{eq} \quad (6)$$

Por fim, ao construir um gráficos de LogD-2pH versus concentração de D2EHPA, será possível calcular o coeficiente estequiométrico e a constante de equilíbrio da reação de formação dos compostos orgânicos estáveis.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

A solução de sulfato dos quatro metais foram preparadas pela dissolução de  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ ,  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  e  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  em água deionizada. O pH da solução aquosa foi condicionado inicialmente com a adição de solução de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ). A solução de D2EHPA (RHODIA) foi preparada pela dissolução em isoparafina 17/21 (UNIPAR) sem nenhuma purificação inicial nas concentrações de 0,05, 0,1 e 0,2 M.

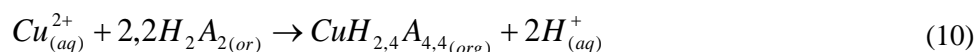
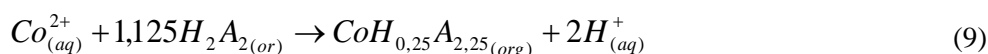
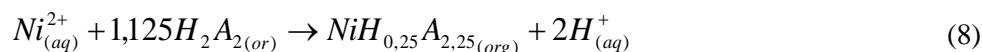
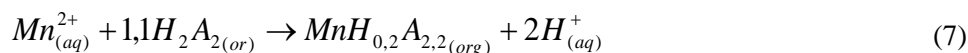
Alíquotas de iguais volumes (25 mL) das soluções aquosas ( $V_{aq}$ ) e orgânicas ( $V_{or}$ ) foram contatadas em um Becker de vidro de 100 mL e agitadas magneticamente, com auxílio de uma placa de agitação da marca IKA, em velocidade adequada por 5 minutos à temperatura de 298,15K. Depois de decorrido esse tempo de contato, as fases aquosas e orgânicas foram decantadas por 40 minutos a separadas em funil de decantação. As concentrações dos metais divalentes da fase aquosa ( $[M^{2+}]_{(aq,f)}$ ) foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica (Spectra model 50B) e as concentrações da fase orgânica ( $[MH_{2x}A_{2+2x}]$ ) foram determinadas usando balanço de massa para cada espécie formada. O pH foi medido usando um pHmetro (DIGIMED).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Constante de equilíbrio a determinação do complexo metálico

Após as observações dos resultados analíticos experimentais, duas incógnitas,  $x$  e  $K_{eq}$ , podem ser determinadas a partir da Equação (6). O método de estimativa não-linear Quasi-Newton foi aplicado e os resultados para  $x$  e  $K_{eq}$  foram encontrados, com um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) com valores adequados para Manganês, Níquel, Cobalto e Cobre. Portanto, pela regressão não-linear, realizada no software Statistica®, as espécies de Mn (II), Ni(II), Co(II) e Cu(II), extraídas para a fase orgânica, podem ser representadas como  $MnH_{0,2}A_{2,2}$ ,  $NiH_{0,25}A_{2,25}$ ,  $CoH_{0,25}A_{2,25}$  e  $CuH_{2,4}A_{4,4}$ .

De acordo com Ritcey e Ashbrook (1984), algumas considerações devem ser levadas em conta na extração por solvente, quando se utiliza um extratante organofosforado. Para metais com a mesma carga, a extração é inversamente proporcional ao raio iônico, isto é, quanto menor o íon, mais efetiva será a extração. Este fato foi observado na extração dos metais divalentes com o D2EHPA, pois os raios iônicos dos metais divalentes decrescem na seguinte ordem:  $Mn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Cu^{2+}$ . Sendo assim, o  $Cu^{2+}$  é o íon extraído com maior facilidade, seguindo pelo  $Co^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ , e por último o íon  $Mn^{2+}$  e, esse fato é confirmado pelas espécies orgânicas extraídas (Equações 7 à 10) e pelos valores de  $K_{eq}$  determinados.



### 3.2. Modelo termodinâmico

O número de solutos na fase aquosa antes da extração é de dez ( $M^{2+}$ ,  $MSO_4$ ,  $MHSO_4^+$ ,  $M(OH)^+$ ,  $M(OH)_2$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^-$  e  $H_2O$ ) e as constantes utilizadas para a construção do modelo termodinâmico podem ser verificadas na Tabela 1. Dez equações independentes são necessárias para resolver as dez variáveis desconhecidas. Primeiramente, a atividade de água é considerada um como uma aproximação. Em segundo lugar, a atividade do hidrogênio é obtida a partir do valor de pH inicial. As atividades dos oito solutos restantes são calculadas pela solução das equações de seis equilíbrios químicos, um balanço de massa de do metal divalente e um balanço de carga simultaneamente (Tabela 1). Então, um total de oito variáveis e 8 equações forma o sistema que tem sido resolvido pelo método de Newton para sistemas de equações lineares. Este procedimento foi aplicado para determinar a distribuição das espécies na solução, no equilíbrio, antes da extração. Depois de definir todos os coeficientes de atividade iguais a 1, as oito equações são resolvidas e as oito variáveis determinadas. A força iônica é calculada e os coeficientes de atividade também são calculados pela equação de Davies modificada. Todas as etapas são repetidas até que o critério de convergência é satisfeito.

