



**Um Algoritmo Preliminar para  
Otimização do Processo de Separação dos  
Elementos de Terras Raras pela  
Minimização do Custo Total**

João Marcos Batista do Nascimento

**Monografia em Engenharia Química**

**Orientadores**

Profa. Lídia Yokoyama, D. Sc.

Ysrael Marrero Vera, D. Sc.

Agosto de 2022

**UM ALGORITMO PRELIMINAR PARA OTIMIZAÇÃO  
DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DOS ELEMENTOS  
DE TERRAS RARAS PELA MINIMIZAÇÃO DO CUSTO  
TOTAL**

*João Marcos Batista do Nascimento*

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado por:

---

Fábio de Almeida Oroski, D. Sc.

---

Marcelo de Luccas Dourado, M. Sc.

---

Felipe Sombra dos Santos, D. Sc.

Orientado por:

---

Lídia Yokoyama, D. Sc.

---

Ysrael Marrero Vera, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Agosto de 2022

Do Nascimento, João Marcos Batista.

Um Algoritmo Preliminar Para Otimização Do Processo De Separação Dos Elementos De Terras Raras Pela Minimização Do Custo Total. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2022.

vii, 108 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2022.

Orientadores: Lídia Yokoyama e Ysrael Marrero Vera.

1. Separação de Elementos de Terras Raras. 2. Minimização de Custos. 3. Algoritmo de Otimização. 4. Monografia (Graduação UFRJ/EQ). 5. Lídia Yokoyama e Ysrael Marrero Vera. I. Um Algoritmo Preliminar Para Otimização Do Processo De Separação Dos Elementos De Terras Raras Pela Minimização Do Custo Total.

## **AGRADECIMENTOS**

À minha mãe Andréa e minha vó Severina, pelo suporte emocional e material que, apesar das instabilidades da vida, nunca me faltou.

Ao meu orientador Ysrael, pelo nível técnico das discussões que pudemos ter; pela sua flexibilidade, atento às sugestões, e por me permitir trocar a ênfase da pesquisa até então realizada para criar algoritmos de simulação; pela sua diligência, em corrigir meus erros de raciocínio, planejamento de experimentos e argumentações equivocadas.

À minha orientadora Lídia, por me aceitar como orientando e ter me dado a liberdade de atuar no tema do meu maior interesse.

*“... é uma marca da mente treinada nunca esperar mais precisão no tratamento de um assunto do que sua natureza permite.”*

*- Aristóteles, Ética a Nicômaco.*

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

**UM ALGORITMO PRELIMINAR PARA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO  
DE SEPARAÇÃO DOS ELEMENTOS DE TERRAS RARAS PELA  
MINIMIZAÇÃO DO CUSTO TOTAL**

João Marcos Batista do Nascimento

Agosto, 2022

Orientadores: Profa. Lídia Yokoyama, D. Sc.

Ysrael Marrero Vera, D. Sc.

O presente trabalho se encontra no contexto da criação de um processo obtenção de elementos de terras raras (ETRs) a preços competitivos. Um algoritmo de otimização de minimização do custo de separação foi implementado, levando em consideração o consumo de matérias-primas, energia e investimento de capital, para uma planta de separação simplificada, contendo os circuitos de extração e reextração. A otimização foi feita investigando o tipo de extratante (D2EHPA, P507 e Cyanex 572), concentração do extratante (2, 6 e 10% v/v), pH da alimentação do processo (1 até 2), razão volumétrica entre as fases orgânica e aquosa, Razão A/O, (0,5 até 2) e número de estágios de separação (2 até 15), utilizando um modelo que relaciona o coeficiente de partição das espécies com o pH de equilíbrio da fase aquosa. A condição ótima — de custo mais baixo atendendo uma recuperação superior a 15% e pureza acima de 99,5% — foi definida como D2EHPA 6%v/v, pH inicial 1,8, Razão A/O 2 e 5 estágios de separação, com custo total de 54,12 USD/Kg. A Razão A/O se mostrou a variável isolada com maior efeito sob o custo total, seguido do número de estágios e o pH inicial, com importâncias de 30%, 10% e 8%, respectivamente. O efeito total das três variáveis se mostrou dependente do tipo de extratante e sua concentração. Além disso, observou-se que a recuperação do refinado é um preditor razoável do custo total, com um coeficiente de correlação de 0,85 com o mesmo. Extrapolações do modelo utilizado indicaram que a utilização de maiores Razões A/O, maiores concentrações do D2EHPA e a concentração dos ETRs na alimentação podem render custos ainda menores que aquele da condição ótima.

The abstract of the thesis presented before the Escola de Química (School of Chemistry) as a part of the necessary requirements to attain the BSc degree in Chemical Engineering.

**A PRELIMINARY ALGORITHM FOR RARE EARTH ELEMENTS  
SEPARATION PROCESS OPTIMIZATION THROUGH TOTAL COSTS  
MINIMIZATION**

João Marcos Batista do Nascimento

August, 2022

Mentors: Prof. Lídia Yokoyama, D. Sc.

Ysrael Marrero Vera, D. Sc.

The current work is part of an effort to develop a rare earth elements (REEs) production process at competitive prices. An algorithm that minimizes separation cost was implemented, considering raw materials and energy consumption, as well as capital investments, in a simplified separation plant, encompassing the extraction and stripping circuits. The optimization was carried through varying the extractant (D2EHPA, P507 e Cyanex 572), extractant concentration (2, 6 e 10% v/v), process feed pH (1 to 2), volumetric ratio between aqueous and organic phases, A/O Ratio (0.5 to 2) and the number of separation stages (2 to 15), making use of a model that relates the species partition coefficient with aqueous phase equilibrium pH. The optimal condition — the one with the lowest cost while yielding a recovery higher than 15% and a purity above 99,5% — was established at D2EHPA 6% v/v, feed pH 1.8, A/O Ratio 2 and 5 separation stages, with a total cost of 54.12 USD/Kg. The A/O Ratio showed itself as the most effectful isolate variable upon the total cost, followed by number of stages and feed pH (with importances of 30%, 10% and 8%, respectively). The variables' total effects were shown to be dependent on the extractant and its concentration. Furthermore, it was noticed that the recovery can be a decent predictor of the total cost, showing a correlation coefficient of 0.85 with it. Model extrapolations indicated that the employment of higher A/O Ratios, higher concentrations of D2EHPA and concentrating the REEs on the feed might lead to total costs even lower than those of the established optimal condition.

# SUMÁRIO

<b>1. Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2. Objetivos</b>	<b>4</b>
2.1. Objetivos Gerais	4
2.2. Objetivos Específicos	4
<b>3. Revisão Bibliográfica</b>	<b>5</b>
3.1. Contextualização	5
3.1.1. Os Elementos de Terras Raras	5
3.1.2. Propriedades	6
3.1.3. Aplicações	9
3.1.4. Processo de Obtenção dos ETRs	12
3.1.5. Produção	13
3.2. Técnicas de Separação de ETRs	16
3.2.1. Extração por Solventes (SX)	18
3.2.1.1. Conceitos Básicos da Extração por Solventes	18
3.2.1.2. Reação de Extração	20
3.2.1.3. Saponificação	23
3.3. Balanço de Massa (BM)	26
3.3.1. Equação Independente do Modelo de Coeficiente de Partição	26
3.3.2. Modelos para o Coeficiente de Partição	28
3.3.3. Acoplamento do Modelo de Coeficiente de Partição e BM	33
3.3.4. Resolução das Equações	35
3.4. Cálculo de Custo	36
3.4.1. Custo Total	36
3.4.1.1. Árvore de Custos	36
3.4.1.2. Planta de Extração Simplificada	38
3.4.2. Cálculos Preliminares	40
3.4.3. Custo de Capital	41
3.4.3.1. Equipamentos	41



3.4.3.1.1. Células	42
3.4.3.1.2. Tubulação	43
3.4.3.1.3. Bombas	44
3.4.3.1.4. Outros	45
3.4.3.2. Inventário	45
3.4.4. Custo de Operação	46
3.4.4.1. Energia Elétrica	46
3.4.4.2. Matérias-Primas	46
3.4.4.2.1. OTRs	47
3.4.4.2.2. Ácido	48
3.4.4.3. Operários	49
3.4.4.4. Reposição do Inventário	49
3.5. Escolha dos Parâmetros de Otimização	52
3.5.1. Escolha do ácido, extratante e suas concentrações	53
3.5.2. Escolha da Razão A/O e número de estágios	56
3.5.3. Problemas com a parametrização apresentada	57
3.5.4. Parametrização do modelo $\log D \times \text{pHeq}$	59
3.5.5. Variáveis não investigadas	60
3.5.5.1. Temperatura	60
3.5.5.2. Pressão	61
3.5.5.3. Solvente orgânico	61
3.5.5.4. Tempo de reação	62
<b>4. Metodologia</b>	<b>63</b>
4.1. Resumo do algoritmo	63
4.2. Experimentação	64
4.2.1. Preparo de Soluções	65
4.2.1.1. Justificativa do uso de um licor sintético de ETRs	65
4.2.1.2. Preparo das soluções de ETRs	66
4.2.1.3. Preparo das soluções orgânicas	67

4.2.2. Experimentos em Escala de Bancada	68
4.2.3. Experimentos em Escala Mini-Piloto	68
4.2.4. Separação de Fases	71
4.2.5. Análises Físico-Químicas	72
4.2.5.1. Quantificação de ETRs	72
4.2.5.2. Quantificação de prótons	73
4.3. Dados utilizados	73
4.3.1. Dados Experimentais	73
4.3.2. Dados para o BM	73
4.3.3. Dados para os Cálculos de Custo	75
4.4. Premissas para os Modelos de Regressão Linear	75
<b>5. Resultados e Discussão</b>	<b>78</b>
5.1. Resumo das Simulações	78
5.2. Condição Ótima	83
5.2.1. Porque Essa é a Condição Ótima	84
5.2.2. Visualizando a Curva de Extração da Condição Ótima	85
5.3. Correlações Entre Algumas Variáveis e o Custo	86
5.3.1. Relação entre Recuperação e Custo	86
5.3.2. Detalhamento dos Custos	88
5.3.3. Importância das Variáveis de Entrada no Custo	89
5.4. Extrapolações	91
5.4.1. Aumento da Razão A/O e Número de Células	92
5.4.2. Aumento da Concentração da Alimentação	93
<b>6. Conclusão</b>	<b>97</b>
<b>7. Etapas Futuras</b>	<b>99</b>
7.1. Melhorar Estimativas	99
7.2. Obtenção da Fração Pesada Pura	100
<b>8. Referências Bibliográficas</b>	<b>102</b>
<b>9. Apêndice A - Código Fonte</b>	<b>108</b>

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

%E	Percentual de Extração
%v/v	Concentração volume/volume
%w/w	Concentração peso/peso
BC	Balanço de Cargas
BM	Balanço de Massa
CIF	Custo, Seguro e Frete ( <i>Cost, Insurance and Freight</i> )
D	Coefficiente de Partição (m.q. Razão de Distribuição)
E&CE	Extratante e Concentração de Extratante
ETR(s)	Elemento(s) de Terras Raras
FOB	<i>Free on Board</i>
IX	Troca Iônica ( <b>Ionic Exchange</b> )
NC	Número de células (m.q. número de estágios)
OTR(s)	Óxido(s) de Terras Raras
pH <sub>eq</sub>	pH da fase aquosa em equilíbrio com a fase orgânica
pH <sub>i</sub>	pH inicial (m.q. pH da alimentação aquosa)
R, R <sub>A/O</sub> , Razão A/O	Razão volumétrica entre as fases aquosa e orgânica
R <sub>C/R</sub>	Razão Carga-Raio
RP	Regime Permanente
STP	Reextração ( <b>Stripping</b> )
SX	Extração por Solventes ( <b>Solvent Extraction</b> )
USD	Dólares Americanos ( <b>US Dollars</b> )
β	Fator de Separação

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Os elementos de terras raras na tabela periódica.	5
Figura 2: Abundância dos elementos químicos na crosta terrestre (ETRs em azul).	6
Figura 3: Efeito da contração lantanídica nos raios iônicos dos ETRs.	7
Figura 4: Corte típico dos ETRs em leves e pesados.	9
Figura 5: As aplicações dos ETRs.	10
Figura 6: Fluxograma de obtenção dos ETRs	12
Figura 7: Produção estimada de OTRs em 2021 por país, em toneladas.	14
Figura 8: Reservas estimadas de OTRs em 2021 por país, em milhões de toneladas.	15
Figura 9: Explosão nos preços dos ETRs em 2011.	16
Figura 10: Esquema de uma extração por solventes contracorrente.	20
Figura 11: Estruturas dos extratantes P204 (ou D2EHPA), e P507.	21
Figura 12: O complexo formado entre o P204 na forma de dímero e um ETR.	22
Figura 13: zoom nos primeiros estágios da SX contracorrente.	27
Figura 14: Curvas do $\log D \times \log [H^+]$ para o sistema (HCl, ácido cítrico)-D2EHPA para diferentes ETRs.	34
Figura 15: Árvore de Custos	37
Figura 16: Fluxograma de processo da planta mínima de SX.	39
Figura 17: Curvas de %E e $\beta$ para o sistema P507-HCl.	54
Figura 18: Curvas de %E e $\beta$ para o sistema P507-HNO <sub>3</sub> .	54
Figura 19: Curvas de %E e $\beta$ para o sistema Cyanex 272-HCl.	55
Figura 20: Curvas de %E e $\beta$ para o sistema Cyanex 272-HCl.	55
Figura 21: %E obtidos na planta mini piloto nas condições definidas pela isoterma.	56
Figura 22: Isoterma de Extração do Dy.	57
Figura 23: Exemplo de curva $\log D \times pH_{eq}$ .	59
Figura 24: Diagrama simplificado do algoritmo.	64
Figura 25: Esquema de uma célula de extração do tipo mixer-settler.	69
Figura 26: Arranjo de mixer-settlers em contracorrente.	69
Figura 27: Foto de uma das plantas mini-piloto realizadas.	70
Figura 28: Histogramas das variáveis independentes não categóricas e a variável dependente.	79
Figura 29: Frequência relativa das variáveis mudas na lista de aprovadas.	80

Figura 30: Distribuição dos fatores de separação para as diferentes combinações de E&CE.	<b>81</b>
Figura 31: Superfícies de resposta das variáveis ao custo total.	<b>82</b>
Figura 32: Cotações da última década para o $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .	<b>83</b>
Figura 33: Curvas de Extração do Neodímio e do Samário.	<b>86</b>
Figura 34: Relação entre Recuperação e Custo Total.	<b>87</b>
Figura 35: Custos detalhados de 11 condições espaçadas na lista.	<b>89</b>
Figura 36: Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis e interações no custo total.	<b>90</b>
Figura 37: Superfícies de resposta das variáveis extrapoladas ao custo total.	<b>93</b>
Figura 38: Superfícies de resposta comparando o efeito da concentração da alimentação no custo total.	<b>94</b>
Figura 39: Custos detalhados de 11 condições espaçadas na lista de aprovadas da simulação com a alimentação concentrada.	<b>95</b>
Figura 40: Extração fracionada acoplada a uma seção de reextração.	<b>101</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Aplicações dos ímãs de neodímio e valores típicos de %w/w Dy destes ímãs.	11
Tabela 2: A composição dos ETRs em amostras de solo das reservas.	15
Tabela 3: Patentes aplicadas na área de redução do impacto ambiental causado pela saponificação de extratante na separação de ETRs.	25
Tabela 4: Constantes de equilíbrio para diferentes ETRs e solventes, num sistema HCl-P204.	61
Tabela 5: Principais diferenças entre experimentos em escala de bancada e mini piloto.	71
Tabela 6: Obtenção dos coeficientes da curva $\log D \times \text{pHeq}$ para diferentes sistemas de extração.	74
Tabela 7: Especificações da simulação.	74
Tabela 8: Estatísticas da recuperação e fator de separação médio.	80
Tabela 9: Resumo da melhor condição.	83
Tabela 10: Comparação da condição ótima com os valores extremos de recuperação e pureza.	85

# 1. Introdução

Os elementos de terras raras (ETRs) são um conjunto de elementos químicos necessários para a fabricação de produtos associados à geração de energia mais limpa ou maior eficiência energética (VERA, 2015).

Sejam catalisadores petroquímicos, telas de *smartphones* ou motores elétricos, os ETRs estão presentes no cotidiano de maneira direta ou indiretamente (CANADA, 2018). Ao passo que a demanda pelos ETRs nestas aplicações aumenta, e que mais países estabelecem políticas de desenvolvimento orientadas a um consumo mais sustentável de energia, a oferta dos ETRs não segue necessariamente o mesmo curso.

A China domina a produção de ETRs, tendo, em 2021, sido a responsável pela produção de 60% dos óxidos de terras raras (OTRs) (USGS, 2022). Entretanto, essa figura inclui como produção quaisquer obtenção dos OTRs separados dos demais elementos que não são terras raras, não necessariamente separados uns dos outros (USGS, 2022). Porém, o valor real destes elementos está em obtê-los, além de separados dos não-ETRs, separados entre si. Os países que produzem OTRs, mas não geram os óxidos puros, como é o caso do Brasil, acabam por exportar a matriz de OTRs para a China (DNPM, 2014, 2017). Segundo o DNPM (2017), a China é o país que controla o preço dos óxidos indica que a produção dos OTRs puros possa ser significativamente superior a 60%.

A título de ilustração, a monazita é um dos minerais mais comuns para a produção de ETRs e tipicamente contém uma composição ~60% de OTRs (ROSENTAL, 2008). O mineral chegou a ser cotado em 2019 na faixa de 1680~1900 USD/ton (MOHD SALEHUDDIN, ISMAIL, *et al.*, 2019). Apenas o Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, encontrado na monazita brasileira em teores de ~17% do conteúdo de OTRs (OLIVEIRA, CARNEIRO, *et al.*, 2020, ROSENTAL, 2008) foi cotado a ~95.000 USD/Ton em setembro de 2022 (“SMM”, 2022).

A produção dos OTRs puros concentrada na China torna a oferta local maior, alavancando avanços tecnológicos e agregando valor à cadeia produtiva nacional, de forma que a China também é consumidora de cerca de 60~70% dos OTRs produzidos mundialmente (DNPM, 2017). Assim, a China visa obter vantagem competitiva não somente na etapa da separação, mas também da cadeia produtiva que segue.

Em 2010, por um breve período de tempo, a China estabeleceu uma política de cotas que impunha um teto de exportação dos ETRs, causando um aumento de preços dos ETRs até 8 vezes o valor inicial, num intervalo de 6 meses (TEIXEIRA, SILVA, *et al.*, 2019). Embora a pressão internacional tenha forçado a China a recuar com esta política, empresas e países dependentes dos ETRs perceberam que depender unicamente da China para estabelecer planos e metas não é confiável. As atuais e frequentes guerras comerciais favorecem esta visão.

O Brasil, dependente dos ETRs para manufatura de catalisadores utilizados no craqueamento de petróleo, se viu prejudicado neste cenário (WESTIN, 2013). Com uma reserva total de cerca de 50% daquela da China (USGS, 2022), enxerga-se, desde então, no Brasil, uma necessidade e oportunidade de desenvolvimento de uma cadeia produtiva capaz de produzir ETRs puros. O Ministério de Minas e Energia incluiu os ETRs nas prioridades nacionais para as duas décadas seguintes à política de cotas e o Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação reconheceu o desafio e a importância da produção dos ETRs, dos óxidos até as aplicações finais, incluída no seu plano estratégico (VERA, 2015).

Um dos grandes desafios da produção dos ETRs é a etapa de separação dos ETRs uns dos outros com um custo baixo. Dois projetos de pesquisa, sob os acrônimos de PATRIA (Processamento e Aplicações de Ímãs de Terras-raras para a Indústria de Alta Tecnologia) e REGINA (Rare Earth Global Industry and New Applications), surgiram com objetivo de geração de conhecimento da cadeia produtiva dos ETRs. O Centro de Tecnologia Mineral (CETEM<sup>1</sup>) atua nestes projetos,

---

<sup>1</sup> O CETEM é uma unidade de pesquisa pertencente ao Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI) para desenvolvimento de tecnologia para o uso sustentável dos recursos minerais brasileiros, com foco na inovação tecnológica para o setor mineral (“CETEM-RJ”, 2022).



dentre outras etapas, no desenvolvimento de um processo de separação dos ETRs uns dos outros.

A pesquisa objetiva a obtenção de um processo capaz de obter ETRs puros, utilizando extração por solventes e extratantes organofosforados. Visto que já existe um *player* experiente no mercado internacional e que o custo de separação é definitivo à viabilidade do processo, a pesquisa se pauta por critérios de minimização do custo total da etapa.

## 2. Objetivos

### 2.1. Objetivos Gerais

Propor um método de escolha de parâmetros de projetos da separação de elementos de terras raras por extração por solventes, por meio de um algoritmo de otimização pautado pela minimização de custos.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Desenvolver o equacionamento para o resolver o balanço de massa e cálculo do custo da separação de ETRs, este último levando em consideração consumo de matérias-primas, energia e investimento em capital.
- Construir um algoritmo, aplicável em diferentes projetos de separação de ETR, capaz de:
  - Dados a faixa de valores de pH, número de estágios de separação, razão volumétrica entre as fases, modelo de separação e seus coeficientes, para cada combinação possível:
    - Resolver o balanço de massa numa separação por extração por solventes;
    - Determinar pureza e recuperação a partir dos resultados do sistema de equações do balanço de massa;
    - Calcular o custo total de uma condição implementando o equacionamento desenvolvido.
  - Dentre todas as condições testadas, selecionar aquela que atinja os requisitos mínimos de pureza e recuperação, com o menor custo.
- Relacionar o efeito das variáveis de entrada e suas interações sobre o custo total, bem como suas importâncias.
- Propor novas faixas de investigação que poderiam gerar custos menores.

# 3. Revisão Bibliográfica

## 3.1. Contextualização

### 3.1.1. Os Elementos de Terras Raras

Os elementos de terras-raras ETRs são definidos como um conjunto de 17 elementos da tabela periódica, compreendendo a série dos lantanídeos, bem como o ítrio e escândio (LEE, TOMA, *et al.*, 1999). Em maior ou menor grau, e em diferentes composições para diferentes minerais, estes elementos ocorrem juntos. A Figura 1 mostra sua localização na tabela periódica.

Figura 1: Os elementos de terras raras na tabela periódica.

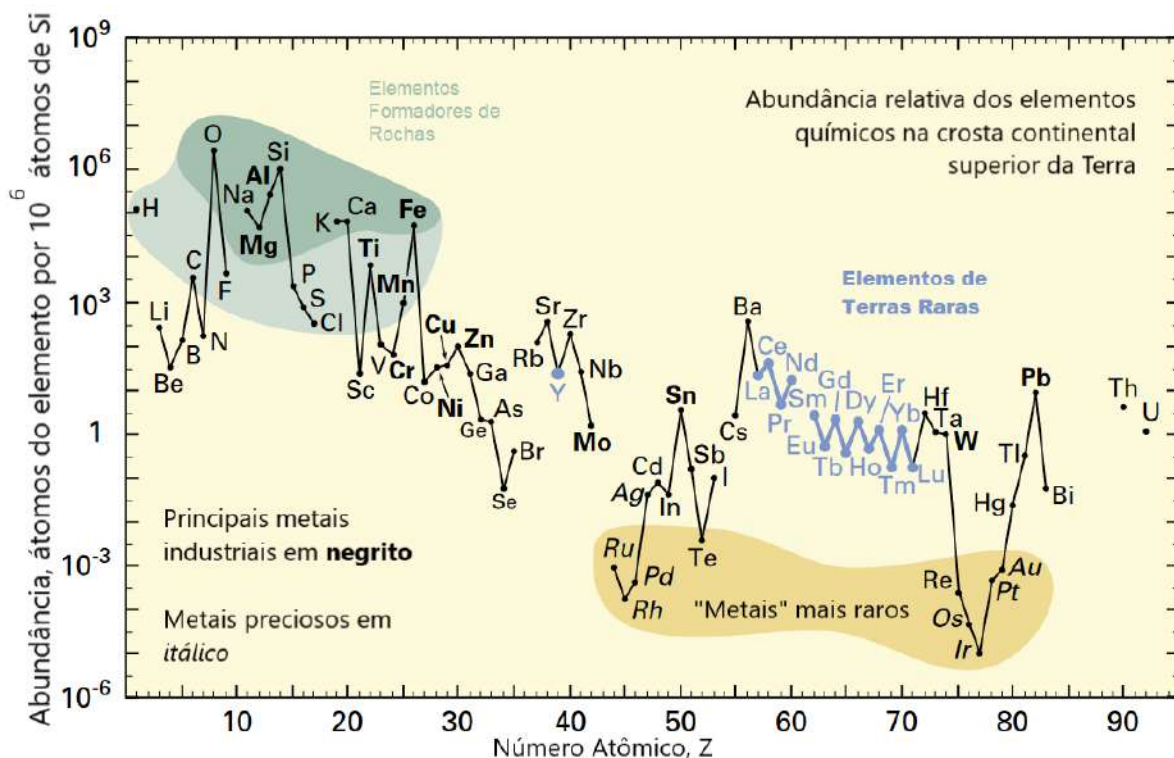
1																	18	
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
6																		
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
7	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

Fonte: (“Rare Earth Elements”, 2016), adaptado.

Apesar do nome, estes elementos possuem uma abundância relativamente alta na crosta terrestre, podendo ser cerca de 1000 vezes mais abundantes que elementos como ouro e platina (USGS, 2002), como mostra a Figura 2.

Ao longo de toda a série dos lantanídeos, existe uma grande similaridade entre as propriedades físico-químicas destes elementos. Foram necessários um pouco mais de 160 anos para que eles fossem isolados e caracterizados; várias ocasiões havendo classificações equivocadas, como o caso do didímio — um suposto elemento, que mais tarde descobriu-se serem dois: praseodímio (Pr) e neodímio (Nd) (GUPTA, KRISHNAMURTHY, 2005).

Figura 2: Abundância dos elementos químicos na crosta terrestre (ETRs em azul).



Fonte: (USGS, 2002), traduzida.

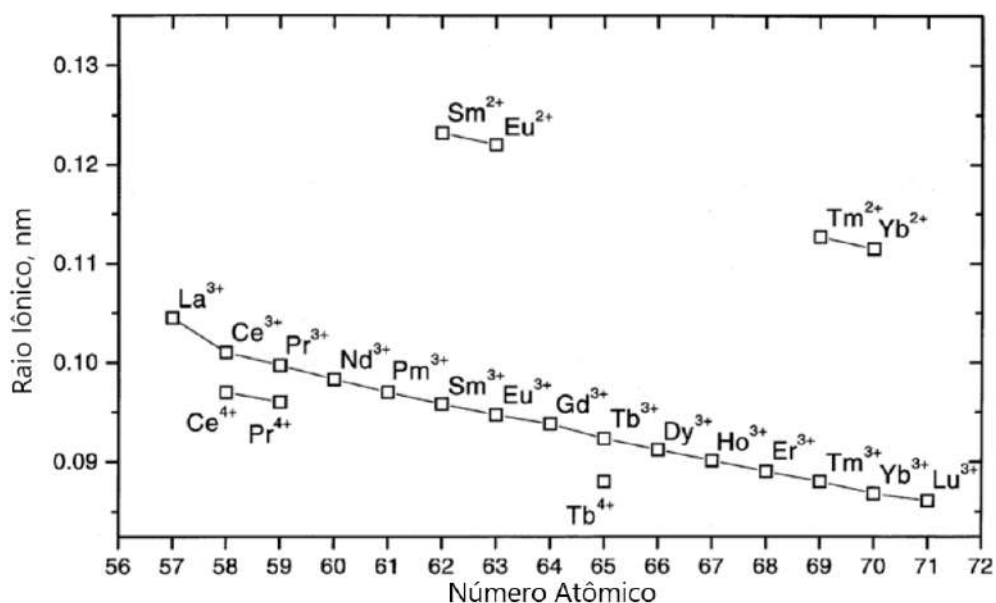
### 3.1.2. Propriedades

A semelhança entre as propriedades dos ETRs está no cerne da dificuldade de separá-los uns dos outros.

A série dos lantanídeos é marcada pelo decréscimo do raio atômico ao longo da série, devido ao aumento da carga do núcleo, acompanhado do preenchimento atômico do orbital 4f. Com a blindagem deficiente deste orbital, a carga efetiva do núcleo, percebida pelos elétrons mais externos, é maior, de forma que há uma maior força de atração do núcleo com estes, conforme o número atômico aumenta. Esse fenômeno é chamado de contração lantanídica (GUPTA, KRISHNAMURTHY, 2005, ZHANG, ZHAO, *et al.*, 2016).

No seu estado natural, oxidado, os ETR costumam se encontrar no estado trivalente; o samário (Sm), európio (Eu), túlio (Tm) e itérbio (Yb) também são estáveis na forma divalente; o cério (Ce), praseodímio (Pr) e térbio (Tb) na forma tetravalente. Tentar mudar a carga de alguns elementos é, em princípio, uma boa ideia para gerar uma diferença de propriedades da qual se pode tirar vantagem para separá-los. Essa estratégia é mais efetiva com  $Ce^{4+}$ ,  $Eu^{2+}$  e  $Yb^{2+}$  (com degenerescências em  $4f^0$ ,  $4f^7$  e  $4f^{14}$ , respectivamente), porque são estáveis em solução aquosa (GUPTA, KRISHNAMURTHY, 2005). A Figura 3 apresenta o raio iônico para os diferentes lantanídeos e suas espécies estáveis em solução.

Figura 3: Efeito da contração lantanídica nos raios iônicos dos ETRs.



Fonte: (GUPTA, KRISHNAMURTHY, 2005), traduzida.

Para as espécies de mesma carga, esse efeito da contração lantanídica gera uma progressão decrescente do raio atômico/iônico sem anomalias e consequentemente uma progressão crescente da razão carga-raio ( $R_{C/R}$ ) ao longo da série. Apesar desta progressão previsível, a diferença entre um valor e outro é argumentavelmente pequena, tão menor quanto mais próximos forem os elementos na tabela periódica. A separação de elementos adjacentes é comparada, por alguns autores, como tendo um nível de dificuldade semelhante à separação de isótopos (LEE, TOMA, *et al.*, 1999).

Decorrente da variação da  $R_{C/R}$  de certa forma ordenada, o comportamento ácido-base dos ETRs também possui um ordenamento: considerando as espécies trivalentes, o elemento mais leve, o lantânio (La), possui o maior raio e o mais pesado, o lutécio (Lu), o menor; de forma que o La possui a menor  $R_{C/R}$  e o Lu a maior. Pela teoria ácido-base de Lewis, essa maior concentração cargas no mesmo espaço torna o Lu o lantanídeo mais eletrofílico e, portanto, o mais ácido.

As propriedades ácido-base dos ETRs são muito importantes no entendimento da principal técnica que se tem para separá-los: a extração por solventes (SX). Nesse tipo de operação de separação, o extratante na fase orgânica é um nucleófilo que captura o ETR na fase aquosa, doando prótons à mesma para manter o equilíbrio de cargas.

Devido a essa característica ordenada de acidez ao longo da série dos lantanídeos, a afinidade entre extratante e ETR também se torna igualmente ordenada. Essa regra pode ter exceções, principalmente para extratantes mais eletrofílicos — ácidos de Brønsted–Lowry fracos — e ETRs mais pesados (ZHANG, ZHAO, *et al.*, 2016). Essa inversão de afinidade possui relação, dentre outros fatores, com um impedimento estérico entre o cátion ETR, de pequeno raio, e os extratantes altamente ramificados que se complexam com ele (QI, 2018b).

Essas características que seguem um ordenamento ao longo da série são utilizadas para criar uma classificação interna dos ETRs, entre leves e pesados; por vezes com a classificação de médios também surgindo. Essa classificação é arbitrária

e pode variar caso a caso. A distinção entre leves e pesados costuma ser feita com base na solubilidade do sal duplo do ETR; a distinção entre leves, médios e pesados com base na força do extratante que deve ser utilizado na SX para fazer a separação entre eles (ZHANG, ZHAO, *et al.*, 2016). A Figura 4 mostra uma separação comum, com uma possível fração média surgindo, por exemplo, do európio (Eu) até o hólmio (Ho).

Figura 4: Corte típico dos ETRs em leves e pesados.



Fonte: (COINT, DAHLGREN, 2019), traduzida.

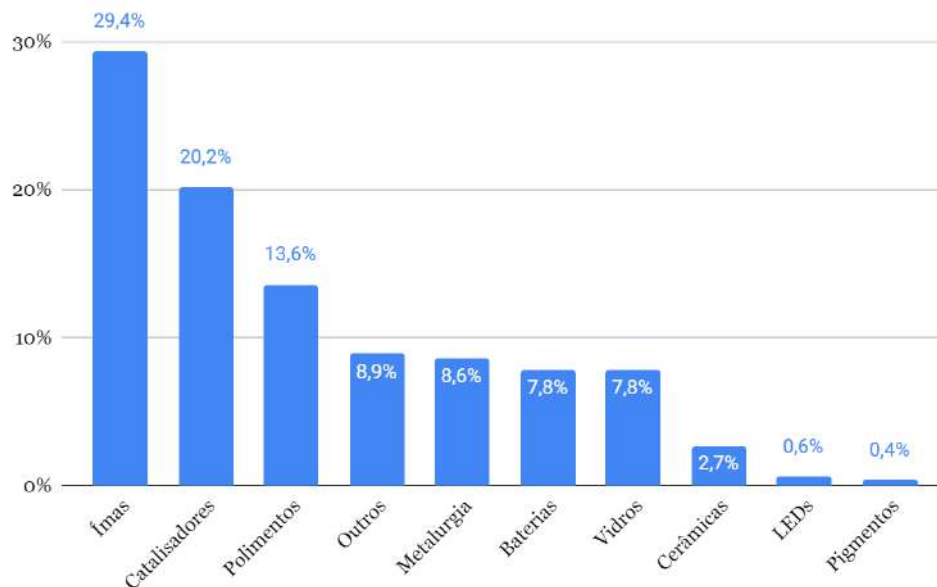
### 3.1.3. Aplicações

Os usos destes elementos concentram-se em aplicações de alta tecnologia, como ímãs de alto desempenho, catalisadores e materiais refratários especiais (CANADA, 2018), como mostra a Figura 5.

Os ímãs de terras-raras são, possivelmente, sua aplicação mais conhecida e mais importante. Estes ímãs são conhecidos por serem baratos, capazes de exercer um grande campo magnético (alta remanência,  $B_r$ ) e serem resistentes à

desmagnetização (alta coercividade,  $H_c$ ). São utilizados, por exemplo, em motores elétricos, como de carros elétricos, bicicletas motorizadas e turbinas eólicas.

Figura 5: As aplicações dos ETRs.



Fonte: (CANADA, 2018), adaptado.

Existem, em uso comercial, basicamente, dois tipos de ímãs de ETRs: os de samário e cobalto: ( $\text{SmCo}_5$ ) [ $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_7$ ]; e os de ferro-boro-neodímio: ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ). Os ímãs de Nd se destacam nas qualidades acima, mas possuem uma temperatura Curie ( $T_c$ ) baixa, temperatura na qual o ímã perde completamente suas propriedades magnéticas (HARRIS, JEWELL, 2012). Para aumentar a  $T_c$  e  $H_c$ , ao custo de  $B_r$ , estes ímãs de neodímio podem ser dopados com disprosio (Dy) e por vezes térbio (Tb), em substituição ao conteúdo de neodímio na fórmula. Os ímãs de Sm possuem uma  $T_c$  maior, porém são mais caros, com  $B_r$  e  $H_c$  menores (CONSTANTINIDES, 2015).

Apesar da  $T_c$  ser de  $320^\circ\text{C}$  para os ímãs de Nd, acima de  $100^\circ\text{C}$  já há perda significativa de  $H_c$ . Ímãs de neodímio com 5% da massa em Dy (5%w/w Dy), como é o caso de turbinas eólicas, conseguem ter seu limite operacional estendido para  $150^\circ\text{C}$ . Existem aplicações que podem chegar a ter 11%w/w Dy, dependendo do quão alta for



a temperatura de aplicação (CONSTANTINIDES, 2015). A Tabela 1 contém aplicações dos ímãs de Nd e seu %w/w típico.

Essa necessidade de substituição de uma parte significativa do conteúdo de neodímio por disprosio, somado a menor oferta do segundo, visto que ocorre na natureza em quantidades menores, têm gerado uma escassez de mercado, por vezes induzida, com preços voláteis e mais altos. Pesquisa e desenvolvimento de tecnologias alternativas para resolver esta dependência nos ETR em geral e do Dy em particular têm sido realizadas por conta disso (ARPA-E, 2013, PAVEL, LACAL-ARÁNTGUI, *et al.*, 2017).

Tabela 1: Aplicações dos ímãs de neodímio e valores típicos de %w/w Dy destes ímãs.

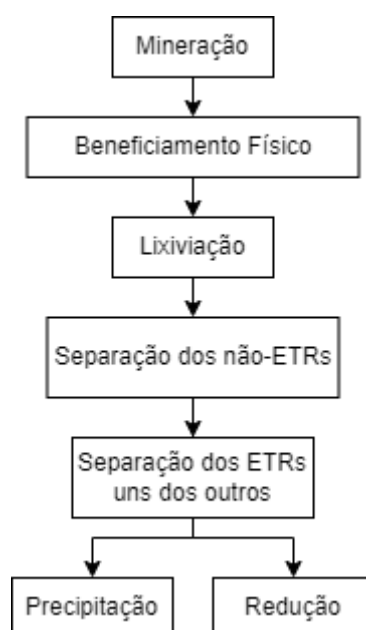
<b>Aplicação</b>	<b>%w/w Dy típicos</b>
Motores e geradores de altas temperaturas	8,5 ~ 11
Veículos de tração elétricos ou híbridos	
Geradores comerciais ou industriais	6,5
Guias de Ondas	
Bicicletas elétricas	4,2
MagLevs	
Motores industriais e automotivos em geral	
Relés e interruptores	
Turbinas eólicas	
Medidores	2,8
Separadores magnéticos	
Transdutores acústicos	1,4
CDs e DVDs	
Refrigeração magnética	
Sensores	
Aparelhos de imagem por ressonância magnética	<0,5
Trincos e ferrolhos	
Brinquedos	

Fonte: (CONSTANTINIDES, 2015), adaptado.

### 3.1.4. Processo de Obtenção dos ETRs

Um fluxograma simplificado do processo de obtenção dos ETRs é mostrado na Figura 6. O processo é composto pelas etapas de tratamentos físicos e químicos, responsáveis pelo condicionamento da matéria-prima, eliminação das impurezas, a difícil tarefa de separar os ETRs coexistentes uns dos outros e a produção de ligas ou quaisquer outras formas que o produto venha adquirir (GUPTA, KRISHNAMURTHY, 2005).

Figura 6: Fluxograma de obtenção dos ETRs.



Fonte: (GUPTA, KRISHNAMURTHY, 2005), adaptado.

A etapa de mineração visa obter o minério dos seus depósitos, geralmente passando por uma etapa de trituração e moagem. A etapa de beneficiamento físico visa obter mineral que contém os ETRs concentrado, valendo-se das diferentes propriedades gravimétricas e magnéticas destes materiais para separá-los utilizando flotação e separação eletrostática, por exemplo. Na etapa de lixiviação ocorre o ataque do mineral com ácidos e bases para digestão parcial ou completa do mineral, podendo ser utilizada como meio de precipitação seletiva. A próxima etapa de separação visa desagrupar os ETRs dos demais elementos, se valendo de técnicas de

separação química iguais às utilizadas para separar os ETRs uns dos outros, que serão vistas a seguir. O processo seguinte visa obter os ETRs puros, que podem seguir para o procedimento obtenção deles em formas comercializáveis, na forma dos diversos sais e óxidos obtidos por precipitação ou na forma metálica obtida por redução.

Cabe ressaltar dois pontos: primeiro, devido a ocorrência e distribuição dos minerais de ETRs nos minérios em que eles são obtidos, eles costumam ser o subproduto ou co-produto da atividade mineradora; segundo, a dificuldade da separação de ETRs adjacentes é um problema real, considerando que dos 17 listados, as fontes pelas quais eles são obtidos costumam conter pelo menos uma dúzia (GUPTA, KRISHNAMURTHY, 2005).

### 3.1.5. Produção

Desde a década de 90, a China se coloca no mercado como a principal produtora dos óxidos de terras raras (OTRs) (USGS, 2002). Dados recentes também mostram que é a principal consumidora deles (cerca de 60~70% da produção mundial), como forma de agregar valor à cadeia produtiva localmente (DNPM, 2017).

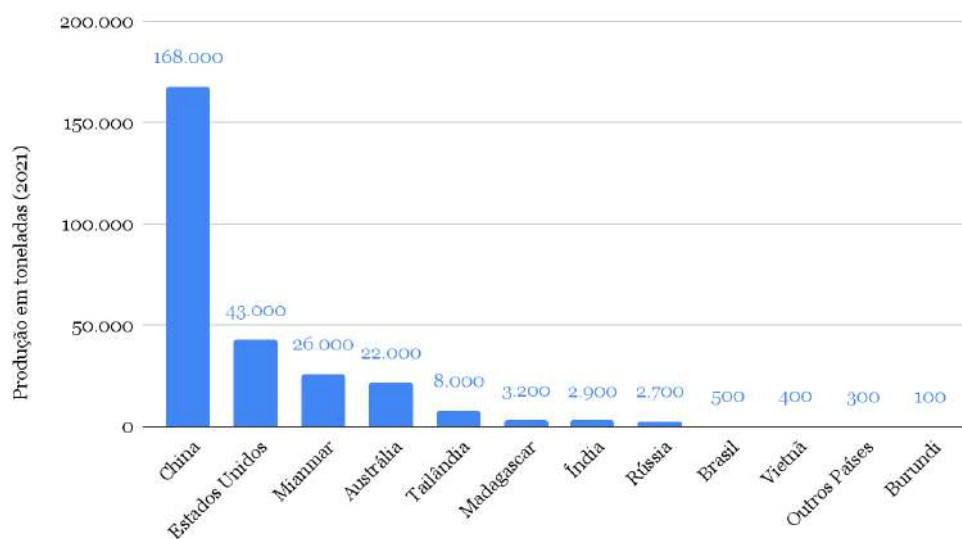
Em 2021, a China produziu um pouco mais de 60% dos OTRs do mundo, em acordo com a Figura 7. Por produção, o termo intencionado é: “retirar das reservas e transformar numa matriz que contenha apenas OTRs”. Isso não quer dizer que os elementos OTRs estejam separados entre si por elemento.

Muitos dos países produtores acabam exportando o concentrado de OTR para a China, seja por não possuírem um processo para separá-los ou por não conseguirem fazê-lo a preços competitivos. Esse é o caso do Brasil e provavelmente o caso da maior parte da produção dos demais países (DNPM, 2014, 2017).

Essa disparidade de produção entre a China e os demais países parece ser sobretudo uma questão tecnológica de domínio de processo e torná-lo viável economicamente. Também se aponta que um grande problema no desenvolvimento da tecnologia nos outros países é o fato de que os OTRs são subprodutos ou

co-produtos e não o objetivo principal da atividade mineradora em questão (GUPTA, KRISHNAMURTHY, 2005). A Figura 8 mostra as reservas dos maiores detentores de OTRs. Por reserva, denota-se um recurso em condições físico-químicas, como concentrações e profundidade, que teria condições de exploração economicamente viáveis com a tecnologia atual.

Figura 7: Produção estimada de OTRs em 2021 por país, em toneladas.

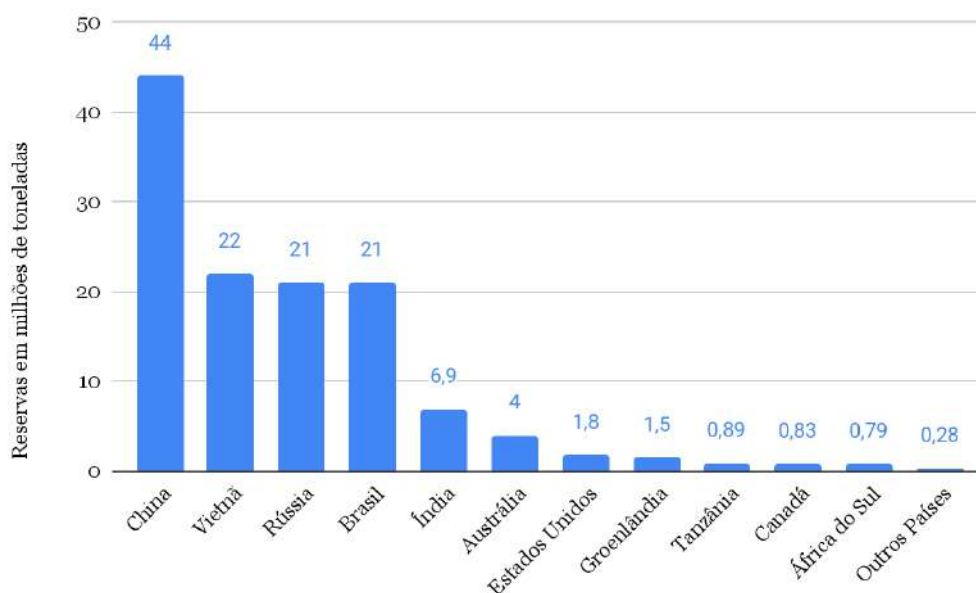


Fonte: (USGS, 2022), adaptado.

Pela Figura 8, nota-se que o Brasil é um país com grandes reservas, e que em vista da Figura 7, percebe-se uma oportunidade de estabelecer uma produção para explorar esta riqueza do país em alta demanda.

Das diversas reservas no Brasil, os minerais que contém ETRs nelas são compostos majoritariamente pelos ETRs leves, como La, Ce e Nd, principalmente; sendo mais pobres em ETRs pesados como o Dy e Tb (OLIVEIRA, CARNEIRO, *et al.*, 2020, ROSENTAL, 2008). A Tabela 2 mostra composições da fração de ETRs de amostras de solo de três minas de exploração brasileiras: Araxá e Catalão, produtoras de nióbio e Pitinga, produtora de estanho (“<LQ” significa abaixo do limite de quantificação, pela técnica utilizada).

Figura 8: Reservas estimadas de OTRs em 2021 por país, em milhões de toneladas.



Fonte: (USGS, 2022), adaptado.

Tabela 2: A composição dos ETRs em amostras de solo das reservas.