As Figuras 1 a 4 ilustram a distribuição de solutos que contém manganês, níquel, cobalto e cobre, em valores de pH entre 0 e 5, quando a concentração inicial do metal divalente ( $[M^{2+}]_i$ ) é mantida em 0,00805 mol/L. Na especiação dos solutos de manganês, níquel e cobalto a espécie dominante em pH baixo é  $MHSO_4^+$  ( $MnHSO_4^+$ ,  $NiHSO_4^+$  e  $CoHSO_4^+$ ) e da fração livre do metal divalente aumenta com o incremento do pH. Na especiação dos solutos de cobre a espécie dominante em pH baixo é  $CuHSO_4^+$  e, após um aumento de pH, as espécies  $Cu^{2+}$  e  $CuSO_4$  mantêm faixas de concentração bem próximas. Nos demais casos, com o aumento do valor do pH ocorre um incremento do percentual das espécies metálicas divalentes, devido a formação dos demais solutos na solução aquosa.

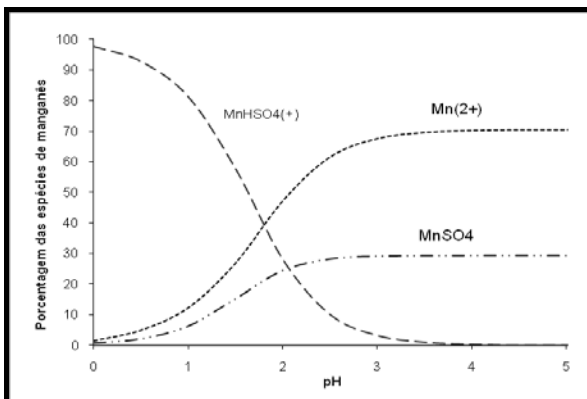


Figura 1. Gráfico da especiação do Manganês construída pelo modelo termodinâmico.

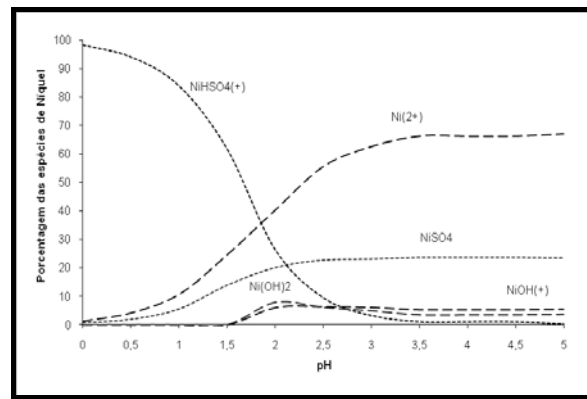


Figura 2. Gráfico da especiação do Níquel construída pelo modelo termodinâmico.

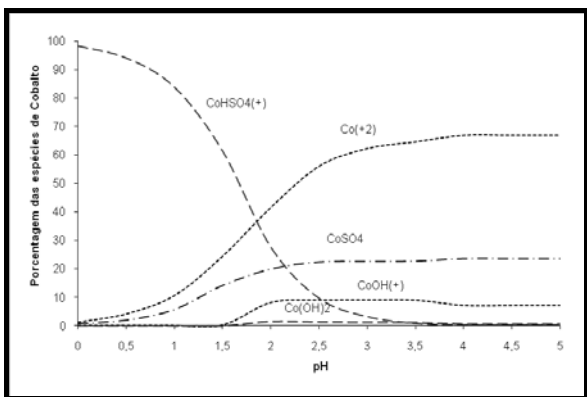


Figura 3. Gráfico da especiação do Cobalto construída pelo modelo termodinâmico.

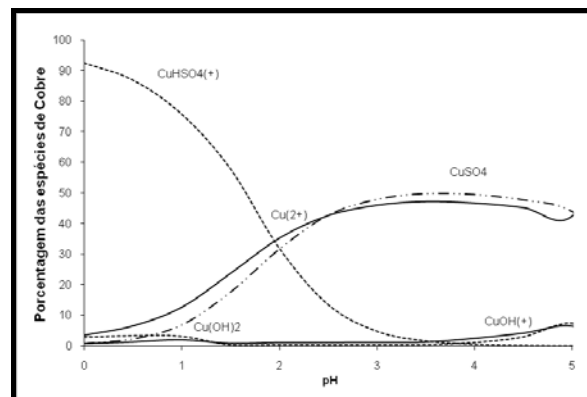


Figura 4. Gráfico da especiação do Cobre construída pelo modelo termodinâmico.