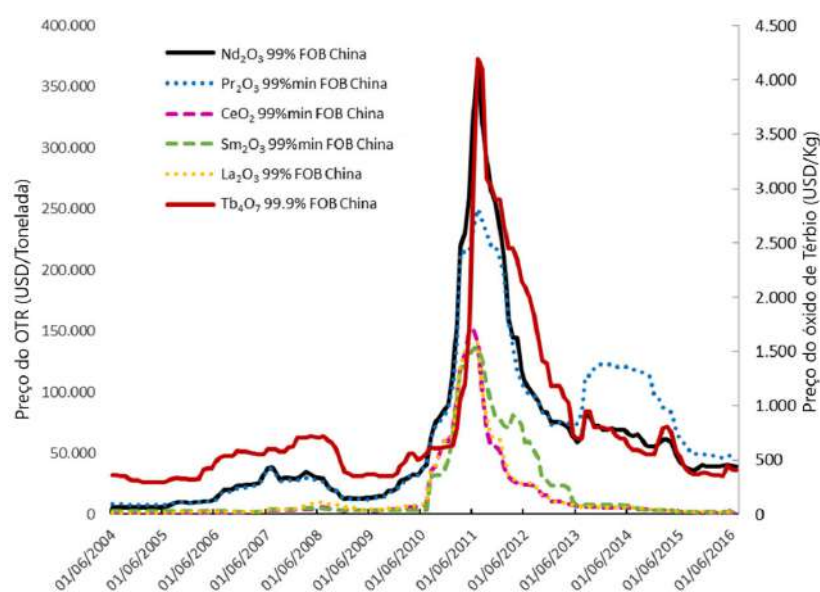
ETR	Araxá	Catalão	Pitinga
Sc	0,36%	0,26%	0,07%
Y	1,24%	0,44%	45,38%
La	23,50%	28,90%	0,72%
Ce	49,20%	50,08%	2,88%
Pr	4,16%	3,73%	0,65%
Nd	16,37%	13,40%	1,66%
Sm	2,49%	1,83%	1,24%
Eu	0,45%	0,32%	<LQ
Gd	1,28%	0,88%	2,17%
Tb	0,20%	<LQ	1,86%
Dy	0,35%	0,18%	10,71%
Ho	<LQ	<LQ	2,87%
Er	0,15%	<LQ	11,49%
Tm	0,13%	<LQ	2,16%
Yb	0,06%	<LQ	14,23%
Lu	0,05%	<LQ	1,92%

Fonte: (OLIVEIRA, CARNEIRO, *et al.*, 2020), adaptado.

Após a explosão dos preços dos ETRs em 2010 (Figura 9), duas movimentações seguiram: uma busca por substituir ou diminuir a necessidade dos ETRs nas diversas aplicações e uma segunda, com os grandes detentores de reservas, como o Brasil, começarem a buscar se inserir neste mercado, geralmente apoiados por grandes consumidores, como os EUA e a Alemanha.

Dos dois projetos mencionados, o PATRIA visa uma geração de conhecimento tecnológico nacional das diversas etapas deste processo (“INCT - Terras Raras - Linhas de Pesquisa”, 2022); o REGINA é uma ação conjunta entre empresas e instituições de pesquisa brasileiras e alemãs para desenvolver a cadeia de produção e comercialização dos ETRs produzidos em Araxá (“Projeto REGINA - Rare Earth Global Industry and New Applications”, 2022).

Figura 9: Explosão nos preços dos ETRs em 2011.



Fonte: (TEIXEIRA, SILVA, *et al.*, 2019), traduzida.

### 3.2. Técnicas de Separação de ETRs

Existem uma miríade de técnicas de separação dos ETRs. Todas elas, invariavelmente, se baseiam na diminuição do raio iônico dos ETRs conforme a massa atômica dos mesmos aumenta, com conseqüente aumento da sua

nucleofilicidade. Apesar de haver uma diferença, ainda pode ser bem pequena, sendo menor quanto mais próximos em massa forem os ETRs, tornando a separação laboriosa.

Uma das primeiras formas de se contornar a dificuldade de separação dos ETRs é forçando a mudança de alguns deles do estado trivalente de maneira seletiva, gerando uma alteração abrupta de propriedades. Cério (III) pode ser oxidado a cério (IV) com aquecimento em presença de oxigênio, onde o cátion tetravalente pode ser removido por precipitação seletiva dos demais ETRs trivalentes. Apesar de ser possível obter precipitado de cério com altas purezas por este método, ainda existirá a necessidade de remover o  $Ce^{4+}$  de solução. Um concentrado de  $Eu^{3+}$  é reduzido a  $Eu^{2+}$  por um anodo de zinco, seguindo por uma precipitação por hidróxido dos demais ETRs no meio (GUPTA, KRISHNAMURTHY, 2005, ZHANG, ZHAO, *et al.*, 2016).

Quando a opção da mudança do estado trivalente não for uma opção favorável, pode-se recorrer a precipitação fracionada ou cristalização fracionada. A precipitação fracionada se baseia na adição de um componente químico ao meio que altere a solubilidade dos ETRs em solução, mas de maneira que um seja mais afetado que o outro. A cristalização fracionada é baseada no mesmo princípio, mas utiliza aumento de temperatura ou evaporação de uma solução saturada, em vez de adição de um agente químico. Ambos os métodos são bem trabalhosos e ineficientes se comparados aos próximos processos que serão descritos, mas também são os mais simples e os inicialmente estudados (GUPTA, KRISHNAMURTHY, 2005).

As alternativas modernas à precipitação e cristalização fracionada são a separação por troca iônica (IX) e a extração por solventes (SX). A separação por troca iônica se baseia na diferença de afinidade entre os ETRs e o meio pelo qual eles eluem, de forma que há diferenças no tempo de eluição de cada um e em diferentes faixas de tempo, um determinado ETR purificado pode ser recuperado. A separação por extração com solventes se baseia na diferença de afinidade de complexação entre diferentes íons de ETRs em fase aquosa com um extratante na fase orgânica. Aqueles com a maior tendência de complexação são capturados e saem na fase orgânica

carregada e aqueles com a menor tendência permanecem em fase aquosa e saem pelo refinado. Note que apesar de a extração ser seletiva, ela não é completamente eficiente, de forma que a fase orgânica carrega uma parte da fração mais leve. Para efeitos de familiarização, o conceito da IX é, essencialmente, uma cromatografia e a SX é comparável a uma destilação fracionada.

A extração por solventes encontra maior emprego que a separação por troca iônica por conseguir trabalhar com cargas mais concentradas, permitindo equipamentos mais simples e compactos para uma mesma massa de produção (GUPTA, KRISHNAMURTHY, 2005).

Todavia, a produção de ETRs mais pesados, como érbio, túlio, itérbio e lutécio (Er, Tm, Yb e Lu), cuja produção se dá uma ordem de grandeza inferior à dos ETRs mais leves pode ser feita com IX. Heuristicamente, a SX é tida como capaz de alcançar purezas de até 99,999% (5N); para aplicações que demandam uma pureza superior, os ETRs podem ser purificados pela IX, alcançando até 99,99999% de pureza (7N) (ZHANG, ZHAO, *et al.*, 2016).

Considerando as capacidades de cada técnica e a matriz de ETRs com que se lida no Brasil, os esforços de desenvolver tecnologias de separação no país se voltaram para a extração com solventes.

### 3.2.1. Extração por Solventes (SX)

#### 3.2.1.1. Conceitos Básicos da Extração por Solventes

Como foi falado acima, a separação por solventes se dá pela tendência de complexação diferencial dos ETRs com um extratante na fase orgânica. Essa afinidade, para a maior parte dos sistemas, se dá com o aumento da massa atômica do ETR (QI, 2018b).

A tendência de complexação, ou migração de fases, de um determinado elemento, na SX, é quantificado pela sua razão de distribuição, também conhecida como coeficiente de partição (D). Ele é a razão entre as concentrações de equilíbrio



de uma determinada espécie nas fases orgânica e aquosa (Equação 1) (ZHANG, ZHAO, *et al.*, 2016). Se uma solução aquosa, inicialmente, possui uma concentração de 30 g/L de  $\text{Nd}^{3+}$  e, após ser contactada com uma fase orgânica até o equilíbrio, ao medir-se a concentração da fase aquosa, encontra-se 10 g/L de  $\text{Nd}^{3+}$ , então  $D_{\text{Nd}} = 2$  para esta condição. Se nesta mesma solução aquosa, inicialmente, havia 10 g/L de  $\text{Pr}^{3+}$  e ao final apenas 5g/L, então  $D_{\text{Pr}} = 1$ . Neste caso, percebe-se que o neodímio (Nd), para este sistema, possui uma maior tendência de migrar para a fase orgânica que o praseodímio (Pr).

Os ETRs que migraram para esta fase orgânica podem ser completamente extraídos para a fase aquosa, se o meio estiver suficientemente ácido, para a maioria dos casos (QI, 2018). Supondo que essa operação fosse feita utilizando uma solução aquosa livre de ETRs, a proporção Nd/Pr nessa nova solução seria necessariamente maior que na primeira. Supondo-se agora, que ajustando o pH do meio, os mesmos coeficientes de partição  $D_{\text{Nd}} = 2$  e  $D_{\text{Pr}} = 1$  pudessem ser obtidos e um novo contato com o extratante orgânico fosse conduzido e o processo repetido, a terceira solução aquosa teria uma razão Nd/Pr ainda maior que na segunda solução, e a quarta maior que a terceira, e assim por diante.

$$D_i = \frac{[\text{ETR}_i]_{org.}^{eq.}}{[\text{ETR}_i]_{aq.}^{eq.}}$$

Equação 1: Razão de Distribuição de um ETR.

Ao repetir esse processo várias vezes, neodímio puro eventualmente seria obtido. É fácil perceber que quanto maior for a razão entre os coeficientes de partição das duas espécies, menos etapas deste processo serão necessárias. Não à toa, a razão desses coeficientes de duas espécies a serem separadas é chamado de fator de separação ( $\beta$ ), conforme a Equação 2.

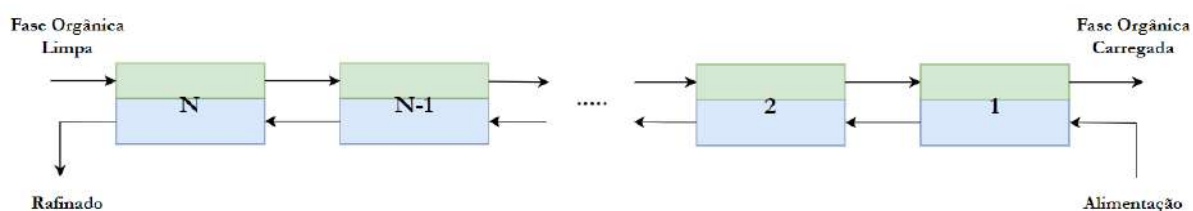
$$\beta_{12} = D_1/D_2$$

Equação 2: Fator de separação entre dois ETRs.

Por convenção, utiliza-se o elemento mais pesado no numerador para o cálculo de  $\beta$ . Dessa forma  $\beta_{Nd/Pr}=2$ . Também deve ser fácil de se perceber que caso  $\beta=1$ , não importa o número dessas operações que fossem realizadas, as proporções Nd/Pr se manteriam constantes. Uma separação nessa condição seria impossível.

O processo descrito acima é conceitualmente análogo a fazer várias destilações simples em série. Da mesma forma que destilações simples em série podem ser simplificadas utilizando uma destilação fracionada, uma separação por extração por solventes dos ETRs é feita utilizando uma extração contracorrente. Um sistema de células, análogas aos pratos de destilação, por onde fase aquosa e orgânica entram em contato, atingem o equilíbrio e seguem em direções opostas, conforme o esquema da Figura 10.

Figura 10: Esquema de uma extração por solventes contracorrente.



Fonte: Elaboração própria.

### 3.2.1.2. Reação de Extração

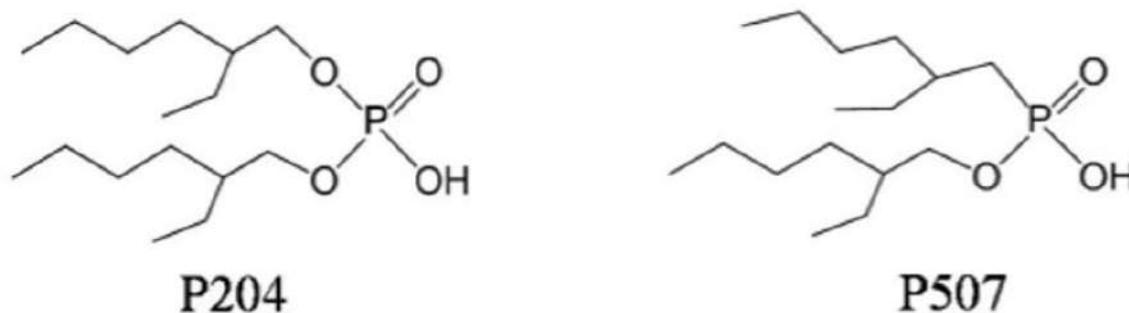
A reação de extração dos ETRs na SX acontece quando moléculas na fase orgânica, do extratante, conseguem se ligar com o cátion, removê-lo da fase aquosa e formar um complexo (QI, 2018).

A Figura 11 mostra a estrutura química de dois dos extratantes mais utilizados na indústria, pertencentes à classe dos ácidos organofosforados. A explicação da reação de extração a seguir vale para esta classe de maneira geral; algum ponto ou outro pode encontrar exceções em outras classes de extratantes.

Para que o extratante seja capaz de se ligar com o ETR e carregá-lo para a fase orgânica, o mesmo necessita ter uma estrutura semelhante com a de um ácido

graxo: uma “cabeça” polar (grupo fosfato), para interagir com o ETR, e uma cauda apolar, para interagir com o solvente e demais moléculas de extratante na fase orgânica.

Figura 11: Estruturas dos extratantes P204 (ou D2EHPA), e P507.



Fonte: (CHEN, CHEN, *et al.*, 2016).

O solvente orgânico tem objetivo de diminuir a viscosidade da fase orgânica, que seria muito alta caso o extratante estivesse puro. O solvente utilizado geralmente é um alcano ou uma mistura de alcanos entre C6 e C12. Devido a diferença de polaridade, extratantes não ligados a ETRs se estabilizam na fase orgânica formando dímeros, ligados por interações dipolo-dipolo — ou íon-dipolo, se saponificado — das cabeças polares (QI, 2018b).

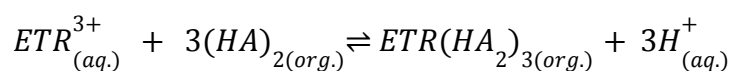
A fase aquosa conterá a carga de ETRs a serem separados e, geralmente, com um pH ácido. Extratantes se comportam como ácido fraco de Brønsted-Lowry e os mais comuns possuem pKa abaixo de 5: 3,32 para o P204 e 4,10 para o P507 (QI, 2018b). A todo custo, é desejável evitar sua dissolução em meio aquoso, pois isso gera perdas operacionais e cria uma emulsão com a qual é difícil de se operar. Portanto, um pH baixo é utilizado para que não haja deslocamento de equilíbrio relevante do extratante para a fase aquosa; além disso, um pH baixo previne a precipitação de hidróxidos de ETRs, que, nas concentrações de ETR usadas, podem precipitar em pHs acima de 3,5~4, por exemplo (FUREDI, BRANICA, 1966).

A operação também é pensada para que o complexo extratante-ETR na fase orgânica seja estável na mesma ao longo de toda a operação. Do contrário, uma

terceira fase surge, que costuma emulsionar com a fase orgânica e criar dificuldades operacionais na separação (QI, 2018b).

Existem dois mecanismos principais pelos quais a extração ocorre: troca catiônica e extração por solvatação (WENYUAN, BIAN, 2012). O primeiro tipo pode ser dividido entre troca com extratante saponificado ou não saponificado.

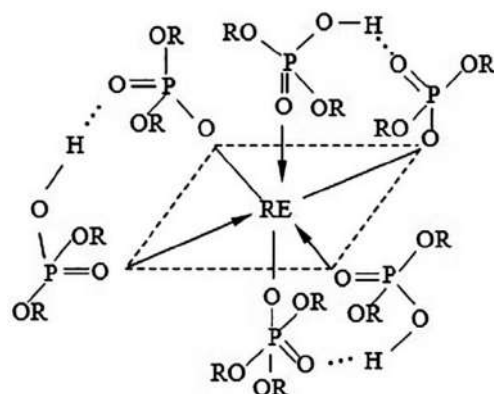
Na troca catiônica, os extratantes trocam seus hidrogênios protonáveis pelo ETR, em proporções a manter o equilíbrio de cargas (QI, 2018b, ZHANG, ZHAO, *et al.*, 2016). Cada extratante possui um H<sup>+</sup> para trocar e a estrutura de dímero não é desfeita ao longo do processo, de forma que para cada ETR capturado, 6 moléculas de extratante são utilizadas, conforme a Equação 3 e Figura 12, onde o extratante na sua forma protonada é representado por HA e por A na forma desprotonada.



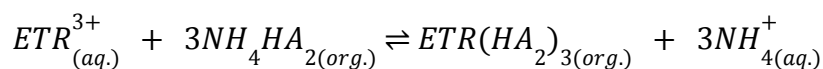
Equação 3: Equação global para a troca catiônica.

Se um extratante é comparável a um ácido graxo, um extratante saponificado é comparável a um sabão. Saponificar um extratante significa trocar o hidrogênio protonável do extratante por um outro cátion, geralmente NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. A Equação 4 mostra a equação para um extratante saponificado, onde a relação estequiométrica se torna 3:1.

Figura 12: O complexo formado entre o P204 na forma de dímero e um ETR.

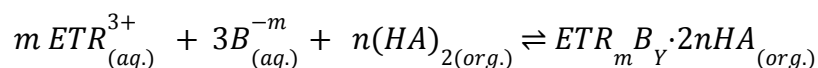


Fonte: (QI, 2018b).



Equação 4: Equação global para a troca catiônica com extratante saponificado.

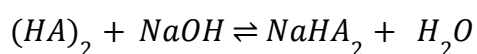
Embora o mecanismo de extração por solvatação seja predominante apenas em concentrações de ácido muito acima de 1M (XU, 1995), a sua participação pode ser relevante em alguns sistemas e explicar desvios da relação estequiométrica  $1ETR^{3+}:3H^+$  encontrados em alguns sistemas (MASON, METTA, *et al.*, 1976, WENYUAN, BIAN, 2012). Na Equação 5, a equação global dele é apresentada, onde  $B$  é um ânion presente no meio aquoso e  $n$  é o número de solvatação, maior que  $\frac{1}{2}$  (QI, 2018b).



Equação 5: Equação global do mecanismo de extração por solvatação.

### 3.2.1.3. Saponificação

Conforme mostrado na seção anterior, saponificação consiste trocar o hidrogênio ionizável por um agente saponificante, geralmente  $Na^+$  ou  $NH_4^+$ , derivados de uma base como  $NaOH$ ,  $NH_{3(g)}$  ou  $NH_4OH$ , que são contactados contra o extratante, gerando o extratante que se parece com um ácido graxo a um sabão e gerando água, conforme exemplifica a Equação 6.



Equação 6: Saponificação de um extratante A utilizando  $NaOH$ .

Outras reações podem acontecer e a estrutura de dímero pode ser desfeita e uma emulsão criada, a depender, por exemplo, das proporções de extratante que está se saponificando em relação ao total, a proporção entre o extratante, o solvente e eventuais estabilizantes utilizados, bem como a água formada e o agente saponificante não reagido (QI, 2018b). Diagramas de fases de sistemas de saponificação existem para os sistemas mais comuns e manter a operação na área em que não há formação de emulsões pode ser desafiador (WU, GAO, *et al.*, 1982).

O objetivo da saponificação é trocar o outro cátion, que não o  $H^+$ , pelos ETRs (ZHANG, ZHAO, *et al.*, 2016). Os extratantes se comportam como ácidos fracos e o fato de  $H^+$  serem doados ao meio aquoso ao longo do processo desloca o equilíbrio da extração no sentido reverso, isto é, no sentido dos ETRs voltarem para a fase aquosa. Com efeito, isso diminui a eficiência de extração do processo, na maioria dos casos também ao custo de um menor fator de separação e com ganho de complexidade dos processos, porque os coeficientes de partição ( $D$ ) de cada elemento, bem como o fator de separação ( $\beta$ ), irão variar célula a célula de extração (QI, 2018b, ZHANG, ZHAO, *et al.*, 2016).

Para contornar estes problemas, o extratante pode ser saponificado, para manter  $[H^+]$ ,  $D$  e  $\beta$  aproximadamente constantes ao longo do processo, facilitando a modelagem e o controle do mesmo. Em 1978, Guangxian Xu, o desenvolvedor da teoria de extração por solvente dos ETRs, também hipotetizou que para alguns sistemas saponificados, a concentração total de ETRs em ambas as fases, para um sistema integrado de extração e lavagem, seria constante para todos os estágios, salvo o primeiro e o último (XU, 1978). Projetos assumindo essa hipótese foram testados e verificados em escala industrial para os extratantes D2EHPA, P507 e ácido naftênico (QI, 2018b).

Nesse caso, a lavagem se refere ao processo contrário ao de extração. Se a extração objetiva levar ETRs à fase orgânica de maneira seletiva, de forma que o elemento com mais afinidade vá em maior quantidade; a lavagem objetiva retirar ETRs da fase orgânica de maneira seletiva, expulsando o elemento com menor afinidade. Num sistema de dois elementos, por exemplo, uma extração integrada a uma lavagem teria o propósito de obter o elemento menos extratável puro no refinado e o elemento de maior afinidade puro na fase orgânica.

Ao passo que a saponificação traz os benefícios acima, existe o ganho de complexidade operacional no controle da formação de emulsão, o gasto com o agente saponificante e o impacto ambiental causado pelo efluente com altas concentrações salinas gerado (ZHANG, ZHAO, *et al.*, 2016). Quanto ao último ponto, novos processos com reaproveitamento dos reagentes têm sido desenvolvidos. A título de

exemplo, a Tabela 3 mostra 16 patentes aplicadas entre 2016 e 2021, com o foco de reaproveitamento, reciclo, tratamento ou redução do efluente gerado pela saponificação de extratante na indústria de separação de ETRs, obtidos na CNIPA (China National Intellectual Property Administration), a base de patentes chinesa.

Tabela 3: Patentes aplicadas na área de redução do impacto ambiental causado pela saponificação de extratante na separação de ETRs.

<b>Aplicante</b>	<b>Título</b>	<b>Data de Publicação</b>
Santoku Corp.	Technological Method Of Rare Earth Industrial Wastewater Treatment And Cyclic Utilization	2016.08.10
Ganzhou Hengyuan Technology Co., Ltd.	Recovery Device For Recovery Of Heavy Metal In Scraps Of Neodymium Iron Boron By Utilizing Saponification And Extraction	2017.10.10
Deqing Xingbang Rare Earth New Materials Co., Ltd.	Environment-Friendly High-Purity Cerium Dioxide Extraction Method	2018.03.06
Ganzhou Nonferrous Metallurgical Research Institute	Rare Earth Extraction Separation Method And Device	2018.09.25
Changzhou University	Treatment Device For Rare Earth Sodium Saponification Wastewater	2018.12.21
Jiangxi Agricultural University	Low-Yttrium Mixed Rare Earth And Low-Yttrium Ionic Rare Earth Ore Pre-Extracting And Grouping Combined Technology	2019.01.04
Chinalco Guangxi Colored Jinyuan Rare Earth Co., Ltd.	Method For Saponifying Rare Earth Extracting Agents By Using Marble Wastes	2019.02.19
Sichuan Leshan Ruifeng Metallurgy Co., Ltd.	Method For Crystal Form CaF <sub>2</sub> Production Through Rare Earth Wastewater Resource Comprehensive Recovery	2019.04.05
Central South University	Method For Extracting And Separating Rare Earth Elements By Using Organic Acid Calcium Salt To Assist Acidic Extracting Agent	2019.05.10
Chinalco Rare Earth (Jiangsu) Co., Ltd.	Method For Rare Earth Smelting Separation Through Resource Utilization Of High-Salt Wastewater	2019.05.24
Jiangsu Zhuobo Environmental Protection	Rare Earth Carbon Precipitation Wastewater And Extraction Raffinate Resourceful Treatment	2019.09.27

Technology Co., Ltd.	Device And Method	
Baotou Research Institute Of Rare Earths; Baotou Jingrui Advanced Materials Co., Ltd.	Middle And Heavy Rare Earth Extraction Separation Method	2019.10.08
Chinalco Guangxi Nonferrous Rare Earth Development Co., Ltd.	Method For Applying Heavy Metal-Removed Saponified Waste Water To Rare Earth In-Situ Leaching	2019.12.24
Grirem Advanced Materials Co., Ltd.	Rare Earth Extraction Method For Achieving Cyclic Utilization Of Magnesium Bicarbonate	2020.07.24
Sichuan Mianning Fangxing Rare Earth Co., Ltd.	Method For Extracting Rare Earth By Rare Earth Saponification	2020.12.08
Nanchang University	Rare Earth Alkaline Precipitation Conversion Decomposition And Separation Method	2020.12.25

Fonte: (“China National Intellectual Property Administration”, [S.d.]).

### 3.3. Balanço de Massa (BM)

#### 3.3.1. Equação Independente do Modelo de Coeficiente de Partição

O equacionamento do balanço de massas tem como objetivo a determinação das concentrações dos ETRs num dado estágio de separação. Esses valores serão necessários para a visualização da isoterma de separação, mas, mais importante, serão necessários para a determinação da recuperação e da pureza do refinado. O refinado conterà a fração mais leve do ETR, que se objetiva obter em concentrações altas o suficiente para comercialização e com maior recuperação possível. Ambos os valores serão pivotais na etapa de otimização do projeto de separação.

Partindo da conservação de massas de um dado ETR, na sua forma molar, sabendo que o consumo ou geração de um elemento químico não ocorre no meio, é dada pela Equação 7:

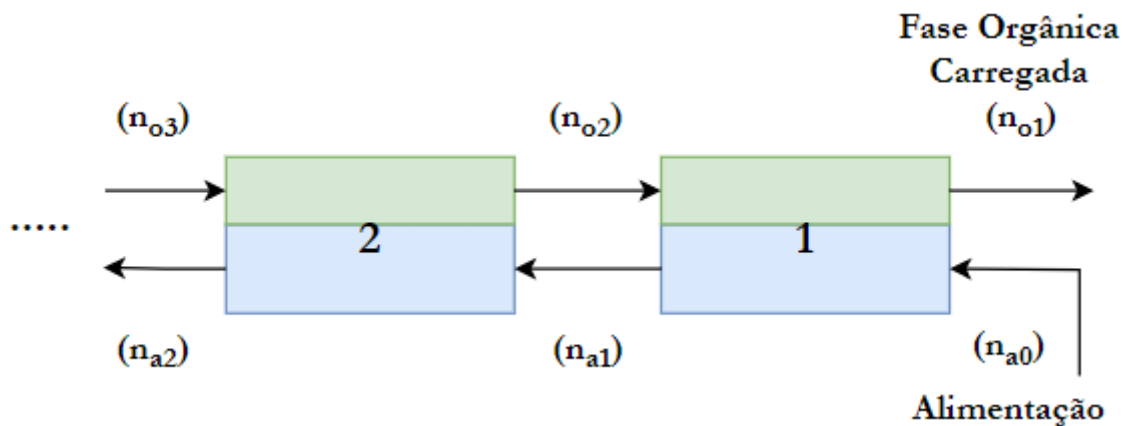
$$n_{saída} = n_{entrada}$$

Equação 7: Conservação mássica de um ETR qualquer, na forma molar.



Utilizando o esquema de SX contracorrente da Figura 10, dando um zoom na entrada no processo (Figura 13), pode-se ver que a Equação 7, para o estágio 1, se desdobra na Equação 8, onde o subscrito *o* é para fase orgânica e *a* para a aquosa.

Figura 13: zoom nos primeiros estágios da SX contracorrente.



$$n_{o1} + n_{a1} = n_{o2} + n_{a0}$$

Equação 8: Conservação molar expandida por fase.

Quantidade de matéria pode ser escrita como uma concentração num dado volume, logo a Equação 8 pode ser descrita na forma da Equação 9, onde *C* é concentração e *V* é volume:

$$C_{o1}V_{o1} + C_{a1}V_{a1} = C_{o2}V_{o2} + C_{a0}V_{a0}$$

Equação 9: BM expresso por concentrações e volumes.

Por definição, *R* (Razão A/O ou  $R_{A/O}$ ) é a razão volumétrica entre as fases aquosa e orgânica. Partindo do pressuposto que o volume das fases são constantes ao longo da operação ( $V_{a0} = V_{a1} \dots = V_{aN}$  e  $V_{o1} = V_{o2} \dots = V_{oN+1}$ ), a Equação 10 pode ser obtida, onde *i* e *j* são os volumes das fases em quaisquer células da separação, ou na alimentação.

$$R = \frac{V_{ai}}{V_{oj}}$$

Equação 10: Definição de  $R_{A/O}$ .

A Equação 10 pode ser usada para substituir os volumes na Equação 9 e obter a Equação 11:

$$C_{o1} + C_{a1} R = C_{o2} + C_{a0} R$$

Equação 11: BM em função das concentrações e R.

Assumindo que as fases permaneçam em contato tempo suficiente para que as concentrações de saída de cada estágio saiam em equilíbrio, e que cada estágio  $i$  tenha o seu próprio  $D_i$ , a definição de D na Equação 1 pode ser usada para gerar a Equação 12:

$$C_{a1} D_1 + C_{a1} R = C_{a2} D_2 + C_{a0} R$$

Equação 12: BM em função das concentrações aquosas, D e R.

A Equação 12 pode ser reescrita para um estágio de separação  $i$  qualquer, na forma da Equação 13. Porém, para resolver a equação, um modelo que descreva D se faz necessário.

$$C_{ai}(D_i + R) = C_{a(i+1)}D_{i+1} + C_{a(i-1)}R$$

Equação 13: BM em função das concentrações aquosas, D e R, para um estágio  $i$ .

### 3.3.2. Modelos para o Coeficiente de Partição

A escolha do modelo do coeficiente de partição adequado tem como objetivo conhecer o valor de D para cada de estágio de extração, permitindo fazer parametrizações adequadas do pH inicial da fase aquosa ( $pH_i$ ), o número de estágios (ou células, NC) de extração e a razão volumétrica das fases ( $R_{A/O}$ ), dada uma composição da matriz de ETRs a ser separada e a meta de pureza do refinado.

Partindo do mecanismo de extração por troca catiônica da Equação 3, a relação de equilíbrio da Equação 13 pode ser obtida (ZHANG, ZHAO, *et al.*, 2016):

$$K_{eq} = \frac{[ETR(HA_2)_3] \cdot [H^+]^3}{[ETR^{3+}] \cdot [(HA_2)]^3}$$

Equação 14: Definição da constante de equilíbrio da reação de troca catiônica.

Pela definição de D na Equação 1, a Equação 14 pode ser reescrita e rearranjada isolando D, para chegar-se a Equação 15 (QI, 2018b):

$$D = K_{eq} \cdot \frac{[(HA)_2]^3}{[H^+]^3} \quad \text{ou} \quad \log D = \log K_{eq} + 3 \log [(HA)_2] + 3pH$$

Equação 15: Coeficiente de partição pela constante de equilíbrio.

Pelo mesmo mecanismo, a concentração do extratante na fase orgânica (Equação 16) e a concentração de prótons (Equação 17) (QI, 2018b). O subscrito *i* denota valores iniciais, que são uma constante.

$$[(HA)_2]_{(org.)} = \frac{1}{2} [(HA)_2]_{i(org.)} - 3[ETR(HA_2)_3]_{(org.)} = \frac{1}{2} [(HA)_2]_{i(org.)} - 3([ETR^{3+}]_i - [ETR^{3+}]_{(aq.)})$$

Equação 16: Concentração do extratante na fase orgânica ao longo da extração.

$$[H^+]_{(aq.)} = [H^+]_{i(aq.)} + 3([ETR^{3+}]_i - [ETR^{3+}]_{(aq.)})$$

Equação 17: Concentração de prótons na fase aquosa ao longo da extração.

Substituindo as Equações 16 e 17 na Equação 15, D pode ser obtido como função da concentração atual de ETR na fase aquosa (Equação 18).

$$D = K_{eq} \left( \frac{\frac{1}{2} [(HA)_2]_{i(org.)} - 3([ETR^{3+}]_i - [ETR^{3+}]_{(aq.)})}{[H^+]_{i(aq.)} + 3([ETR^{3+}]_i - [ETR^{3+}]_{(aq.)})} \right)^3$$

Equação 18: Definição de D pelo equilíbrio químico em função da concentração de ETR na fase aquosa.

Para um sistema com mais de um ETR, como é o caso de uma SX, a Equação 18 é reescrita considerando os  $N$  elementos envolvidos, de forma que para um  $ETR_J$  qualquer, nessa operação, tem-se:

$$D_J = K_{eq,J} \left( \frac{\frac{1}{2}[(HA)_2]_{i(org.)} - 3 \sum^N ([ETR_J^{3+}]_i - [ETR_J^{3+}]_{(aq.)})}{[H^+]_{i(aq.)} + 3 \sum^N ([ETR_J^{3+}]_i - [ETR_J^{3+}]_{(aq.)})} \right)^3$$

Equação 19: Definição de  $D$  pelo equilíbrio químico em função da concentração de ETRs na fase aquosa para um sistema multicomponente.

A Equação 19, em princípio, consegue correlacionar  $D$  em função da concentração de ETRs no meio, para diferentes condições iniciais de concentração de extratante, prótons e ETRs, necessitando parametrizar apenas as constantes de equilíbrio  $K_J$ . Acoplando esta função de  $D$  no balanço de massa, o resto do sistema pode ser especificado de maneira, aparentemente, analítica.

Entretanto, na prática, não se encontra evidências de que isso seja realmente feito, provavelmente por alguma combinação destes motivos: mecanismos concorrentes e não idealidade da solução. Em muitos sistemas existem mecanismos concorrentes à troca catiônica, levando a outros equilíbrios. Nesse caso, todos deveriam ser considerados, com suas respectivas ponderações, que são função do pH do meio, que por sua vez varia ao longo da operação. Segundo, o equilíbrio químico é definido em função das atividades das espécies, não das concentrações. A aproximação é válida quando o coeficiente de atividade das espécies tende a 1. Porém, essa é uma aproximação fraca porque os ETRs em solução são eletrólitos fortes devido à trivalência e as concentrações eletrolíticas de operação estão muito acima de qualquer limite de diluição destes modelos (ATKINS, DE PAULA, 2012).

Criar um modelo para ponderar a relevância dos mecanismos e outro para a atividade dos íons em solução é complexo. Em resposta à dificuldade de se obter um modelo analítico, modelos empíricos ou semi empíricos são propostos.

O primeiro e mais simples dos modelos da SX assume  $D$  constante (ALDERS, 1959). Conforme sugere a equação 15, esse modelo seria tão mais preciso quanto

menos variasse a concentração de extratante livre na fase orgânica e prótons na fase aquosa, isto é, sistemas com alta acidez, alta concentração de extratante e baixa concentração de ETRs. Para o caso dos ETRs, estas condições são muito difíceis de se praticar operacionalmente (QI, 2018b). O mais próximo disso que se consegue chegar é um coeficiente de partição global, que considera a concentração de todas as espécies ao mesmo tempo, para alguns sistemas saponificados, conforme se comentou na seção de saponificação.

Quando se deixa de assumir que a constante de equilíbrio é, necessariamente, proporcional à concentração, a substituição na Equação 14 para gerar a Equação 15 deixa de ser completamente válida e pode-se assumir que D carrega uma relação com a própria concentração de ETRs no meio, bem como uma relação não precisamente definida com concentração de extratante e de prótons no equilíbrio. Levando em consideração essas três variáveis, um outro modelo (Equação 20) foi proposto, estudado utilizando o sistema HCl-P507-querosene, como ácido, extratante e solvente da fase orgânica, respectivamente (LI, CHEN, *et al.*, 1987).  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  e  $C_4$  são constantes determinadas experimentalmente.

$$D = C_1 \cdot [(HA)_2]^{C_2} \cdot [H^+]^{C_3} \cdot [ETR^{3+}]^{C_4}$$

Equação 20: Modelo de D em função das concentrações de ETRs, prótons e extratante.

As previsões do modelo no sistema estudado, para a maioria dos ETRs, continham erros inferiores a 5%. Para soluções com apenas um ETR, como foi o caso do modelo, existem três variáveis a serem investigadas. Uma matriz de separação contém no mínimo dois, adicionando novas dimensões de investigação para cada elemento extra. Apesar da boa capacidade de previsão, a quantidade de experimentos necessários para parametrizar este tipo de modelo é bem alta.

Trabalhando em certas condições operacionais, a robustez do modelo pode ser razoavelmente preservada ao passo que permite algumas simplificações. O modelo  $\log D \times \text{pH}_{\text{eq}}$  é uma simplificação do modelo acima e possui semelhanças com a

forma logarítmica da Equação 15 (CHANG, WU, *et al.*, 2008, WENYUAN, BIAN, 2012).

$$\log D = a \cdot pH + b$$

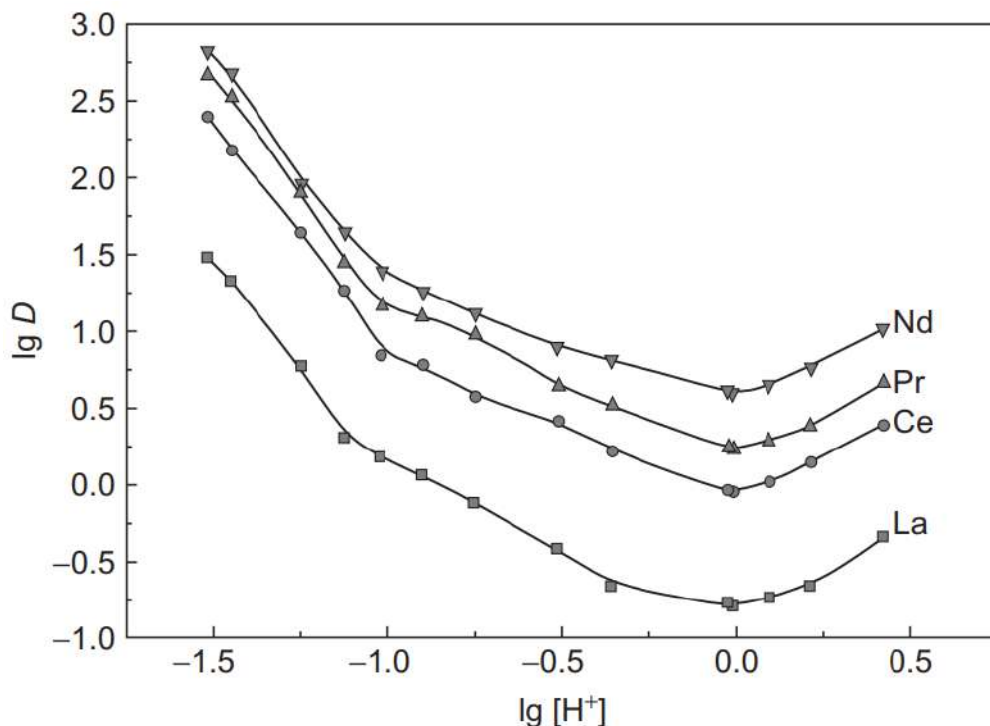
Equação 21: Modelo log D x pH<sub>eq</sub>.

No modelo, **a** e **b** são constantes determinadas experimentalmente para cada sistema. A luz da Equação 15, a constante **b** conteria a constante de equilíbrio e a concentração do extratante no equilíbrio e a constante **a** deveria ser 3. Entretanto, já que as constantes são empíricas, elas também incluem as atividades dos eletrólitos do meio e assumem que a atividade em solução é constante ao longo da faixa de experimentos. Claramente, isso é apenas uma aproximação, porque o ETR é um eletrólito mais forte do que os prótons com os quais a troca acontece, então a atividade deveria cair ao longo do progresso da extração. Além disso, ao não fixar o valor de **a**, abre-se uma flexibilização que considera a importância de outros mecanismos, desde que a importância relativa de cada um não mude muito ao longo da faixa parametrizada.

A constante **a** do modelo fornece uma idéia dos mecanismos envolvidos e seus pesos: para um sistema (HCl, ácido cítrico)-D2EHPA, coeficientes próximos de 3 foram relatados em pH>1, próximos de 1 em pH entre 0 e 1 e menor que 0 para pH<0 (CHANG, WU, *et al.*, 2008), para os 4 lantanídeos mais leves, indicando uma predominância do mecanismo de troca catiônica, uma zona de transição e uma zona de prevalência da captura por solvatação, conforme a Figura 14. Para sistemas de HCl, utilizando os extratantes P507, D2EHPA e Cyanex 572, em diferentes concentrações, entre os pHs 0,8 e 2,8, encontrou-se coeficientes entre 0 e 3 para a separação de Nd/Sm (FREITAS, VERA, 2021), indicando a coexistência dos dois mecanismos.

As curvas produzidas por estes experimentos, apesar das simplificações, conseguem obter coeficientes de correlação (R<sup>2</sup>) altos, acima de 0,95 em boa parte dos casos, em especial para pHs próximos de zero e altas concentrações de extratante.

Figura 14: Curvas do  $\log D$  x  $\log [H^+]$  para o sistema (HCl, ácido cítrico)-D2EHPA para diferentes ETRs.



Fonte: (QI, 2018b).

### 3.3.3. Acoplamento do Modelo de Coeficiente de Partição e BM

O modelo de  $D$  irá fornecer uma relação pela qual as concentrações de equilíbrio podem ser determinadas. A depender do modelo, equações além daquela do modelo de  $D$  e do BM podem ser necessárias para igualar o número de equações e variáveis.

A seguir, segue a demonstração de como equacionar a operação utilizando o modelo  $\log D$  x  $pH_{eq}$ , que leva em consideração o balanço de cargas do sistema (BC). O modelo de  $D$  constante, por exemplo, não precisaria de equações extras e o modelo da Equação 20 precisaria levar em consideração o BM do extratante e o BC.

O BC impõe que as fases aquosa e orgânica sejam eletricamente neutras. Pressupondo que apenas o mecanismo de troca catiônica esteja envolvido no processo, chega-se à conclusão que não apenas o sistema será eletricamente neutro,

mas também o total de cátions (ou ânions) em solução aquosa num determinado estágio de separação será constante ( $K$ ) ao longo de toda a reação e igual para qualquer estágio de separação, conforme as Equações 22 e 23.

$$K_i = [H^+]_i + 3 \sum_j^N [ETR_j^{3+}]_i$$

Equação 22: BC no estágio  $i$ , considerando os  $N$  ETRs, trivalentes, presentes.

$$K_i = K_j \cdots = K_N = K$$

Equação 23: Equivalência das constantes de carga dos  $N$  estágios de separação.

Saindo da forma logarítmica da Equação 21, pode-se chegar à Equação 24, para  $D$ , no estágio  $i$ :

$$D_i = [H^+]_i^{-a} \cdot 10^b$$

Equação 24: Modelo de  $D$  e concentração aquosa de prótons.

O BM de um sistema com apenas um ETR num estágio  $i$  pode ser especificado pelas equações 13, 22 e 24. Pela Equação 13, percebe que a concentração no estágio  $i$  depende das concentrações desse ETR no estágio anterior e posterior. Numa separação com  $N$  elementos envolvidos, a Equação 22 mostra que os BM de cada ETR estão interligados, pois a concentração de cada um deles afeta a concentração de prótons e, portanto, o  $D$  de cada um.

Numa separação de dois elementos, A e B, no estágio  $i$ , o seguinte sistema de equações seria observado:

$$\begin{cases} C_{Ai}(D_{Ai} + R) = C_{A(i+1)}D_{A(i+1)} + C_{A(i-1)}R \\ C_{Bi}(D_{Bi} + R) = C_{B(i+1)}D_{B(i+1)} + C_{B(i-1)}R \\ D_{Ai} = [H^+]_i^{-a_A} \cdot 10^{b_A} \\ D_{Bi} = [H^+]_i^{-a_B} \cdot 10^{b_B} \\ K = [H^+]_i + 3(C_{Ai} + C_{Bi}) \end{cases}$$



Para clareza de notação, o subscrito  $a$  foi retirado da concentração aquosa, pois já se mostrou que todas as concentrações na forma final do BM são aquosas. Agora, será elucidado como esse sistema de equações pode ser resolvido.

### 3.3.4 Resolução das Equações

No projeto de separação, as concentrações na alimentação ( $i = 0$ ) de A e B são conhecidas, dadas pelo concentrado de ETRs que sai dos processos anteriores de lixiviação, separação dos outros elementos e concentração. No último estágio ( $i = N$ ), o termo  $i + 1$  é nulo, pois não há alimentação de fase aquosa neste estágio.

O  $\text{pH}_i$  é uma variável a ser otimizada, logo, também é especificado e a partir dele a concentração inicial de prótons pode ser determinada. Logo,  $K$  é conhecido.

Os coeficientes  $a$  e  $b$  para cada ETR são determinados experimentalmente para um certo extratante, numa certa concentração, para um determinado solvente e ácido mineral, e válidos para uma certa faixa de pH. Os detalhes destas escolhas e de como os coeficientes são determinados serão explicados em escolha dos parâmetros.

Por último,  $R$  e o número  $N$  de estágios também são variáveis a serem otimizadas.

Dessa forma, existe  $5N$  equações a serem resolvidas. Os valores para  $i-1$  (alimentação) no primeiro estágio e  $i+1$  (entrada de orgânico limpo) no último estágio são conhecidos. Nos demais estágios  $i-1$  e  $i+1$  são apenas repetições de variáveis que aparecem no seus próprios estágios (anterior e posterior, respectivamente) como  $i$ . Dessa forma, cada estágio gera apenas as variáveis de subscrito  $i$ , e elas são:  $C_{Ai}$ ,  $C_{Bi}$ ,  $D_{Ai}$ ,  $D_{Bi}$  e  $[\text{H}^+]_i$ . Logo, o número de equações se iguala ao número de incógnitas e o sistema pode ser completamente especificado. A adição de um ETR novo (C) implica na adição de duas novas equações (a relação de D e o balanço de massa da espécie) e duas incógnitas novas ( $C_{Ci}$  e  $D_{Ci}$ ) e assim por diante.

## 3.4. Cálculo de Custo

### 3.4.1. Custo Total

Uma primeira estimativa dos custos totais ( $C_T$ ) de um processo de uma operação de SX pode ser dada pela soma dos juros ( $j$ ) sobre os custos de capital ( $C_{cap}$ ) e os custos associados à produção, referidos aqui como custos operacionais ( $C_{op}$ ) (RITCEY, 2006).