As espécies químicas, após extração com D2EHPA são treze ( $M^{2+}$ ,  $MSO_4$ ,  $MHSO_4^+$ ,  $MOH^+$ ,  $M(OH)_2$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^+$ ,  $H_2O$ ,  $H_2A_2$ ,  $MA_2$  e diluente). Os valores de coeficiente de atividade para todas as espécies incluindo  $H_2O$  na fase orgânica foram considerados iguais a 1, devido à ausência de dados na literatura. Então, onze equações independentes são necessárias para calcular a atividade das onze espécies químicas e será obtida a partir de sete equilíbrios químicos e um balanço de massa e um balanço da carga. O método de Newton é novamente utilizado e a metodologia do cálculo é a mesma descrita acima. Para verificar a validade do modelo, os valores de log D obtidos experimentalmente e aqueles calculados pelo modelo estão dispostos graficamente na Figura 5 e 8. A análise estatística mostra um bom ajuste do modelo aos dados experimentais com um nível de confiança de 95% e um coeficiente de correlação de 0,9951, 0,9806, 0,9911 e 0,9855, respectivamente para manganês, níquel, cobalto e cobre.

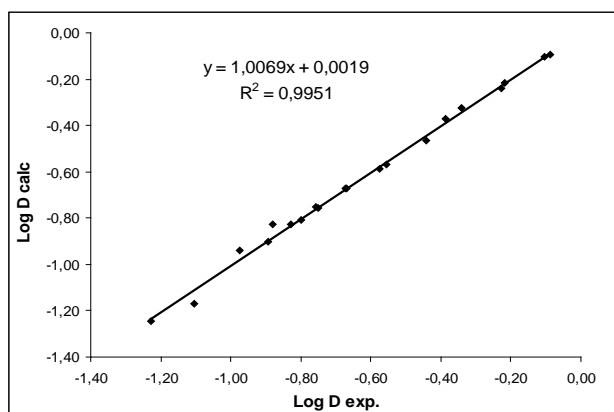


Figura 5. Valores de Log D calculado *versus* Log D experimental para as soluções de Manganês.

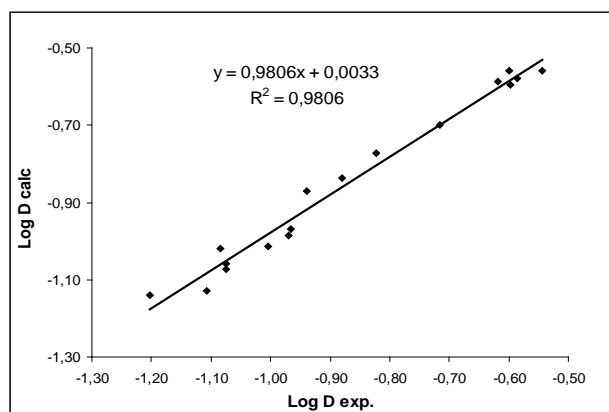


Figura 6. Valores de Log D calculado *versus* Log D experimental para as soluções de Níquel.

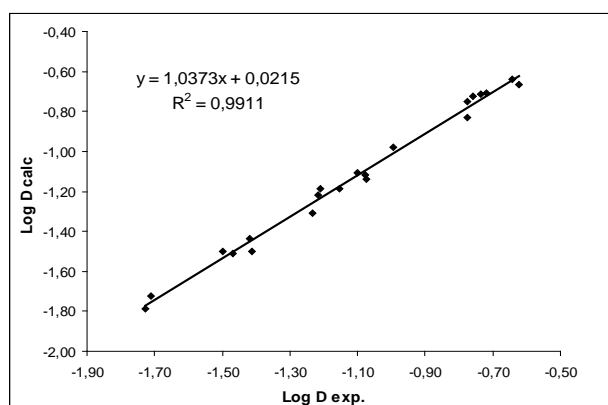


Figura 7. Valores de Log D calculado *versus* Log D experimental para as soluções de Cobalto.

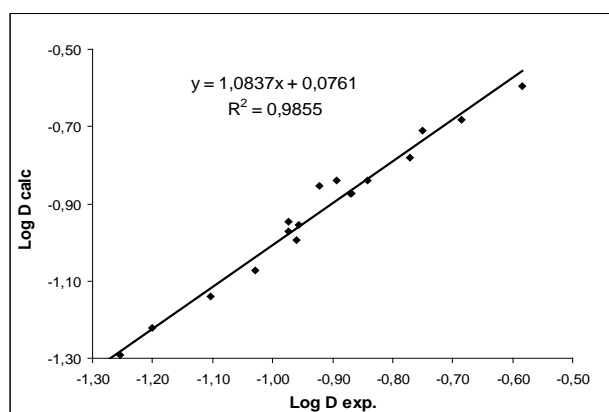


Figura 8. Valores de Log D calculado *versus* Log D experimental para as soluções de Cobre.