Uma primeira estimativa tem como objetivo obter uma magnitude do custo e não necessariamente um valor acurado. Já foi relatado que 3 plantas para um mesmo processo, no mesmo lugar, num pequeno espaço de tempo chegaram a ter uma variação do custo de capital de 300% entre a mais barata e a mais cara (AGERS, DEMENT, 1972). Na fase de estimativa da ordem de magnitude, se espera erros da ordem de  $\pm 40\%$  em relação ao valor real (PERRY, GREEN, 2008). Por conseguinte, um fator de multiplicação, representando uma margem de segurança ( $M$ ) à estimativa, foi adicionado ao custo total, conforme a Equação 25.

$$C_T = (C_{cap} \cdot j + C_{op}) \cdot M$$

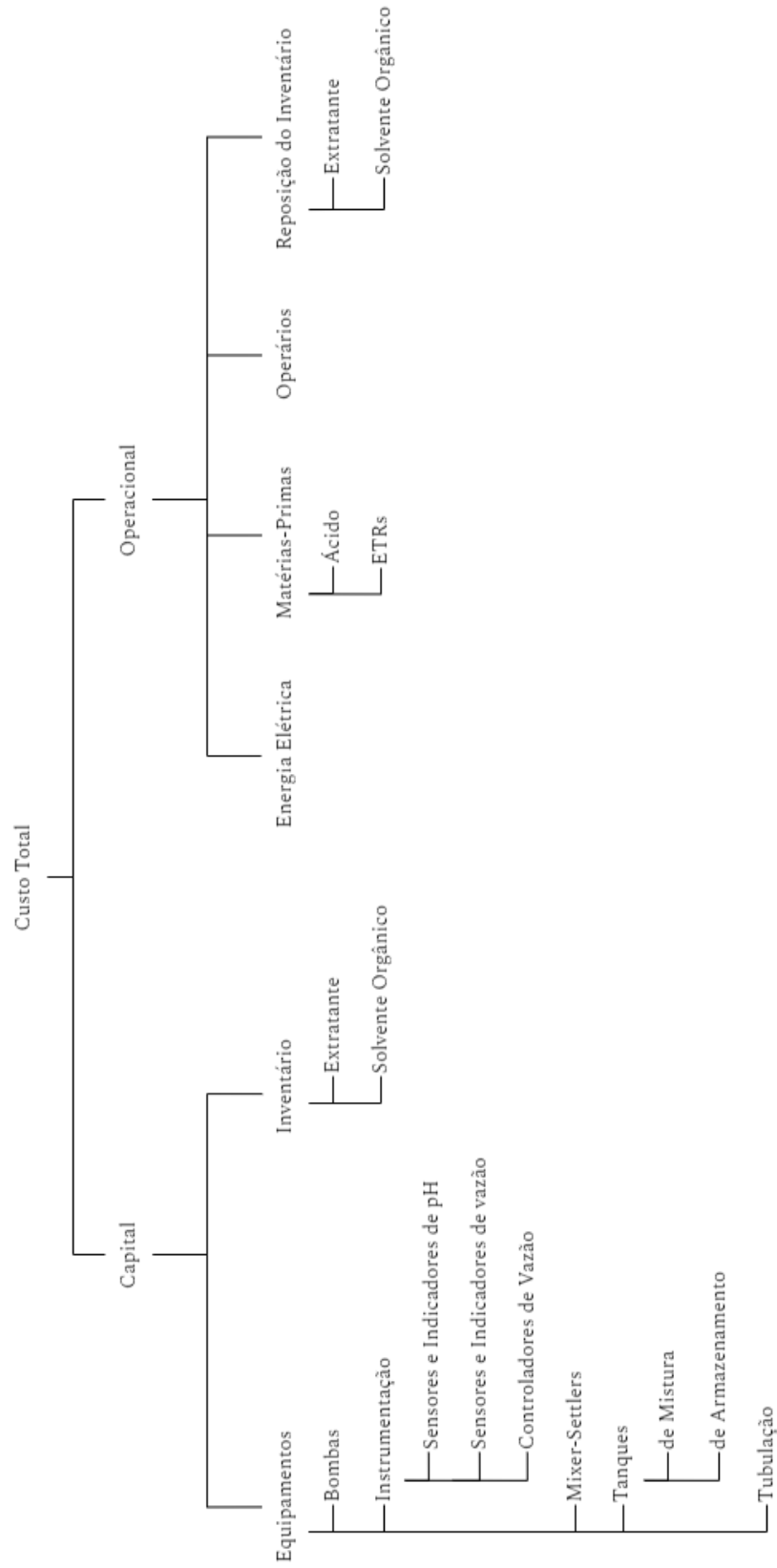
Equação 25: Estimativa dos custos totais de um processo de SX.

Na exploração dos cálculos a seguir, todos os valores serão mantidos de maneira literal. Ao passo que as dimensões nas fórmulas devam estar coerentes, conversões de unidade serão omitidas, porque especificações de produtos vêm em unidades diferentes e conversão entre moedas estão sujeitas à flutuação.

#### 3.4.1.1. Árvore de Custos

O custo de capital foi estimado como o somatório dos custos individuais dos equipamentos utilizados e o inventário de extratante e solvente, que é reciclado no processo. O custo de operação foi estimado como o somatório das perdas de inventário, matérias-primas, consumo de energia e operários. A Figura 15 estrutura como os custos se dividem.

Figura 15: Árvore de Custos.



### 3.4.1.2. Planta de Extração Simplificada

A Figura 16, abaixo, contém um fluxograma de processo da planta de extração simplificada, utilizada para fazer os cálculos. Ela contém o aparato mínimo capaz de obter um refinado puro, com reciclo de extratante, capaz de manter as premissas do balanço de massa conforme variações de pH e vazão possam ocorrer no licor que alimenta o processo. Entretanto, até o estágio de produção industrial, seções como a de lavagem da fração pesada, capaz de aproveitar economicamente a fração pesada, e de tratamento de efluentes seriam necessárias.

O funcionamento desta planta é como segue:

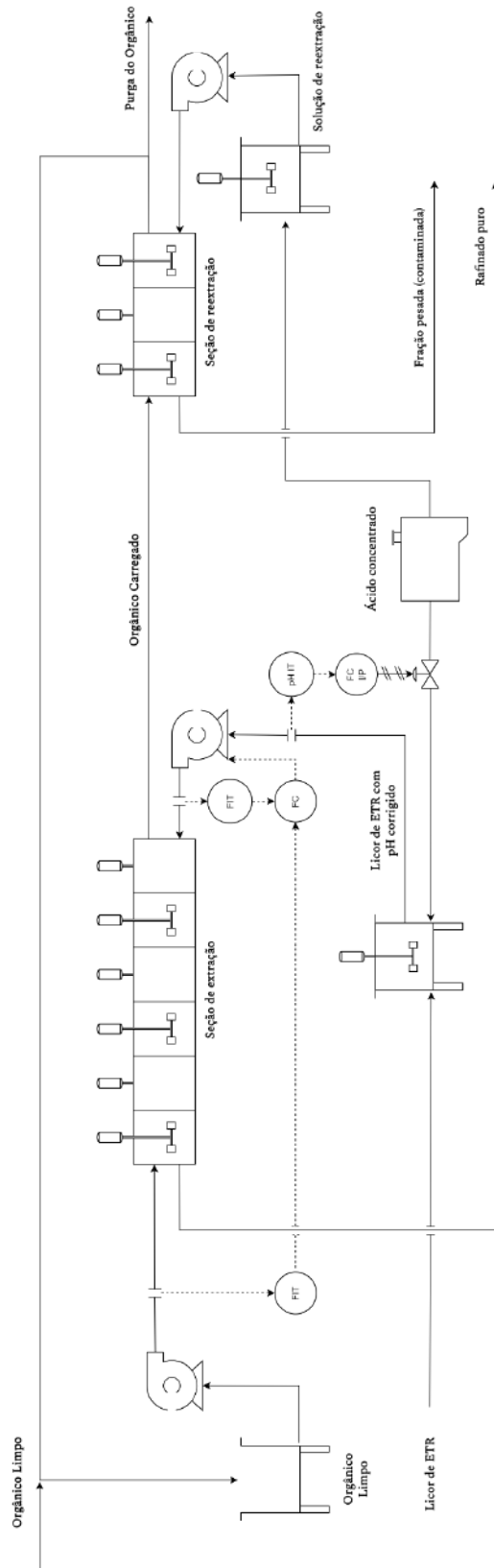
Um licor de ETR alimenta um tanque de mistura, que recebe também uma corrente de ácido, com objetivo de normalizar o pH do meio àquele da operação. Assumiu-se que a vazão desta corrente de entrada pode variar com o tempo e que o controle da  $R_{A/O}$  e do pH são de crítica importância ao projeto. Dessa forma, dois sistemas de controle estão na corrente de ETR que sai do tanque de mistura: um de pH e outro de vazão.

Com base na vazão da fase orgânica e aquosa, informadas por sensores-transmissores de vazão, o controlador atua na bomba que puxa fase aquosa para dentro da seção de extração. Com base num sensor-transmissor de pH, um controlador-transdutor atua na válvula de controle da vazão de ácido que entra no tanque de mistura.

A seção de extração recebe a fase aquosa carregada com ETRs e apenas a fração leve do corte sai no refinado. A fase orgânica limpa que entra no lado oposto sai com a fração pesada para a seção de reextração.

A seção de reextração serve para limpar a fase orgânica carregada. Uma solução aquosa muito mais ácida do que aquela utilizada na seção de extração é utilizada para desfazer o complexo ETR-extratante, obtendo-se uma fase aquosa com ETRs pesados, tão contaminada pela fração leve quanto menor for a recuperação no refinado da seção de extração.

Figura 16: Fluxograma de processo da planta mínima de SX.



### 3.4.2. Cálculos Preliminares

Antes do cálculo dos custos de capital e de operação, algumas bases de cálculo precisam ser estabelecidas e valores preliminares obtidos. Uma base de cálculo temporal, tempo de projeto, e uma produção por tempo, capacidade produtiva, foram estabelecidas arbitrariamente.

Com ambos os valores, a produção total no tempo do projeto pode ser determinada (Equação 26). A produção total representa a quantidade de OTR puro obtida no refinado ao longo do tempo de projeto.

$$\text{Produção Total} = \text{Capacidade Produtiva} \cdot \text{Tempo de Projeto}$$

Equação 26: Cálculo da produção total.

Pelo balanço de massa resolvido, a concentração de OTR no refinado é conhecida e o volume total de fase aquosa (da SX) ao longo do projeto pode ser obtido (Equação 27).

$$\text{Vol. Total Aq.} = \text{Produção Total} / \text{Concentração OTR no Refinado}$$

Equação 27: Volume total da fase aquosa da seção de extração.

Com o volume total da fase aquosa, as vazões volumétricas médias da fase aquosa e orgânica podem ser obtidas, dado que a  $R_{A/O}$  é parâmetro de entrada, conforme as Equações 28 e 29, respectivamente.

$$\text{Vazão Aq.} = \text{Volume Total Aq.} / \text{Tempo de Projeto}$$

Equação 28: Vazão da volumétrica da fase aquosa da seção de extração.

$$\text{Vazão Org.} = \text{Vazão Aq.} / R_{A/O}$$

Equação 29: Vazão da volumétrica da fase orgânica da seção de extração.

### 3.4.3. Custo de Capital

O custo de capital é a soma do custo de equipamentos e inventário (Equação 30). O custo dos equipamentos é dado pelo preço do equipamento ( $E$ ) e a quantidade ( $K$ ) utilizada. O preço dos itens do inventário ( $I$ ) podem vir em base volumétrica ou mássica ( $V$ ) e precisam ser convertidos de acordo.

$$C_{cap} = \sum_i^N E_i \cdot K_i + \sum_j^{Ext., Solv.} I_j \cdot V_j$$

Equação 30: Custos de capital.

#### 3.4.3.1. Equipamentos

A quantidade de todos os equipamentos, com exceção das células e da tubulação, podem ser obtidas pelo fluxograma de processo na Figura 16. Células, tubulações e quantidades dos itens dos inventários são consequência das variáveis dadas no *input* do algoritmo.

Os equipamentos foram escolhidos a partir de uma lista pré-estabelecida, disponível no código fonte no Apêndice A. Só foram adicionados equipamentos à lista que já se adequavam às condições conhecidas da operação. Por exemplo, uma bomba para a fase aquosa que entra no circuito de extração precisa ser capaz de bombear o fluido na vazão desejada, que não é conhecida antes do algoritmo estar em execução; mas se é sabido que o meio é altamente corrosivo e contém íons cloreto. Logo, a lista de bombas inclui bombas com diferentes potências (critério dinâmico), mas todas elas são resistentes à corrosividade do meio (critério estático).

Quando mais de um modelo do equipamento na lista se adequa aos critérios exigidos, o de menor custo é escolhido. A seguir seguem os critérios de seleção dentre os equipamentos já dentro da lista.

#### 3.4.3.1.1. Células

A quantidade de células utilizadas é dada pela soma das células na seção de extração, que é uma variável a ser otimizada, e as da seção de reextração, que é fixa. O processo de escolha da célula de extração é dado pelos seguintes critérios: as dimensões do misturador deverão garantir tempo de residências maiores que o tempo de residência mínimo para que a extração atinja equilíbrio; as dimensões do decantador deverão ser superiores ao tempo mínimo de decantação; dadas as especificações fornecidas, ou a potência máxima do agitador é superior à requerida, ou a soma das vazões das fases está na faixa de vazão recomendada, ou a soma das vazões das fases é menor que a vazão máxima recomendada.

O cálculo das dimensões mínimas do misturador e do decantador são dadas abaixo (Equação 31 e 32, respectivamente). A vazão de referência é o maior valor entre a vazão aquosa e orgânica. O equipamento deve ser grande o suficiente para que mesmo a maior vazão tenha tempo de residência suficiente para atingir o equilíbrio e decantar-se.

$$\text{Vol. Mín. Misturador} = \text{Vazão de Referência} \cdot \text{Tempo de Equilíbrio}$$

Equação 31: Volume mínimo do misturador.

$$\text{Vol. Mín. Decantador} = \text{Vazão de Referência} \cdot \text{Tempo de Decantação}$$

Equação 32: Volume mínimo do decantador.

A potência requerida do agitador foi assumida como a perda de carga entre uma célula e outra, que o agitador precisa reconceder ao sistema. A potência necessária para repor esta perda de carga é dada pela Equação 33:

$$\text{Pot.} = \frac{\text{Perda de Carga} \cdot \bar{Q} \cdot \bar{\rho} \cdot g}{\eta}$$

Equação 33: Potência requerida do agitador.



Onde  $\bar{Q}$  é a vazão média das fases,  $\bar{\rho}$  é a densidade média,  $g$  é a aceleração da gravidade e  $\eta$  a eficiência do agitador. Vazão média e densidade médias são dadas, respectivamente pelas Equações 34 e 35:

$$\bar{Q} = \frac{\text{Vazão Aq.} \cdot R_{A/O} + \text{Vazão Org.}}{R_{A/O} + 1}$$

Equação 34: Vazão volumétrica média na seção de extração.

$$\bar{\rho} = \frac{\rho_{H_2O} \cdot R_{A/O} + \rho_{ext.} \cdot v + \rho_{solv.} (1 - v)}{R_{A/O} + 1}$$

Equação 35: Densidade média na seção de extração.

Onde  $v$  é a concentração volumétrica de extratante na fase orgânica. O cálculo da densidade média pressupõe que a soma dos volumes de extratante e solvente utilizados é igual ao volume final da fase orgânica, o que se verificou suficientemente verdadeiro para os extratantes estudados; também se pressupõe que os ETRs em solução não alteram a densidade das fases, que foi assumido porque os sistemas estudados eram diluídos.

#### 3.4.3.1.2. Tubulação

O critério de escolha da tubulação foi dado por aquela com maior diâmetro interno, dentro da faixa do que as bombas à disposição seriam compatíveis. O diâmetro interno da tubulação carrega uma relação inversa com a potência requerida das bombas e, portanto, com o custo de energia elétrica.

O comprimento total de tubulação requerida foi dado como a soma das distâncias entre uma célula e outra e a distância entre uma célula e o tanque que a alimenta ou é alimentado por ela, conforme a Equação 36.

$$\text{Comprimento Total da Tubulação} = \text{Distância Cél-Cél} \cdot (N_{SX} + N_{STP}) + \sum_i^N \text{Distância Tanque}_i\text{-Cél}_i$$

Equação 36: Comprimento total da tubulação.

Onde  $N_{SX}$  é o número de células de extração (NC) e  $N_{STP}$  o número de células de reextração, uma constante.

#### 3.4.3.1.3. Bombas

O critério de escolha das bombas é dado por aquela que adiciona carga suficiente à corrente para obter-se a vazão desejada. Como as especificações fornecem dados diferentes, a bomba era aprovada se ou a potência requerida fosse inferior à potência máxima, ou a potência requerida estivesse na faixa recomendada de potências ou que a vazão requerida fosse inferior à vazão máxima de operação.

Para o cálculo da potência requerida pela bomba, utilizou-se a equação da conservação de energia de Bernoulli para obter a carga a ser adicionada pela bomba (H), na forma da Equação 37:

$$H = \Delta z + \frac{\Delta v^2}{2g} + \frac{\Delta P}{\rho g}$$

Equação 37: Equação da conservação de energia de Bernoulli.

A validade da equação acima assume que: o líquido não é viscoso; não há perdas de carga entre a bomba e a entrada da célula e a densidade é constante. A equação pode ser simplificada, assumindo que: a variação na pressão devido à coluna de líquido no tanque é desprezível; não há diferença significativa na altura da bomba até a célula; o líquido está estagnado no tanque. Com isso, H pode ser representado pela Equação 38:

$$H = \frac{v_{saída}^2}{2g}$$

Equação 38: Carga a ser adicionada pelas bombas.

Onde  $v_{saída}$  é a velocidade do fluido na saída da bomba, igual a velocidade na entrada da célula. Essa velocidade é a razão entre a vazão do fluido e a seção transversal do tubo. Utilizando a mesma equação para a potência do agitador, a

simplificação e as substituições comentadas, a potência requerida da bomba pode ser dada pela Equação 39:

$$Pot. = 8 \frac{Q^3 \rho}{\pi^2 d^4 \eta}$$

Equação 39: Potência requerida de cada bomba.

#### 3.4.3.1.4. Outros

Para os demais equipamentos, nenhum critério dinâmico foi estabelecido.

#### 3.4.3.2. Inventário

O inventário como custo de capital compreende o custo de solvente e extratante para o início da operação. Alguns fatores fazem com que esse inventário seja perdido ao longo do tempo. A reposição desse inventário é descrito nos custos de operação.

O cálculo das quantidades de solvente e extratante no inventário precisam de um conhecimento prévio das dimensões das células de extração. Assume-se que as células operam com o volume útil totalmente preenchido e que a fase orgânica é recuperada na seção de reextração. A quantidade requerida de solvente e extratante é obtida calculando o volume de fase orgânica necessária. O volume da fase orgânica é dado pela Equação 40:

$$\text{Vol. Total Org.} = \underbrace{(\text{Vol. Decantador} + \text{Vol. Misturador})}_{\text{Vol. Célula}} \cdot \left( \frac{N_{SX}}{R_{A/O}} + \frac{N_{STP}}{R_{A/O \text{ STP}}} \right)$$

Equação 40: Volume total da fase orgânica.

Na Equação 40, o volume da célula é a soma dos volumes da seção de mistura e da seção de decantação;  $N_{STP}$  e  $R_{A/O \text{ STP}}$  são o número de células e a  $R_{A/O}$  da seção de reextração, duas constantes obtidas heurísticamente. A partir do volume total, os volumes de extratante e solvente podem ser obtidos pelas Equações 41 e 42, respectivamente:

$$\text{Vol. Ext.} = \frac{\text{Vol. Total Org.} \cdot \text{Conc. Volumétrica Ext.}}{\text{Pureza Ext.}}$$

Equação 41: Volume de extratante.

$$\text{Vol. Solv.} = \text{Vol. Total Org.} - \text{Vol. Ext.}$$

Equação 42: Volume de solvente.

### 3.4.4. Custo de Operação

O custo de operação é a soma das despesas com energia elétrica (EE), matérias-primas (MP), operários e reposição do inventário, conforme a Equação 43:

$$C_{op} = EE + MP + \text{Operários} + \text{Reposição do Inventário}$$

Equação 43: Custo de operação.

#### 3.4.4.1. Energia Elétrica

O custo da energia elétrica foi aproximado como o somatório da energia consumida pelas bombas e os agitadores das células de extração e reextração, pela duração da base de cálculo temporal (tempo de projeto), multiplicado pelo preço unitário da EE, conforme a Equação 44.

$$EE = \left( Pot.Cel. \cdot (N_{SX} + N_{STP}) + \sum_i^N Pot.Bomba\ i \right) \cdot \text{Tempo de Projeto} \cdot P_{EE}$$

Equação 44: Custo da energia elétrica.

#### 3.4.4.2. Matérias-Primas

O custo das matérias-primas foi aproximado como o custo dos OTRs ( $C_{OTR}$ ) na entrada do processo e o custo do ácido ( $C_{Ácido}$ ) utilizado para normalização do pH do licor e na seção de reextração (Equação 45). O cálculo assume que não há reciclo ou qualquer aproveitamento nem da fração pesada que sai na reextração, nem do ácido utilizado.

$$MP = C_{OTR} + C_{\text{Ácido}}$$

Equação 45: Custo das matérias-primas.

#### 3.4.4.2.1. OTRs

O custo dos OTRs é dado pela quantidade de OTRs alimentada no processo, pelo preço do mineral fonte dos OTRs ( $P_{\text{mineral}}$ ), pelo teor de OTRs no mineral fonte ( $\text{teor}_{\text{OTR}}$ ) e pelo teor do produto ( $\text{teor}_{\text{Produto}}$ ) na matriz de OTRs, conforme a Equação 46. A quantidade de OTRs utilizada é dada pela quantidade utilizada no processo ao longo do projeto ( $M_{\text{OTR OP}}$ ) e a quantidade perdida até o circuito de extração atingir o regime permanente ( $M_{\text{OTR RP}}$ ).

$$C_{OTR} = \frac{\overbrace{(M_{\text{OTR OP}} + M_{\text{OTR RP}})}^{\text{Quantidade Total de OTRs}} \cdot P_{\text{mineral}}}{\text{teor}_{\text{OTR}} \cdot \text{teor}_{\text{Produto}}}$$

Equação 46: Custo dos OTRs.

A quantidade de OTR utilizada na operação é dada pelo volume total de fase aquosa alimentada na extração e a concentração do OTR na alimentação, conforme a Equação 47.

A quantidade de OTR perdida até o regime permanente (RP) é obtida calculando o tempo até o RP ( $t_{\text{RP}}$ ), multiplicado pela concentração do OTR na alimentação e a vazão da fase aquosa (Equação 48). O  $t_{\text{RP}}$  é a soma dos tempos de mistura e decantação das células, multiplicado pelo número de células de extração (Equação 54). Estes dois últimos são obtidos dividindo o volume do compartimento pela vazão de referência (Equações 50 e 51, respectivamente).

$$M_{\text{OTR OP}} = \text{Vol. Total Aq.} \cdot [\text{OTR}]_{\text{Alimentação}}$$

Equação 47: Quantidade de OTR utilizada na operação em RP.

$$M_{\text{OTR RP}} = \text{Vazão Aq.} \cdot [\text{OTR}]_{\text{Alimentação}} \cdot t_{\text{RP}}$$

Equação 48: Quantidade de OTR perdida até o regime permanente.

$$t_{RP} = (\text{Tempo de Mistura} + \text{Tempo de Decantação}) \cdot N_{SX}$$

Equação 49: Tempo até a operação atingir regime permanente.

$$\text{Tempo de Mistura} = \frac{\text{Vol. Misturador}}{\text{Vazão de Referência}}$$

Equação 50: Tempo de mistura para uma célula.

$$\text{Tempo de Decantação} = \frac{\text{Vol. Decantador}}{\text{Vazão de Referência}}$$

Equação 51: Tempo de decantação para uma célula.

#### 3.4.4.2.2. Ácido

O custo com ácido ( $C_{\text{Ácido}}$ ) é a soma do ácido gasto na normalização do pH da matriz de separação de ETRs ( $M_{\text{Ácido SX}}$ ) e o gasto na solução de reextração ( $M_{\text{Ácido STP}}$ ), conforme a Equação 52. O preço unitário ( $P_{\text{Ácido}}$ ) do ácido pode vir em base mássica ou volumétrica e conversões para uma base ou outra podem ser requeridas.

$$C_{\text{Ácido}} = (M_{\text{Ácido SX}} + M_{\text{Ácido STP}}) \cdot P_{\text{Ácido}}$$

Equação 52: Custo com ácido.

A quantidade de ácido que se gasta na seção de extração depende do  $\text{pH}_i$  com o qual a alimentação deve entrar no circuito, que é uma variável à otimizar; do volume total da fase aquosa e da concentração molar do ácido concentrado utilizado.

$$M_{\text{Ácido SX}} = \frac{\text{Vol. Total Aq.} \cdot 10^{-\text{pH}_i}}{[\text{Ác}_{(c)}]}$$

Equação 53: Volume de ácido para colocar a solução no  $\text{pH}_i$ .

A Equação 53 assume que a solução que entra nesta seção de separação vem neutra, o que não é verdade, mas é uma premissa conservadora. A Equação 53 também assume que o ácido é monoprotico e forte, como o HCl ou  $\text{HNO}_3$ . A

utilização de um ácido como  $H_2SO_4$  necessitaria uma adaptação para considerar a normalidade da solução e o equilíbrio do segundo próton.

O volume de solução de reextração utilizado é função do volume total de fase orgânica utilizado multiplicado pelo número de vezes que ela passa por este circuito. Esse produto é o mesmo que o volume total da fase aquosa dividido pela  $R_{A/O}$  (da seção de extração). Multiplicando esse valor pela razão volumétrica entre a solução de reextração, uma constante assumida, o volume total da solução de reextração é obtido.

A quantidade de ácido gasto na seção de reextração é obtida pela Equação 54 multiplicando o volume total da solução de reextração pela razão entre a concentração de ácido na mesma e a concentração do ácido concentrado.

$$M_{\text{Ácido STP}} = \underbrace{\text{Vol. Total Aq.} \cdot \frac{R_{A/O \text{ STP}}}{R_{A/O}}}_{\text{Vol. Total STP.}} \cdot \frac{[\text{Ác}_{\text{STP}}]}{[\text{Ác}_{(c)}]}$$

Equação 54: Volume de ácido na solução de reextração.

#### 3.4.4.3. Operários

O custo dos operários foi assumido como produto de quatro constantes: o custo unitário de um operário, em base temporal; o número de posições a serem preenchidas na operação; o número de pessoas necessárias para preencher uma posição numa operação integral; e o tempo de projeto (Equação 55).

$$\text{Operários} = C_{\text{Un. Operário}} \cdot N_{\text{posições}}^{\circ} \cdot N_{\text{pessoas/posição}}^{\circ} \cdot \text{Tempo de Projeto}$$

Equação 55: Custo dos operários.

#### 3.4.4.4. Reposição do Inventário

A reposição do inventário compreende os custos de solvente e extratante, que, embora sejam reciclados, vão sendo gradualmente perdidos ao longo do tempo (Equação 56). As perdas por solvente podem ser descritas como a soma das perdas

por arraste (*entrainment*), formação de crostas (*crud*), solubilização e degradação (RITCEY, 2006). Adicionalmente, acredita-se que as perdas por volatilização podem ser relevantes. Assumiu-se que a fórmula vale tanto para o solvente quanto o extratante.

$$\text{Reposição do Inventário} = \sum_i^{\text{Ext., Solv.}} M_{(\text{arraste, crosta, solubilização, degradação, volatilização}) i} \cdot P_i$$

Equação 56: Custo de reposição do inventário.

Onde  $P_i$  é o preço unitário do item, por unidade mássica ou volumétrica e  $M_i$  é a quantidade do item na dimensão adequada. Perdas por arraste, formação de crosta, degradação e volatilização, embora incluídos na fórmula do algoritmo, ainda não possuem métodos para suas estimativas e foram assumidos como zero.

A perda por solubilização do solvente (Equação 57) é dada pelo produto da solubilidade do solvente em água, em unidade de concentração e o volume total de fase aquosa de ambos os circuitos:

$$M_{\text{Solubilização Solv.}} = \text{Solubilidade do Solv. em Água} \cdot (\text{Vol. Total Aq.} + \text{Vol. Total STP.})$$

Equação 57: Perda do solvente por solubilização.

A perda por solubilidade do extratante assume que o extratante é perdido pela migração do extratante para a fase aquosa, através da espécie ionizada, obtida pelo equilíbrio ácido-base do mesmo. O cálculo assume também que o equilíbrio é atingido no tempo de residência do extratante ao longo do circuito e que o equilíbrio ácido-base não concorre com o equilíbrio de complexação ETR-extratante, isto é, apenas o extratante não complexado participa no equilíbrio ácido-base. A perda por solubilização do extratante é dada pelas perdas na seção de extração e na seção de reextração (Equação 58).

$$M_{\text{Solubilização Ext.}} = M_{\text{Solubilização Ext. SX}} + M_{\text{Solubilização Ext. STP}}$$

Equação 58: Perda do extratante por solubilização.



As perdas na seção de extração são dadas pelo extratante livre, cuja fração ionizada em equilíbrio ácido-base, no pH do refinado, é perdida na fase aquosa (Equação 59). Como as concentrações de equilíbrio são obtidas em base de concentração molar, a massa molar do extratante ( $MM_{Ext}$ ) é usada na conversão.

$$M_{Solubilização\ Ext.\ SX} = [A^-]_{Raf} \cdot Vol.\ Total\ Aq. \cdot MM_{Ext}.$$

Equação 59: Perdas do extratante por solubilização na seção de extração.

O total de extratante livre na saída do circuito de extração é a soma das espécies ionizada e não-ionizada presente no refinado (Equação 60). A quantidade de extratante livre é dada pela quantidade inicial, na alimentação, subtraída da quantidade complexada. A quantidade complexada é obtida pela variação da concentração de ETRs na fase aquosa ao longo do circuito, a  $R_{A/O}$  e a proporção estequiométrica de formação do complexo ETR-Extratante ( $f_{ETR/Ext}$ ).

$$[HA]_{Raf} + [A^-]_{Raf} = [HA]_{Ali} - \underbrace{f_{ETR/Ext} \cdot R_{A/O} \cdot ([ETR]_{Ali} - [ETR]_{Raf})}_{Ext.\ Complexado}$$

Equação 60: Total de extratante livre no refinado da seção de extração.

A relação entre as concentrações das espécies ionizada e não-ionizada é dada pelo equilíbrio ácido-base do extratante (Equação 61):

$$[A^-]_{Raf} = \frac{10^{-pKa}}{10^{-pH_{Raf}}} [HA]_{Raf}$$

Equação 61: Equilíbrio ácido-base entre as espécies livres do extratante no refinado.

Substituindo e isolando a espécie ionizada, chega-se na Equação 62:

$$[A^-]_{Raf} = \frac{10^{-pKa}}{10^{-pKa} + 10^{-pH_{Raf}}} \left\{ [HA]_{Ali} - f_{ETR/Ext} \cdot R_{A/O} \cdot ([ETR]_{Ali} - [ETR]_{Raf}) \right\}$$

Equação 62: Concentração de espécies livres e ionizadas do extratante no refinado.

Onde  $pK_a$  e  $f_{\text{ETR/Ext}}$  são constantes.  $[HA]_{\text{Ali}}$ ,  $R_{\text{A/O}}$  e  $[\text{ETR}]_{\text{Ali}}$  são valores dados no input.  $[\text{ETR}]_{\text{Raf}}$  e  $\text{pH}_{\text{Raf}}$  são obtidos ao resolver-se o balanço de massa.

O cálculo de perdas no circuito de reextração segue um esquema parecido (Equações 63 até 66). Entretanto, no refinado da reextração, assume-se que todo o extratante está na sua forma livre e a quantidade de extratante disponível é dada pela diferença entre o extratante alimentado e perdido no refinado da extração.

$$M_{\text{Solubilização Ext. STP}} = [A^-]_{\text{STP}} \cdot \text{Vol. Total STP} \cdot MM_{\text{Ext.}}$$

Equação 63: Perdas do extratante por solubilização na seção de reextração.

$$[HA]_{\text{Raf STP}} + [A^-]_{\text{Raf STP}} = [HA]_{\text{Ali}} - [A^-]_{\text{Raf}}$$

Equação 64: Total de extratante livre no refinado da seção de reextração.

$$[A^-]_{\text{Raf STP}} = \frac{10^{-pK_a}}{[H^+]_{\text{STP}}} [HA]_{\text{Raf STP}}$$

Equação 65: Equilíbrio ácido-base entre as espécies livres do extratante no refinado da reextração.

$$[A^-]_{\text{Raf STP}} = \frac{10^{-pK_a}}{10^{-pK_a} + [H^+]_{\text{STP}}} \left( [HA]_{\text{Ali}} - [A^-]_{\text{Raf}} \right)$$

Equação 66: Concentração de espécies livres e ionizadas do extratante no refinado da reextração..

### 3.5. Escolha dos Parâmetros de Otimização

Esta seção visa mostrar como as variáveis de projeto eram anteriormente definidas (NASCIMENTO, VERA, 2018, 2019, 2020), porque essa abordagem se mostrou insatisfatória e como a parametrização utilizando o BM e o modelo de Log D x  $\text{pH}_{\text{eq}}$  discutida neste trabalho a substituiu (NASCIMENTO, VERA, 2021).

### 3.5.1. Escolha do ácido, extratante e suas concentrações

O projeto de uma extração por solvente passa por experimentos para escolha do ácido mineral para dissolução dos óxidos, do extratante e sua concentração (E&CE). Essa escolha era feita gerando superfícies de resposta para diferentes combinações do par ácido-extratante, numa região de concentrações de cada um. A fronteira dessa região de investigação era delimitada supondo que ao longo de toda a superfície as seguintes condições seriam mantidas:

- O pH será baixo o suficiente para que não haja precipitação de hidróxidos nem emulsificação do extratante.
- O pH será alto o suficiente para que haja extração considerável, arbitrariamente definida.
- A concentração de extratante será baixa o suficiente para que a fase orgânica não se torne muito viscosa (qualitativamente) ou que não haja formação de uma terceira fase rica no complexo extratante-ETR.
- A concentração de extratante será alta o suficiente para capturar 100% da espécie mais pesada em fase aquosa.

Uma superfície para o percentual de extração (%E) e outra para o fator de separação ( $\beta$ ) eram geradas. A condição de operação escolhida seria aquela que, atingida a meta de %E, obtivesse o maior  $\beta$ .

As Figuras 17 até 20 mostram, a título de exemplo, tais curvas para o corte Tb/Dy, para os extratantes P507 e Cyanex 272, utilizando HNO<sub>3</sub> e HCl, com ambas as investigações sendo conduzidas com extratante em concentrações de 17, 26 e 35%v/v e pH iniciais de 1, 2 e 3. As curvas foram geradas através da regressão da média dos pontos para o ajuste de um polinômio quadrático.

Para o corte em questão, os experimentos com Cyanex 272 obtiveram um %E Dy muito abaixo da meta de 40% estipulada. Por conta disso, apesar de fatores de separação, em geral, mais altos, que os do P507, o Cyanex 272 foi descartado como

escolha. Outras curvas para o mesmo corte, comparando outros extratantes já foram realizadas (NASCIMENTO, VERA, 2018).

Figura 17: Curvas de %E e  $\beta$  para o sistema P507-HCl.

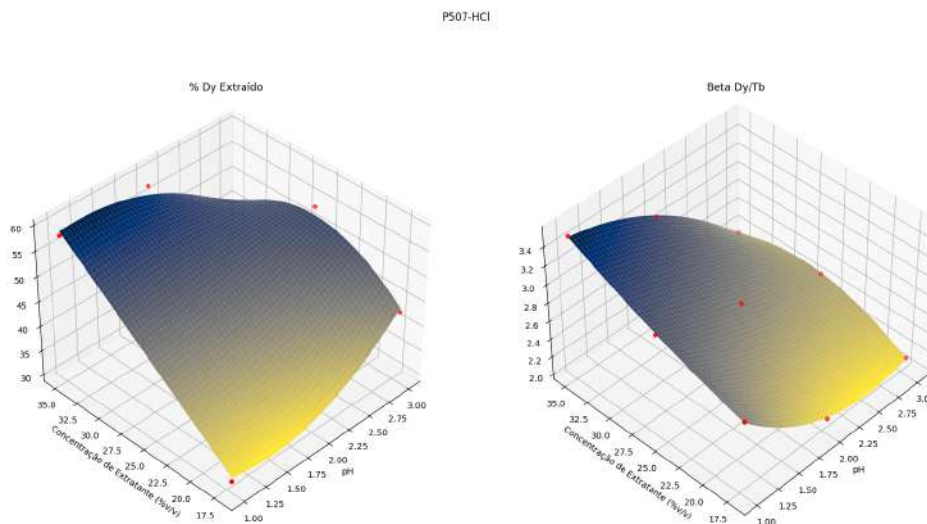
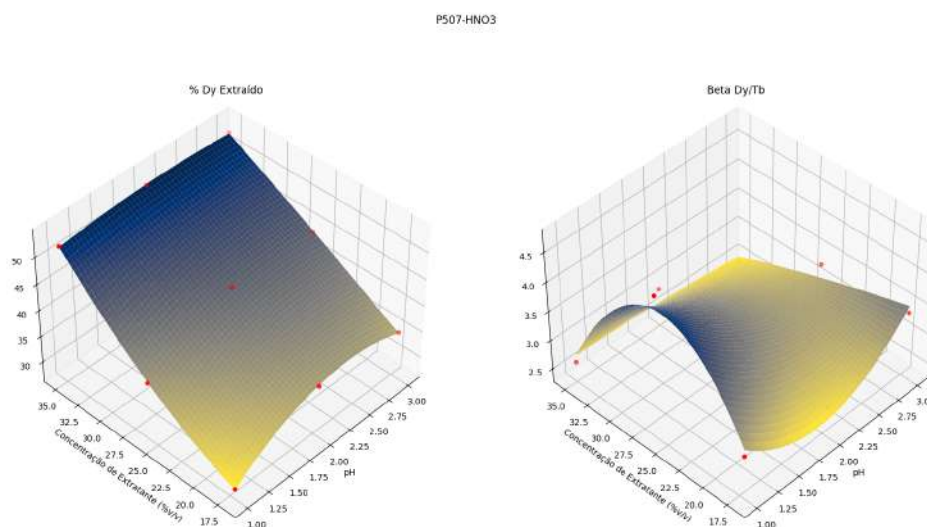


Figura 18: Curvas de %E e  $\beta$  para o sistema P507-HNO<sub>3</sub>.



Isso está de acordo com a literatura (QI, 2018b), visto que o Cyanex 272 é um ácido mais fraco que o P507 ( $pK_a = 6,37$  e  $4,10$ , respectivamente). Industrialmente, o Cyanex 272 é utilizado na separação dos ETRs mais pesados (Tm, Yb e Lu), onde os ETRs são eletrófilos mais fortes que o Dy (YANG, DENG, *et al.*, 2007) e, portanto, %E maiores podem ser observados.

Figura 19: Curvas de %E e  $\beta$  para o sistema Cyanex 272-HCl.

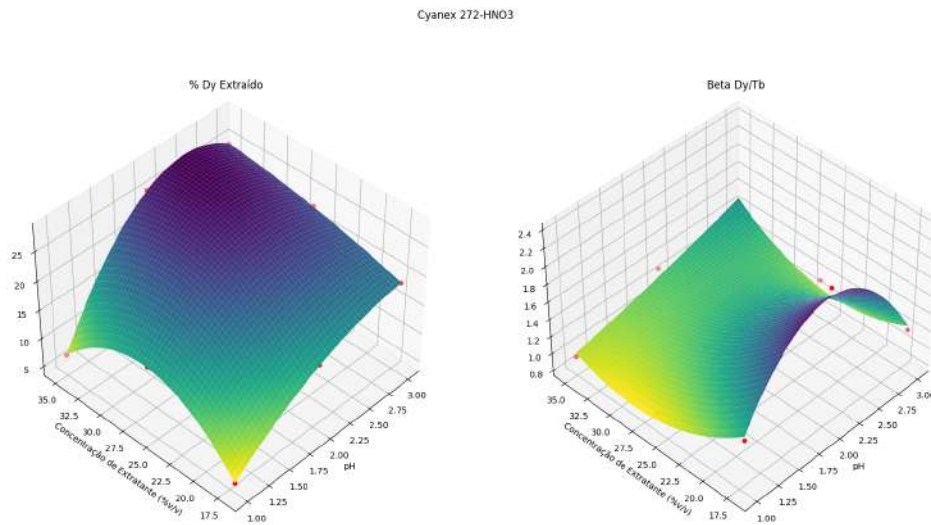
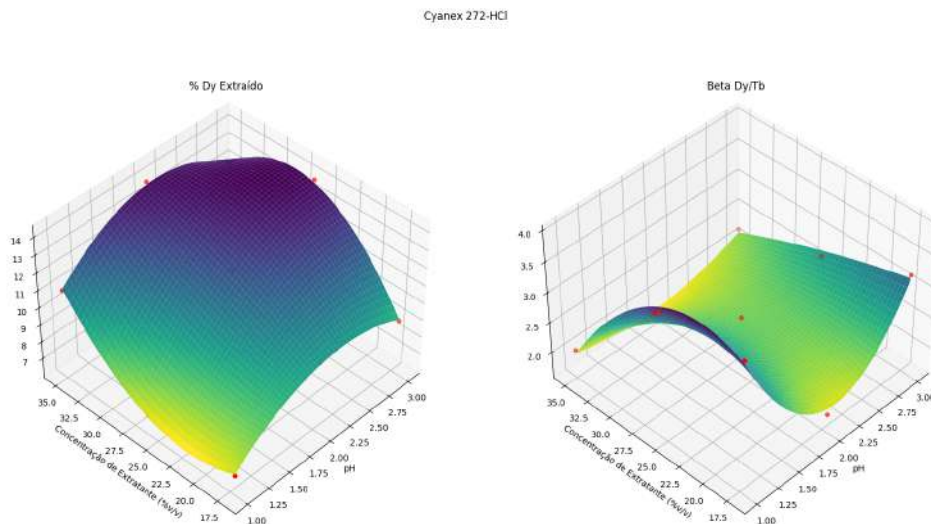


Figura 20: Curvas de %E e  $\beta$  para o sistema Cyanex 272-HNO<sub>3</sub>.



Usando o P507, %E foram um pouco maiores e  $\beta$  um pouco menores, em geral, para o HCl. Dos pontos que atingem a meta arbitrária de 40% de %E, a condição ótima do sistema seria P507-HCl, em  $\text{pH}_i = 1$  e concentração em 35%v/v.

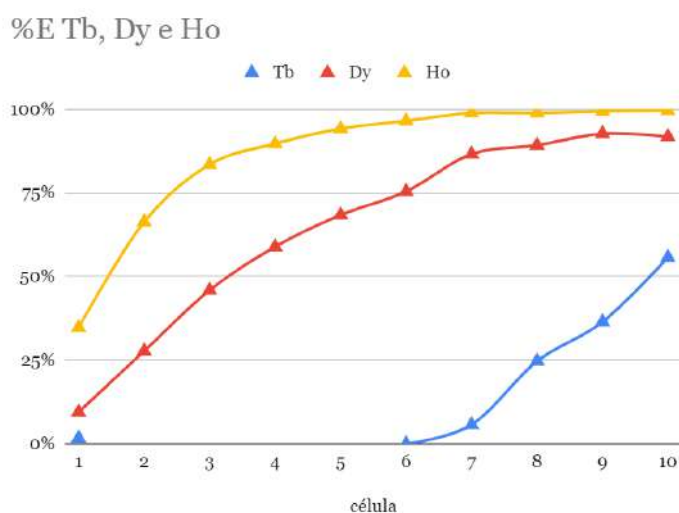
### 3.5.2. Escolha da Razão A/O e número de estágios

Com estas variáveis determinadas, uma curva de equilíbrio para o sistema era obtida fazendo uma isoterma de extração, utilizando o ácido,  $\text{pH}_i$  e extratante nas condições definidas, variando-se a  $R_{A/O}$ .

Uma vez obtida a curva de equilíbrio, uma meta de extração do componente mais pesado era estipulada para construir-se a reta de operação. Dando uma  $R_{A/O}$  como variável de entrada, um gráfico do tipo McCabe-Thiele era gerado, onde NC poderia ser obtido. A escolha do par  $R_{A/O}$  e NC que seria utilizado na operação era dada por uma condição que alcançasse a meta de pureza da reta de operação, com a maior recuperação do refinado, aceitando soluções apenas até um certo NC.

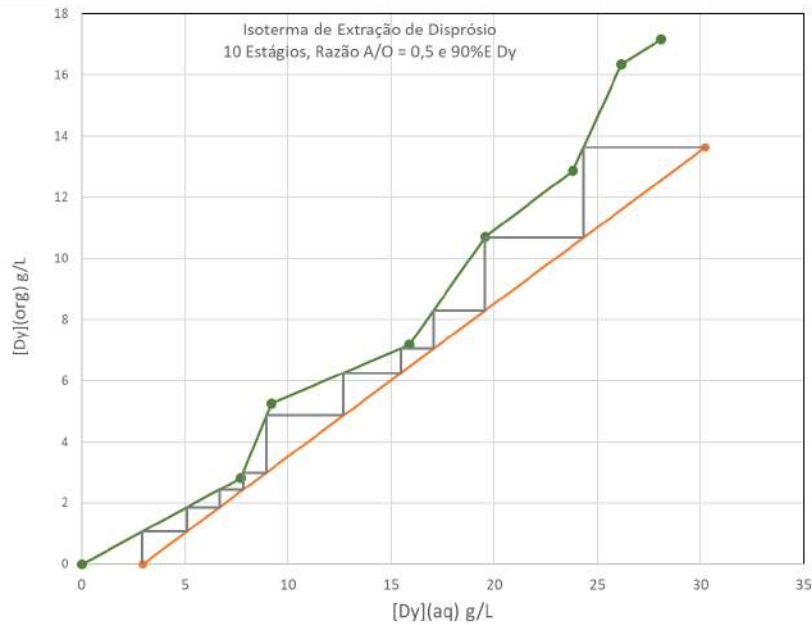
Uma isoterma para o corte Tb/Dy/Ho, usando sistema HCl-P507-Isoparafina, em  $\text{pH}_i = 1$  e concentração de extratante de 26%v/v foi feita. Com uma meta de extração mínima de 90% de Dy, obteve-se um projeto de 10 estágios, numa  $R_{A/O} = 0,5$ ; ao fazer-se a validação na planta mini piloto, obteve-se 91,8%E Dy (NASCIMENTO, VERA, 2019). As Figuras 21 e 22 mostram, respectivamente, %E em cada célula para Tb, Dy e Ho e a isoterma de especificação do projeto, lembrando que a célula 1 é por onde entra a alimentação da fase aquosa e a 10 por onde entra a fase orgânica limpa.

Figura 21: %E obtidos na planta mini piloto nas condições definidas pela isoterma.



Fonte: (NASCIMENTO, VERA, 2019).

Figura 22: Isoterma de Extração do Dy.



Fonte: (NASCIMENTO, VERA, 2019).

### 3.5.3. Problemas com a parametrização apresentada

A parametrização apresentada nas seções acima possui alguns problemas e, por isso, existe um esforço para substituí-la.

Primeiro, a tomada de decisão possui um caráter qualitativo e heurístico. A meta de %E em um estágio, de 40%, definida no primeiro exemplo e de 90% para a operação em regime contínuo, no segundo, são valores arbitrários, seguindo heurísticas com a premissa de que, ao atingir estes valores, as etapas que seguem poderão ser realizadas.

Segundo, a tomada de decisão se pauta por valores de recuperação ou %E, mas não são essas metas que definem a viabilidade de um processo, e sim custo relativo ao desempenho. Por exemplo, uma otimização pelo critério econômico não avaliaria apenas o desempenho de um sistema de ácido-E&CE para definir se aquela é a condição ótima; mas, sim, o desempenho relativo ao custo: extratantes costumam ser um custo considerável no processo, de forma que a condição com maior

concentração de extratante, escolhida pelo seu maior desempenho, não necessariamente seria a mais econômica.

Terceiro, a escolha da isoterma, uma vez em posse da curva de equilíbrio, é feita manualmente, testando diferentes valores de  $R_{A/O}$ . Conseqüentemente, o número de possibilidades testadas é muito inferior ao total de possibilidades existentes.

Quarto, a parametrização ocorre em duas etapas que são artificialmente desacopladas. Numa primeira etapa, ácido, E&CE foram definidas; depois,  $R_{A/O}$  e NC, com base na informação anterior. Mas, por exemplo, para o sistema HCl-P507 com  $\text{pH} = 1$  e  $[\text{P507}] = 35\%v/v$  escolhido, a melhor isoterma apresentará um número  $X$  de estágios e uma  $R_{A/O} Y$ . Um outro sistema poderia apresentar um número  $X'$  de estágios e uma  $R_{A/O} Y'$ . Apesar desse outro sistema não ter apresentado um desempenho tão bom na primeira etapa de parametrização; no todo, o seu projeto de separação poderia ter sido melhor, mas nunca foi considerado. Argumentavelmente, acoplar a escolha de extratante, ácido, suas concentrações,  $R_{A/O}$  e NC geraria um número grande, provavelmente inviável, de experimentos a serem feitos.