#### 4. CONCLUSÕES

Os estudos mostram que as espécies aquosas extraídas de manganês, níquel, cobalto e cobre foram  $MnH_{0,2}A_{2,2}$ ,  $NiH_{0,25}A_{2,25}$ ,  $CoH_{0,25}A_{2,25}$  e  $CuH_{2,4}A_{4,4}$  (onde HA é D2EHPA) e a constante de equilíbrio calculada com a extração de dados experimentais, utilizando Quasi-Newton regressão método não-linear foram encontrados valores de  $5,18 \times 10^{-4}$ ,  $2,40 \times 10^{-5}$ ,  $2,10 \times 10^{-5}$  e  $2,52 \times 10^{-1}$ , respectivamente. Os valores de  $K_{eq}$  confirmam que para metais de mesma carga, a extração é inversamente proporcional ao raio iônico pois, quanto menor o íon, mais efetiva será a extração.

As concentrações e os coeficientes de atividade das espécies em solução antes da extração foram calculados a utilizando o valor do pH e a concentração total de manganês, níquel, cobalto e cobre foi calculado usando a equação de Davies modificada. Os valores dos coeficientes de distribuição previstos pelo modelo para a extração de Mn (II), Ni (II), Co (II) e Cu (II) estão em boa concordância quando comparados com resultados experimentais.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bafghi, M.S., Zakeri, A., Ghasemi, Z. & Adeli, M. Reductive dissolution of manganese ore in sulfuric acid in the presence of iron metal. *Hydrometallurgy*, 90, p. 207-212, 2008.

Bjerrum, J., Schwarzenbach, G. & Sillen, L.G. Stability constants of Metal-ion Complexes. v. 2, The Chemical Society, London, UK, 1958.

Butler, J.N. & Cogley, D.R., Ionic equilibrium -solubility and pH calculations. John Wiley & Sons, New York, USA. p. 485-582, 1998.

Carvalhido, C. A., Pedrosa, M. F. & Martins, A. H. Extração por solventes aplicada à remoção de metais pesados presentes no licor de lixiviação do minério de manganês da Mina do Azul (PA). *Revista Escola de Minas*, 54, p. 227-231, 2001.

Darvishi, D., Haghshenas, D.F., Keshavarz Alamdarib, E., Sadrnezhada, S.K. & Halalia. MSynergistic effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D2EHPA. *Hydrometallurgy*, 77, p. 227-238, 2005.

Juang, R.S. & Su, J.Y. Thermodynamic equilibria of the extraction of cobalt(II) from sulfate solutions with bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *IEC. Res.*, 31, p. 2395-2400, 1992.

Landolt-Börnstein, Thermodynamic properties of inorganic material, Part 1. Scientific Group Thermodata Europe (SGTE), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, German, p. 405, 1999.

Lee, M. S.; Ahn, J.G. & Son, S.H. Modeling of solvent extraction of zinc from sulphate solutions with D2EHPA. *Materials Transactions*, 42, p. 2248-2552, 2001.

Paixão, J.M.M., Amaral, J.C., Memória, L.E. & Freitas, L.R. Sulphation of Carajás manganese ore. *Hydrometallurgy*, 39, p. 215-222, 1995.

Pitzer, K.S. & Mayorga, K.P. Thermodynamic of electrolyte. II. Activity and osmotic coefficient for strong electrolytes with one or both ions univalent, *The Journal of Physical Chemistry*, 77, p. 2300-2308, 1973.

Pitzer, K.S. Thermodynamic of electrolyte. I. Theoretical basis and general equations, *The Journal of Physical Chemistry*, 77, p. 268-277, 1973.

Ritcey, G.M. & Ashbrook, A.W. Solvent extraction: principles and applications to process metallurgy. Elsevier Scientific Publishing Company, v. 1 e 2, Netherlands, 1984.

Samson, E., Lemaire, G., Marchand, J. & Beaudoin, J.J. Modeling chemical activity effects in strong ionic solutions. *Computational Materials Science*, 15, p. 285-293, 1999.

Simonin, J. P., Hendrawan, H. & Clodic, G. Study of salt effects on the kinetics of extraction of  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  at trace level by D2EHPA in *n*-dodecane. *Hydrometallurgy*, 69, p. 23-38, 2006.

Smith, R.M. & Martell, A.F. Critical stability constants. v. 5, Plenum Press, 1982.

Tanaka, M. Modelling of solvent extraction equilibria of Cu(II) from nitric and hydrochloric acid solutions with  $\beta$ -hydroxyoxime. *Hydrometallurgy*, 24, p. 317-331, 1990.