O primeiro e o segundo problemas podem ser solucionados desenvolvendo um modelo de cálculo de custo de processo, que se pauta pelo menor custo relativo de processo — o custo de processo para um valor fixado de volume de produção. O terceiro problema pode ser abordado por um algoritmo que testa todas as condições operacionais possíveis (força bruta) ou de passo inteligente (como o algoritmo Hooke-Jeeves, por exemplo), utilizando o critério econômico para definição da condição ótima.

O quarto problema foi parcialmente resolvido fixando a escolha do ácido mineral utilizado: de maneira geral, é difícil de se trabalhar com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , devido a menor solubilidade dos ETRs neste ácido.  $\text{HNO}_3$  e HCl têm obtido resultados semelhantes para os diversos sistemas testados. Por ser mais barato, o HCl foi fixado como ácido de escolha nos experimentos. Testar as diferentes combinações de  $\text{pH}_i$ , E&CE,  $R_{A/O}$  e NC juntos, sem criar uma carga inviável de experimentos, pode ser



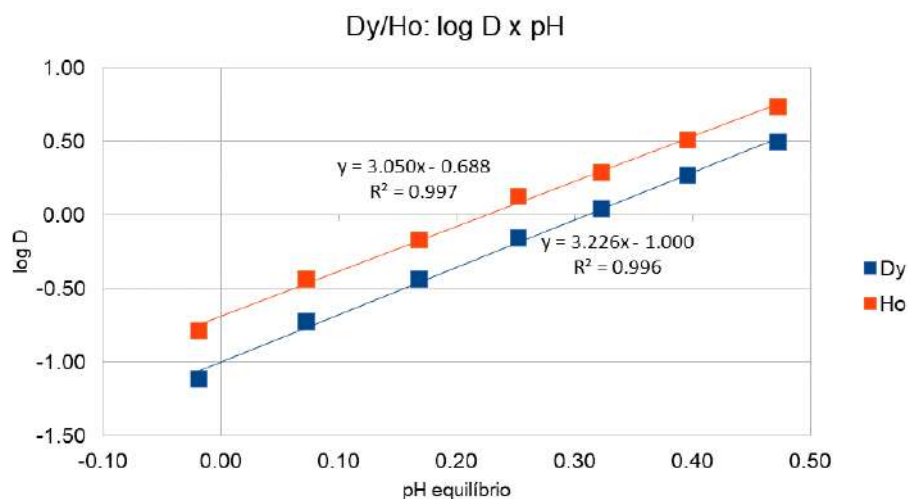
resolvido pela parametrização utilizando o modelo de  $\log D \times \text{pH}_{\text{eq}}$  e uma hipótese simplificadora, descrito a seguir.

### 3.5.4. Parametrização do modelo $\log D \times \text{pH}_{\text{eq}}$

A Figura 23, abaixo, a título de exemplo, apresenta uma curva  $\log D \times \text{pH}_{\text{eq}}$ , feita no sistema HCl-P507-Isoparafina, [P507] = 26%v/v para o corte Dy/Ho,  $[\text{Dy}_2\text{O}_3] = 2,70\text{g/L}$ ,  $[\text{Ho}_2\text{O}_3] = 5,81\text{ g/L}$ , em  $R_{A/O} = 1$ , variando  $\text{pH}_i$ ; curvas similares para o corte Sm/Nd também já foram realizadas (FREITAS, VERA, 2021, NASCIMENTO, VERA, 2020).

A linha de tendência dos pontos do Ho é dada pela equação superior, do Dy pela inferior. Portanto, os pares **a** e **b** da Equação 21 são de 3,050 e -0,688 para o Ho e 3,226 e -1,000 para o Dy, respectivamente. Nessa faixa de investigação, o modelo apresentou uma alta correlação, indicando que as premissas tomadas e aproximações feitas são válidas para o sistema em questão.

Figura 23: Exemplo de curva  $\log D \times \text{pH}_{\text{eq}}$ .



Em sistemas onde tanto a concentração de extratante quanto a de prótons está uma magnitude acima da de ETRs, é possível fazer uma aproximação que os coeficientes do modelo  $\log D \times \text{pH}_{\text{eq}}$  continuam valendo para uma variação da  $R_{A/O}$ .

Os coeficientes costumam ser obtidos para  $R_{A/O} = 1$  e se assume validade na faixa entre  $0,5 < R_{A/O} < 2$ .

Seguindo a metodologia proposta, as superfícies de resposta para cada par ácido-extratante gerariam 33 ensaios cada uma. A obtenção da curva de equilíbrio para a condição ótima do experimento anterior, variando a  $R_{A/O}$  entre  $\frac{1}{8}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$ , 1, 2, 4 e 8 gerariam 14 ensaios, totalizando 146 ensaios com esse método.

Fixando o ácido como HCl e utilizando a aproximação para as razões A/O, fazendo uma curva  $\log D \times \text{pH}_{\text{eq}}$  com 7 pontos cada uma, haveria 14 ensaios para cada par extratante-concentração de extratante. No exemplo, foram usados 2 extratantes, cada um com um nível mínimo, médio e máximo de concentração. Portanto, 84 experimentos seriam necessários.

Uma parametrização nestes moldes foi realizada na investigação do corte Nd/Sm, com HCl, utilizando os extratantes D2EHPA, P507 e Cyanex 572, em concentrações v/v de 2%, 6% e 10% cada, entre  $0,8 < \text{pH}_{\text{eq}} < 2,8$  (FREITAS, VERA, 2021). A Tabela 6, utilizada na otimização do projeto, na seção de métodos, resume os resultados mais relevantes ao presente contexto.

### 3.5.5. Variáveis não investigadas

Essa seção se dedica a explicar porque algumas variáveis comumente estudadas em processos químicos não foram e não serão alvo do estudo da otimização do processo, que são: temperatura, pressão, solvente orgânico e velocidade da reação.

#### 3.5.5.1. Temperatura

A razão de distribuição dos ETRs costuma aumentar com a temperatura (T). O comportamento do fator de separação é errático, varia de acordo com o sistema e costuma ser pequeno. Qualitativamente, adicionar um controle de temperatura em um processo que pode ocorrer em temperatura ambiente não é uma opção viável, dado os benefícios possíveis. Talvez em alguma situação muito específica, onde haja

uma variação expressiva de  $\beta$  com T, onde esse ganho seja necessário e quando não obtível de outra maneira, o estudo de um processo com controle de T faça sentido. Entretanto, esta é a exceção.

### 3.5.5.2. Pressão

Considerando que o processo se dá entre dois líquidos em baixas temperaturas, a investigação da pressão faz pouco sentido. Nas dadas condições, os líquidos são aproximadamente incompressíveis e a transferência de massa, por consequência  $D$  e  $\beta$ , não devem ser significativamente influenciados por esta variável. Provavelmente por estas razões, não foram encontradas referências ao seu estudo para separação de ETRs pela SX.

### 3.5.5.3. Solvente orgânico

A escolha do solvente afeta a distribuição dos ETRs. Um solvente capaz de interações mais fortes com o extratante reduz a tendência do último a formar complexos com os ETRs. Quando se trata dos organofosforados, a escolha do solvente tende para aquela que permite a formação do dímero do extratante. Compostos alifáticos, saturados e não substituídos rendem, comumente, as maiores constantes de equilíbrio que, pela Equação 15, significa maiores valores de  $D$ . A Tabela 4 mostra valores da constante de equilíbrio aparente, que assume as atividades como iguais às concentrações (Equação 15), para diferentes ETRs e solventes, num sistema HCl-P204.

Tabela 4: Constantes de equilíbrio para diferentes ETRs e solventes, num sistema HCl-P204.

Solvente	$K_{eq}$					
	Pr	Nd	Sm	Dy	Ho	Yb
n-Hexano	7,16E+00	3,51E+01	6,30E+01	4,19E+03	1,35E+04	1,76E+05
Ciclohexano	2,75E+00	1,00E+01	2,76E+01	1,98E+03	3,84E+03	9,89E+04
Tetracloroeto de Carbono	7,66E-01	2,00E+00	4,19E+00	3,18E+02	4,32E+02	1,64E+04
Metil-Benzeno	5,64E-02	1,03E-01	3,78E-01	1,81E+01	3,18E+01	5,16E+02
Benzeno	1,32E-02	3,63E-02	1,36E-01	5,01E+00	9,84E+00	3,65E+02
Clorofórmio	6,03E-03	3,14E-02	5,37E-02	2,34E+00	3,63E+00	5,01E+01

Fonte: (CHAI, 1998), adaptado.

Os solventes com as características mencionadas são baratos e facilmente acessíveis, logo, não se vê necessidade de investigação. Isoparafina tem sido o solvente de escolha.

#### 3.5.5.4. Tempo de reação

O tempo para a reação se aproximar do equilíbrio é curto, geralmente abaixo dos 5 minutos (QI, 2018b). Entretanto, para sistemas P507-HCl — sistema muito comum na separação de ETRs médios e pesados — a separação de ETRs pesados, e.g. Yb/Lu, pode ser significativamente mais longa, passando de 30 minutos. Para estes casos, uma solução fácil é trocar para o ácido nítrico, que mantém o equilíbrio abaixo dos 5 minutos para o sistema (WAN, HUO, *et al.*, 1991).

Até então, os projetos de separação de ETRs não têm focado nos mais pesados, onde estas considerações são relevantes. Portanto, no presente momento, não se vê necessidade de priorizar este tipo de investigação.

## 4. Metodologia

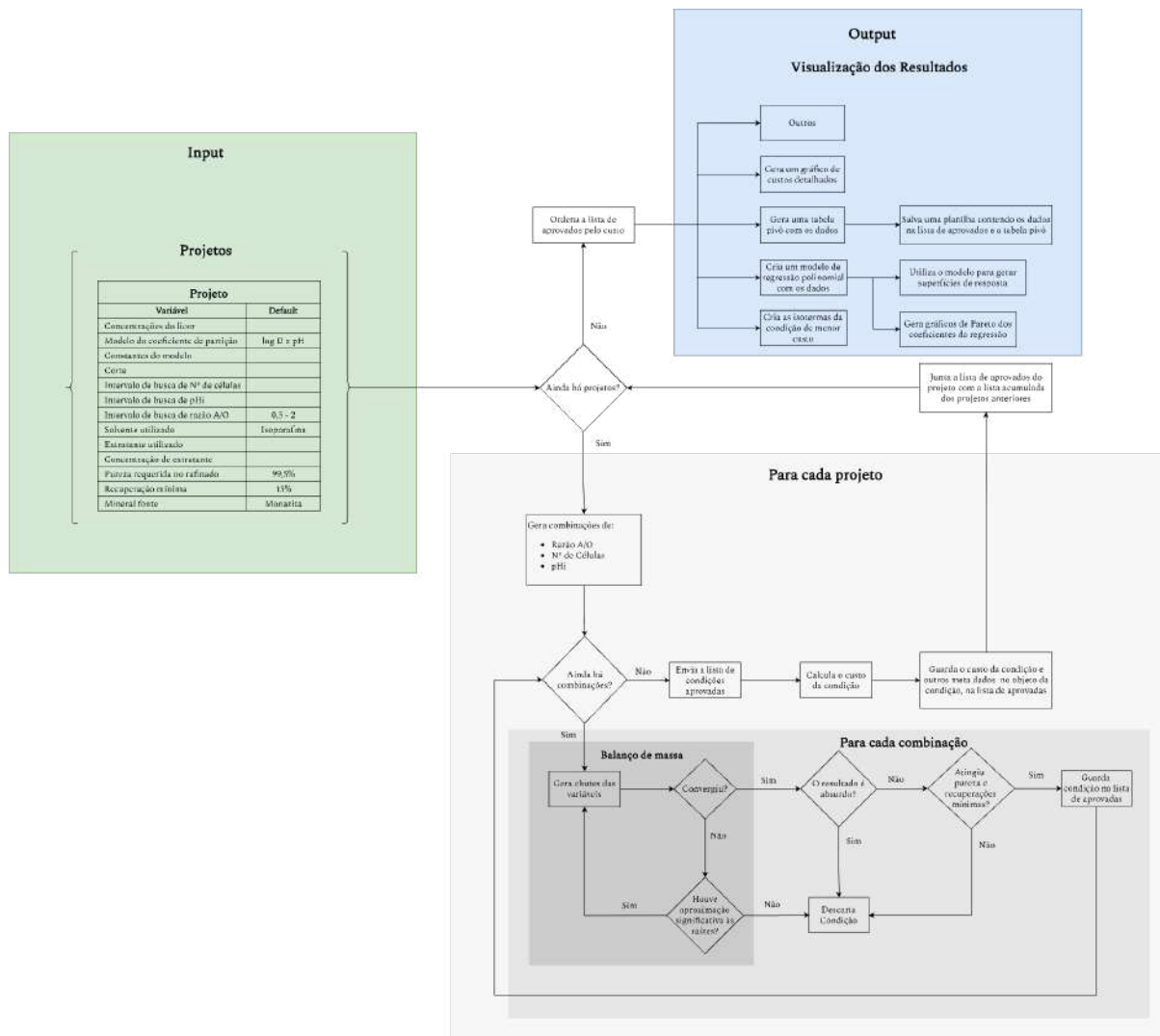
### 4.1. Resumo do algoritmo

O algoritmo utilizado — cujo *link* público está disponibilizado no apêndice — contém três partes principais: o *solver* do BM, o cálculo de custos e a seção de tratamento e visualização dos resultados. Elas foram construídas para trabalharem de maneira independente entre si, de forma que uma pode ser alterada sem impactar as outras. Um diagrama simplificado do algoritmo se encontra na Figura 24.

Além das três partes principais, um conjunto de outras seções para conversão, criação, leitura, transformação e formatação dos dados.

O código foi todo escrito em *Python*, compatível com a versão 3.10, fazendo uso de diversas bibliotecas. Para a manipulação de vetores e matrizes, *Numpy* foi usado. O *solver* do BM faz uso da *Scipy* para achar as raízes que satisfazem o sistema de equações. A asserção e simplificação dimensional, bem como a conversão de unidades, foi feita usando *Pint*. A leitura de dados guardados no *Excel* e de tabelas das condições geradas após a seção de custos foi feita utilizando *Pandas*. Os modelos de regressão polinomial foram feitos utilizando *Sklearn* e *Statsmodels*. Os gráficos foram gerados utilizando *Matplotlib*.

Figura 24: Diagrama simplificado do algoritmo.



## 4.2. Experimentação

Embora os dados utilizados para a simulação tenham sido retirados de outro trabalho (FREITAS, VERA, 2021), esta seção visa esclarecer como esses dados experimentais são obtidos.

### 4.2.1. Preparo de Soluções

Existem dois tipos de soluções que devem ser preparadas em qualquer experimento a ser realizado: a fase aquosa, contendo os ETRs a serem extraídos nas proporções da matriz de separação, com pH devidamente ajustado, utilizando um certo ácido mineral; e a fase orgânica, contendo um solvente orgânico e o extratante em proporções conhecidas.

Não se vê necessidade de se detalhar o preparo das soluções utilizadas em análise, visto que são feitas seguindo métodos bem documentados, encontrados em *handbooks* de química analítica quantitativa (PATNAIK, DEAN, 2004).

#### 4.2.1.1. Justificativa do uso de um licor sintético de ETRs

Uma matriz de separação de ETRs, como sugere a Tabela 2, compreende muitos elementos e é relativamente complexa de se preparar. Mesmo utilizando amostras para os experimentos, ainda há o desafio da análise.

Suponha, então, uma separação de neodímio e samário (ou corte Nd/Sm ou, simplesmente, Nd/Sm), num licor onde haverá elementos mais leves que o neodímio (La, Ce e Pr) e mais pesados que o samário (Eu, Gd, Tb, etc.). Efetivamente, esse corte será (...PrNd/SmEu...), de forma que o neodímio e elementos mais leves sairão no refinado, onde a concentração de samário e elementos mais pesados será desprezível. Isso não quer dizer, necessariamente, que a fase orgânica estará livre de neodímio ou dos elementos mais leves que o mesmo (essa questão é resolvida no processo de lavagem ou na extração fracionada, que não serão discutidas neste trabalho).

Pela discussão apresentada, sabe-se que a separação entre ETRs adjacentes é necessariamente a mais difícil de se realizar. Dessa forma, separar Nd e Sm é mais difícil que separar Pr e Sm ou Nd e Eu, por exemplo.

Se um projeto hipotético, em vez de alimentado com uma matriz complexa de ETRs, é alimentado apenas com Nd e Sm, consegue obter Nd puro no refinado, então o mesmo consegue separar Nd e quaisquer matriz de samário e elementos mais

pesados, desde que a composição inicial de Nd se mantenha igual ou maior que no projeto hipotético.

Dessa forma, percebe-se que trocar toda essa composição de samário e ETRs mais pesados por apenas samário puro é uma maneira mais conservadora de especificar as condições necessárias para se obter uma pureza mínima.

Se a tendência de ser extraído aumenta com o peso atômico, então o samário e elementos mais pesados são extraídos numa proporção maior que o neodímio. Este, por sua vez, numa extensão maior que qualquer ETR mais leve que ele. Dessa forma, de todos os ETRs mais leves que o samário, o neodímio será aquele com a recuperação mais baixa no refinado num projeto de separação. Logo, aproximar toda a composição de neodímio e ETRs mais leves por apenas neodímio, é uma forma conservadora de se estimar a recuperação dos ETRs leves no refinado.

Usar tais aproximações para os ETRs mais leves e mais pesados é uma maneira de simplificar e acelerar a realização dos experimentos, bem como diminuir erros de análise.

#### 4.2.1.2. Preparo das soluções de ETRs

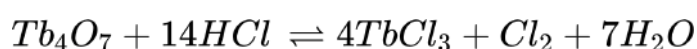
O preparo das soluções de ETRs foi feito através da conversão de óxidos puros em sais solúveis, utilizando um ácido forte e aquecimento. Ácido clorídrico, nítrico e sulfúrico costumam ser as escolhas usuais; com as ressalvas de que em meio sulfúrico essa solubilidade é limitada a concentrações menores e ETRs leves em meio sulfúrico, na presença de sódio — que aparece no meio ao corrigir o pH da solução com NaOH, por exemplo — precipitam facilmente na forma de sal duplo (GUPTA, KRISHNAMURTHY, 2005).

Para referência, a 25°C cloretos e nitratos de ETRs possuem solubilidades na ordem de 50g de  $\text{ETRCl}_3$  ou  $\text{ETR}(\text{NO}_3)_3$  em 100g de solução (LIDE, 2004) e abaixo de 15g de  $\text{ETR}_2(\text{SO}_4)_3$  para 100g de água, para ETRs mais leves que o érbio (Er) (SPEDDING, JAFFE, 1954).



Uma forma conveniente de se preparar as soluções dos ETRs é criar soluções concentradas e padronizadas dos ETRs individuais e misturá-las conforme a necessidade, para gerar a composição de cada experimento. Esta forma aproveita tempo e diminui o gasto de reagentes.

O preparo das soluções aquosas padrão contendo os ETRs parte dos óxidos dos elementos em purezas superiores a 99%. Água deionizada é adicionada até cobrir o sólido, que foi pesado previamente, num béquer adequado para aquecimento. O recipiente é colocado sob agitação e o ácido é gradualmente adicionado ao sistema, em quantidade cerca de 10% superior à estequiométrica. O sistema em agitação é aquecido sobre uma chapa a 400°C e mantido até que a solução tenha se tornado translúcida. A dissolução de óxidos de praseodímio e térbio são mais longas e requerem mais cuidado pois há a reação de redução do estado tetravalente ao estado trivalente (Equação 67). A solução é resfriada e ao retornar à temperatura ambiente ela é adicionada a um balão, completada com água até aquele volume, quantificada, marcada com a concentração conhecida e estocada num recipiente adequado.



Equação 67: Reação de conversão do óxido ao cloreto de térbio em ácido clorídrico.

#### 4.2.1.3. Preparo das soluções orgânicas

Considerando a pureza do extratante informada, volume de extratante e solventes eram medidos em provetas e adicionados a um recipiente lacrável de forma a atingir uma certa concentração volumétrica de extratante (% v/v), assumindo que o volume da solução seria igual a soma dos volumes dos componentes adicionados — o que é facilmente verificável e verdadeiro para todos os extratantes utilizados.

As soluções eram preparadas em volumes e composições específicas para o experimento e não em padrões. Primeiro, porque são fáceis de serem preparadas. Segundo, ambos os componentes são voláteis, mas não necessariamente possuem a mesma volatilidade, o que demandaria aferimentos e correções periódicas das soluções.

#### 4.2.2. Experimentos em Escala de Bancada

Os experimentos em escala de bancada consistem em contactar as fases aquosa e orgânica, até que elas atinjam o equilíbrio, para a partir disso retirar alguma informação que será usada na parametrização dos resultados ou entender algum comportamento que ajudará a definir a faixa de investigação para a parametrização.

Nos experimentos, uma ou duas variáveis podem ser investigadas ao mesmo tempo. Para investigação de uma variável, os experimentos eram feitos em duplicata, entre 4 a 10 pontos dentro de uma faixa, gerando de 8 a 20 ensaios. Para investigação simultânea de duas variáveis, utilizava-se planejamento fatorial, com valores de mínimo, médio e máximo, uma triplicata de cada combinação e uma triplicata extra do ponto central, gerando 33 ensaios.

Com os padrões dos ETRs preparados, faz-se uma combinação para gerar o licor sintético simplificado, nas proporções da matriz complexa de separação. Em um recipiente lacrável, preferencialmente de vidro, as fases aquosa e orgânica são adicionadas utilizando provetas. Experimentos com  $R_{A/O}$  diferentes de 1 eram conduzidos em funis de separação, os demais em frascos cilíndricos. Os recipientes eram colocados em mesas agitadoras a 300 rpm, por 30 minutos, condição suficiente para atingir o equilíbrio, em termos práticos, para todos os experimentos realizados.

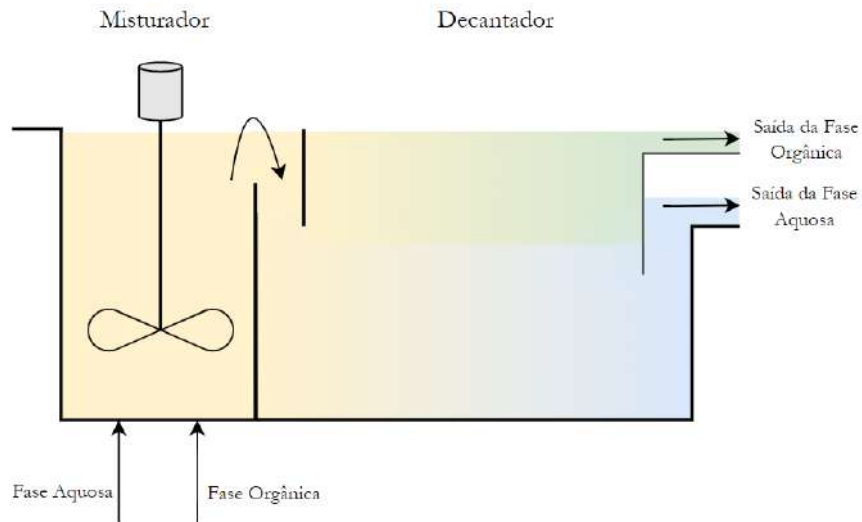
#### 4.2.3. Experimentos em Escala Mini-Piloto

Ao passo que os experimentos em escala de bancada foram realizados com intuito de parametrização, os experimentos em escala mini-piloto foram feitos para validação das condições obtidas.

A planta mini-piloto utilizada usa um sistema de células de mistura-decantação (*mixer-settler*) conectadas por mangueiras, com fases orgânica e aquosa sendo bombeadas em sentidos opostos (contracorrente), em regime contínuo. A Figura 25 mostra um esquema da célula utilizada, a Figura 26 um

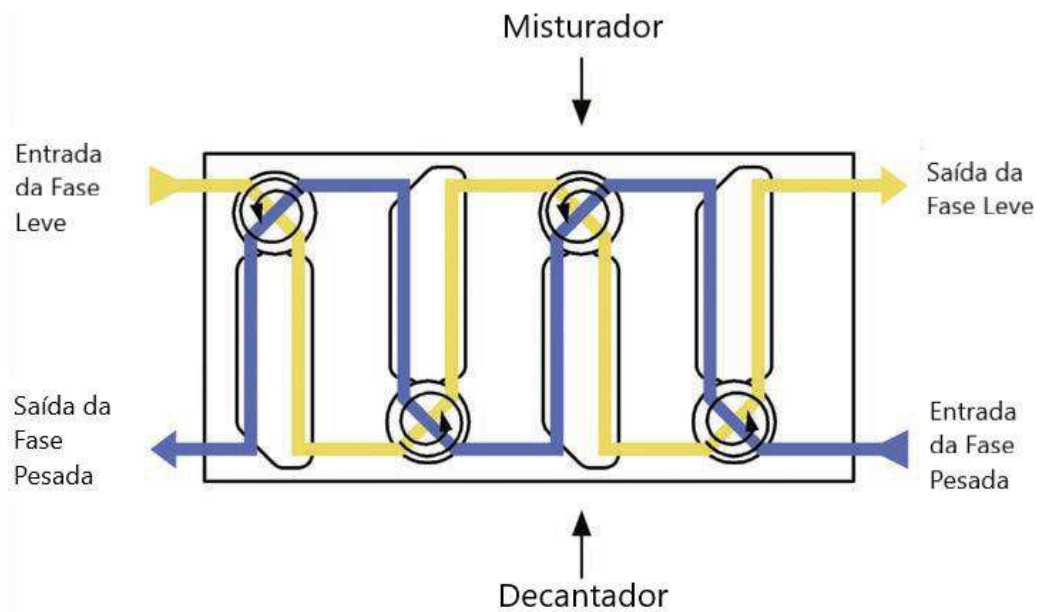
esquema do arranjo das células e a Figura 27 uma foto do arranjo experimental utilizado.

Figura 25: Esquema de uma célula de extração do tipo mixer-settler.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 26: Arranjo de mixer-settlers em contracorrente.



Fonte: ("Mixer Settler Schema", [S.d.]), traduzida.

Na Figura 27, pode-se ver a bomba utilizada para transportar a fase orgânica, que entra no último estágio de separação. No meio da foto, no suporte de alumínio, vê-se as células pelo ângulo do misturador, com as mangueiras das diferentes fases fazendo zigue-zague abaixo. Mais ao topo vê-se os agitadores ligados a uma placa. Na frente e ao centro da imagem, um sistema de estabilização da vazão de fase orgânica bombeada, o “ladrão”, pode ser visto. As bombas são necessárias apenas para puxar as fases dos tambores onde elas se encontram; uma vez no circuito, os agitadores concedem carga o suficiente para as fases irem de uma célula para a próxima.

Figura 27: Foto de uma das plantas mini-piloto realizadas.



Fonte: Acervo próprio.

Para fins de comparação, a Tabela 5 elenca as principais diferenças entre experimentos em escala de bancada e mini piloto realizados.

Tabela 5: Principais diferenças entre experimentos em escala de bancada e mini piloto.

	<b>Bancada</b>	<b>Mini piloto</b>
<b>Volume de solução total consumido</b>	2~5L	20~50L
<b>Regime de operação</b>	Batelada	Contínuo
<b>Tempo de operação</b>	30 minutos (não há RP)	10~20h (até o RP)

Fonte: Elaboração própria.

#### 4.2.4. Separação de Fases

A etapa de separação de fases objetiva a obtenção de uma fase aquosa tão livre de fase orgânica quanto for possível. A fase aquosa é utilizada para fazer análises físico-químicas e quantidades relativamente pequenas de contaminante orgânico pode ser significativamente detrimental às quantificações. Dessa forma, o processo comum de separação envolve três etapas:

As fases separam-se bem após apenas alguns segundos decantando. Ao decantar, a fase aquosa é recolhida do meio. Se o experimento tiver sido feito num funil de decantação, basta abrir a válvula do funil. Para experimentos nos frascos de vidro ou nos mixer-settlers, a fase é recolhida com uma seringa, puxando o mais próximo do fundo do recipiente possível. Em todos os casos, para-se de recolher a fase aquosa antes da saída se aproximar da interface com a fase orgânica, onde bolhas de ar costumam ficar presas e atrapalhando o término do processo de decantação.

Uma vez recolhida, a fase aquosa passa por uma filtração grossa, num filtro de papel de celulose, para remover o excesso de fase orgânica superficial. Por último, uma filtração a vácuo, utilizando uma membrana de nitrato de celulose com tamanho de poro de 0,22  $\mu\text{m}$  é utilizada.

#### 4.2.5. Análises Físico-Químicas

Todas as análises tinham o escopo de determinação de concentrações na fase aquosa. As quantificações foram feitas para ETRs individuais, ETRs totais e concentração de prótons.

##### 4.2.5.1. Quantificação de ETRs

A quantificação de um determinado ETR poderia ser feita por espectrofotometria UV-Vis, com auxílio de uma curva de calibração preparada a partir da solução concentrada. Para que esse método fosse possível, o elemento deveria apresentar um pico de absorvância quantificável nas concentrações experimentais, dentro da faixa calibrada e, para o mesmo pico, não poderia haver expressão dos demais elementos na amostra. Para a determinação da viabilidade deste método e escolha dos picos, varreduras dos elementos puros eram realizadas. No estudo do corte de Dy/Ho e Tb/Dy/Ho, por exemplo, Dy pôde ser quantificado em 806 nm e Ho 641 nm, sem interferências causadas por ETRs, utilizando uma cubeta de quartzo de 50 mm, para concentrações na faixa de 0~35 g/L e 0~30 g/L, respectivamente. O espectrofotômetro usado foi um HACH DR 6000.

No exemplo de corte de Tb/Dy/Ho, o Tb não possui um pico quantificável por espectrofotometria. Neste caso, uma alternativa encontrada foi a quantificação da concentração total de ETRs, obtendo a concentração de térbio como a diferença do valor total e as concentrações de Dy e Ho obtidos pelo método anterior.

A titulação dos ETRs era feita por complexometria, utilizando EDTA como agente complexante, urotropina como tamponante e xilenol laranja como indicador de viragem. Um titulador automático acoplado a um optímetro (*optrode*), adicionava o complexante e determinava a parada, fazendo a quantificação pela diferença de potencial observada na solução. O titulador automático usado foi da marca Metrohm modelo Titrino 848.

Antes da solução titulométrica, a alternativa era submeter as amostras à análise individual dos ETRs à Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma

Indutivamente Acoplado (ICP-OES), mais cara e que precisa ser encaminhada para a análise por terceiros.

#### 4.2.5.2. Quantificação de prótons

A quantificação de prótons no meio era feita utilizando um pHmetro. Entretanto, para pHs muito ácidos, entre 1 e 2, não era confiável medir o pH, depois de analisado um certo número de amostras ininterruptamente, demandando calibrações frequentes. Para pHs abaixo de 1, pH bem abaixo de quaisquer padrões de pH disponíveis no laboratório, o método simplesmente não era confiável.

Por conta dessas dificuldades, medidas potenciométricas utilizando titulação ácido-base no mesmo titulador dos ETRs substituíram o uso do pHmetro, para a quantificação de prótons, utilizando NaOH como titulante. Indicador ácido-base não fazia necessário, mas Indicador Misto 5 era utilizado para acompanhar visualmente o andamento da titulação.

### 4.3. Dados utilizados

#### 4.3.1. Dados Experimentais

Para a simulação, fez-se um projeto de corte de Nd/Sm, com os extratantes, suas concentrações e coeficientes do modelo de  $\log D \times \text{pH}_{\text{eq}}$  conforme a Tabela 6.

#### 4.3.2. Dados para o BM

Na Tabela 7 se encontram a composição do licor utilizado na alimentação da fase aquosa, intervalos de simulação, requerimentos de pureza e recuperação, comuns a todas as combinações da Tabela 6.

A composição do licor é a mesma que os autores utilizaram para obter os coeficientes da Tabela 6. Os intervalos de busca para  $R_{A/O}$  e  $\text{pH}_i$  estão em acordo com a validade sugerida para o modelo, NC foi assumido. Os requerimentos de pureza estão em acordo com o grau de pureza mais baixo e mais utilizado na

comercialização do Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Uma recuperação mínima arbitrária foi estabelecida, porque recuperações que tendem a zero fazem o custo total tender a infinito, dificultando a criação de modelos. Pureza e recuperação foram calculadas na forma das Equações 68 e 69, respectivamente.

Tabela 6: Obtenção dos coeficientes da curva log D x pH<sub>eq</sub> para diferentes sistemas de extração.

E&CE	a <sub>Nd</sub>	a <sub>Sm</sub>	b <sub>Nd</sub>	b <sub>Sm</sub>	R <sup>2</sup> <sub>Nd</sub>	R <sup>2</sup> <sub>Sm</sub>
D2EHPA 2%	1,7508	1,9842	- 4,1342	- 3,3128	0,9651	0,9745
D2EHPA 6%	0,8569	1,1924	- 1,9035	- 1,2654	0,9883	0,9863
D2EHPA 10%	1,0539	1,5262	- 1,7022	- 1,1515	0,9645	0,9957
P507 2%	0,2816	1,6547	- 2,3104	- 3,7877	0,7707	0,9911
P507 6%	1,5074	2,1979	- 3,5508	- 3,4925	0,9058	0,9967
P507 10%	1,6106	2,213	- 3,3279	- 2,9758	0,9587	0,9865
Cyanex 572 2%	0,0999	2,8357	- 2,5252	- 6,6998	1,0000	0,9327
Cyanex 572 6%	1,0167	2,4586	- 3,3632	- 4,5786	0,9717	0,9991
Cyanex 572 10%	1,5592	1,9341	- 3,976	- 3,2532	0,8524	0,9962

Fonte: (FREITAS, VERA, 2021).

Tabela 7: Especificações da simulação.

Intervalos (mínimo-máximo-passo)			Requerimentos de Nd no refinado		Concentrações na alimentação (g/L)	
NC	R <sub>A/O</sub>	pH <sub>i</sub>	Pureza	Recuperação	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2 - 15 - 1	0,5 - 2 - 0,1	1 - 2 - 0,1	>99,5%	>15%	12,808	0,923

$$\text{Pureza (\%)} = \frac{[\text{ETR}]_{i \text{ raf.}}}{\sum_j^N [\text{ETR}]_{j \text{ raf.}}} \cdot 100$$

Equação 68: Pureza.



$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{[\text{ETR}]_{i \text{ raf.}}}{[\text{ETR}]_{i \text{ ali.}}} \cdot 100$$

Equação 69: Recuperação.

### 4.3.3. Dados para os Cálculos de Custo

Os dados utilizados se encontram no algoritmo disponibilizado no apêndice. Os dados dos equipamentos foram recolhidos, na sua maior parte, de sites de e-commerce (como *Alibaba*, *Indiamart* e *Made-in-China*), que fornecem preços sem necessidade de pedir uma cotação. Por um lado que essa busca é mais rápida, ela tem a desvantagem de, na maioria dos casos, o preço dado ser o FOB (*Free on Board*, que desconsidera fatores como o frete entre porto onde o distribuidor entrega o produto e o endereço final, seguro de perdas, etc..

Os preços dos extratantes e solventes foram obtidos pelo histórico de compra dos mesmos pelo CETEM. Propriedades físico-químicas foram obtidas pelas fichas dos produtos, quando disponíveis, ou de moléculas com estruturas parecidas.

Outras propriedades físico-químicas e preços foram tomados de fontes diversas, estimados ou simplesmente assumidos e marcados de acordo no código.

## 4.4. Premissas para os Modelos de Regressão Linear

Para entender como as variáveis de entrada afetam a pureza e o custo total, dois modelos regressão linear foram criados. Num modelo o custo total foi colocado como variável dependente e no outro a pureza. NC,  $R_{A/O}$ ,  $pH_i$ , E&CE foram colocados como variáveis independentes para ambos.

A equação da curva a qual os pontos foram ajustados é de segunda ordem apenas com interação, isto é, os termos quadráticos não permitem uma variável ao quadrado, apenas uma variável multiplicada por uma segunda.

E&CE foram colocados como uma única variável, para contornar problemas de multicolinearidade, que do contrário aparecem expressivamente nos modelos. A combinação foi tratada como variável categórica. Para gerar o modelo, k-1 variáveis mudas (*dummy variables*) foram criadas para incluir a variável categórica no modelo, onde k é o número de extratantes (D2EHPA, P507 e Cyanex 572) multiplicado pelo número de concentrações (2%, 6% e 10% ou baixa, média e alta), totalizando 8 variáveis mudas. As variáveis aceitam valores de 0 (não contém) ou 1 (contém), indicando se a dada condição contém aquela combinação. Obviamente, para cada ponto, no máximo uma das variáveis será 1, e aquela que for a nona condição terá todos valores como 0.

Para a classificação da importância dos coeficientes do modelo, assumiu-se que uma probabilidade de significância (valor-p) < 0.05 acreditaria uma probabilidade alta o suficiente para as variações observadas no custo causada pelo termo da regressão não terem sido causadas pelo acaso e, portanto, serem bons preditores, isto é, um nível de confiança de 95%. Os coeficientes reprovados no teste de hipótese nula foram descartados.

A comparação de coeficientes demanda que eles sejam colocados na mesma base de comparação, padronizados, pois variáveis possuem dimensões, magnitudes, amplitudes e distribuições distintas. A variável padronizada ( $x_p$ ) foi obtida trocando o valor de uma dada variável pelo valor original ( $x$ ) subtraído da média aritmética ( $\bar{x}$ ) dividida pelo desvio padrão do amostral, conforme a Equação 70.

$$x_p = \frac{x - \bar{x}}{\sigma}$$

Equação 70: Variável padronizada.

Uma vez realizada a regressão, a importância relativa de uma variável ou a interação entre elas pode ser determinada dividindo o módulo do coeficiente que multiplica o termo pelo somatório dos módulos de todos os coeficientes da regressão (Equação 71). Esse cálculo foi realizado depois de ignorar os coeficientes cujo valor-p > 0,05.

$$\text{Importância Relativa } i(\%) = \frac{|\text{coeficiente}_i|}{\sum_j^N |\text{coeficiente}_j|} \cdot 100$$

Equação 71: Importância Relativa.

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1. Resumo das Simulações

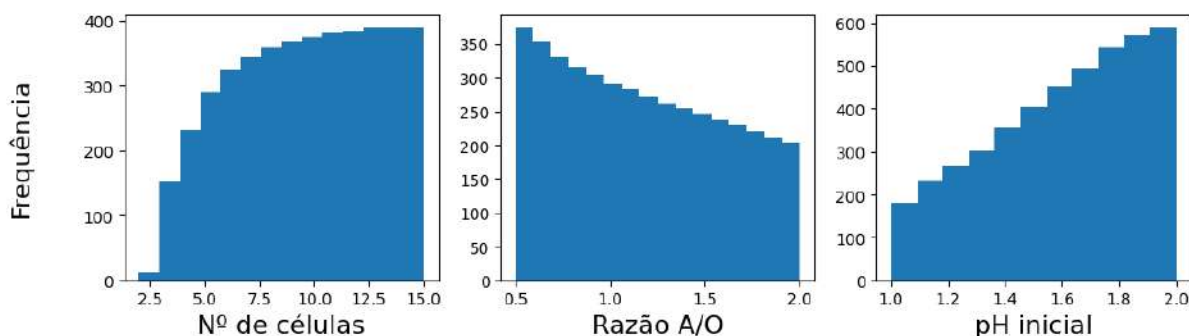
Conforme sugere as Tabelas 6 e 7, um total de 22176 condições foram calculadas. Do total, 4385 apresentaram os requerimentos mínimos exigidos para o refinado. Os custos apresentados se referem à produção de 10 toneladas de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ao longo de um ano; com os juros sobre o custo de capital em 10% a.a. e uma margem de segurança de 1,5. Estes e os demais dados utilizados, como já foi dito, se encontram no algoritmo em anexo.

A Figura 28 mostra gráficos histogramas das três variáveis independentes não categóricas e do custo total, na lista de aprovados. As três variáveis independentes aparecem na lista de condições aprovadas em toda a amplitude de simulação, embora as frequências com que cada valor aparece seja diferente. De acordo com a figura, mantidas os demais valores constantes, aumentar o NC ou o  $\text{pH}_i$  ou diminuir a  $R_{A/O}$  conduzem a condição a alcançar os requisitos mínimos do estudo.

Sob o ponto de vista de atingir a meta de pureza do neodímio no refinado, os resultados fazem sentido. Aumentar NC aumenta o número de contatos em que uma corrente aquosa encontra uma orgânica numa distribuição abaixo daquela do equilíbrio. Aumentar a o  $\text{pH}_i$  aumenta a quantidade de espécies de extratante que podem reagir com um ETR para formar o complexo, visto que o extratante só ataca o ETR para se complexar com o mesmo na sua forma ionizada, determinada pelo equilíbrio ácido-base do extratante. Diminuir a  $R_{A/O}$  aumenta o número de moléculas de extratante relativa aos ETRs, aumentando a proporção de ETRs complexados. Como os fatores de separação são bem acima de 1, os deslocamentos destas variáveis nas direções citadas aumentam a extração seletiva do elemento mais pesado, aumentando a pureza do elemento mais leve no refinado.

Sob o ponto de vista da recuperação, por outro lado, esses mesmos movimentos que aumentam a pureza também deslocam o equilíbrio de complexação da fração leve e diminuem a recuperação. Entretanto, por causa do baixo limite colocado para a recuperação, a pureza se torna o único critério realmente limitante.

Figura 28: Histogramas das variáveis independentes não categóricas e a variável dependente custo total.



A Figura 29 mostra a frequência relativa das combinações extratante-concentração do extratante. A Tabela 8 contém estatísticas da recuperação e fator de separação médio das condições. O fator de separação médio foi obtido pela média aritmética dos fatores de separação de cada estágio para aquela condição.

Pela Figura 29, observa-se que nem todas as combinações dos extratantes e concentrações renderam condições aprovadas. O favorecimento do extratante D2EHPA e concentrações mais altas na aprovação não se deve ao fator de separação. Os maiores fatores de separação se encontram justamente com o Cyanex 572 e os menores com o D2EHPA, como mostra a Figura 30. O que justifica a maior frequência do D2EHPA e maiores concentrações é a capacidade de extrair a fração pesada em quantidades suficientes para obter a pureza mínima.

Figura 29: Frequência relativa das variáveis mudas na lista de aprovadas.

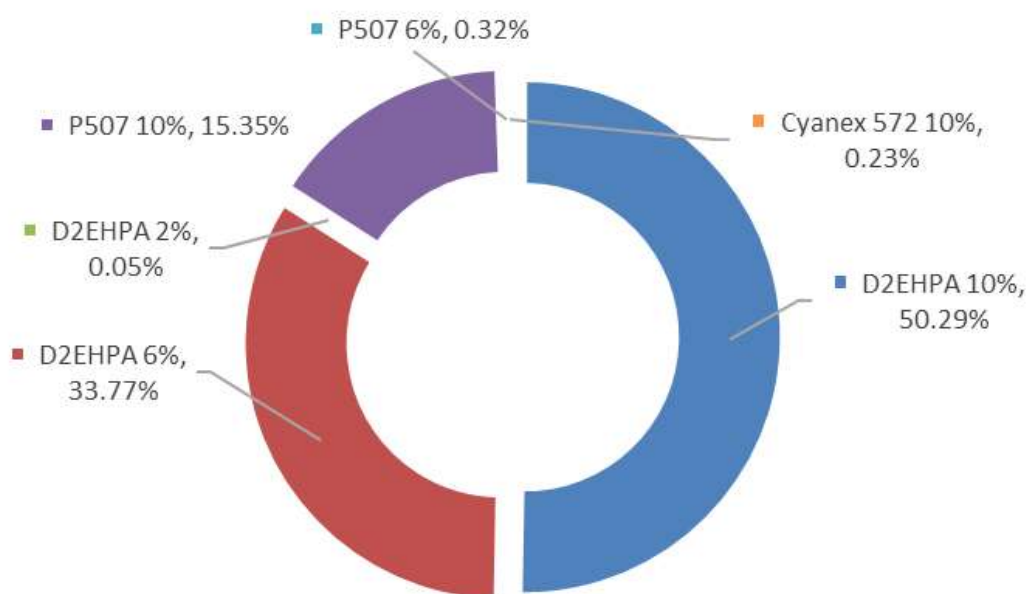


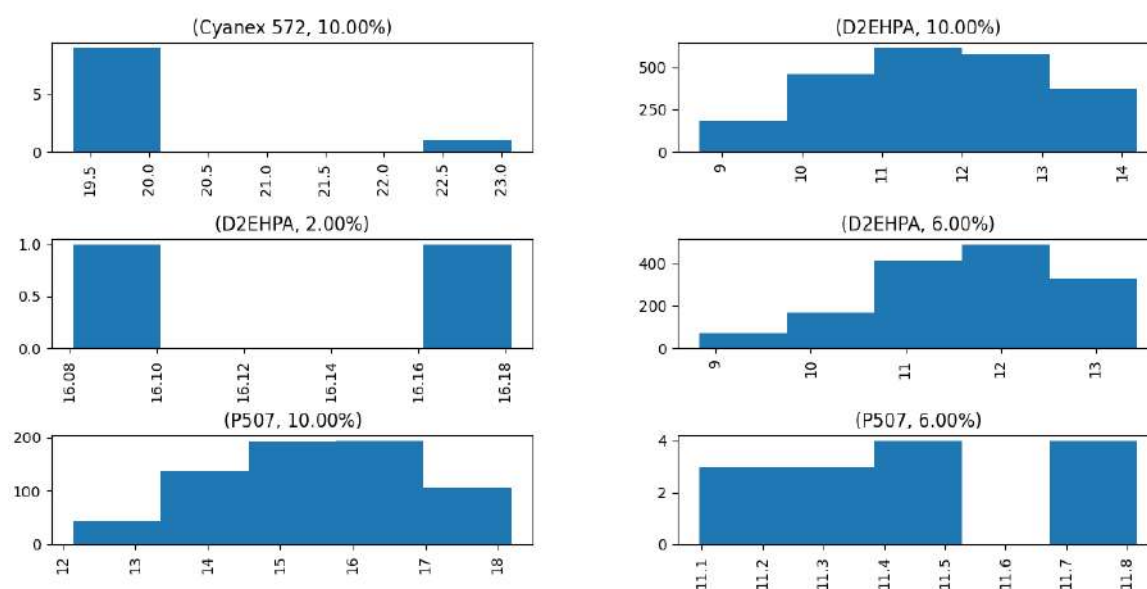
Tabela 8: Estatísticas da recuperação e fator de separação médio.

	Recuperação	Fator de Separação Médio
<b>Mínimo</b>	38,88%	8,72
<b>Máximo</b>	98,66%	23,08
<b>Média</b>	75,28%	12,29
<b>Mediana</b>	77,59%	12,03

Os três extratantes já foram estudados num sistema clorídrico, numa faixa de pH que abrange a faixa utilizada, para a separação de Dy/Tb (NASCIMENTO, VERA, 2019). No estudo, similar ao que é apresentado nas Figuras 15 até 18, a capacidade de extração aumenta com a concentração e com a sua força enquanto ácido de Lewis. O primeiro ponto é simplesmente um deslocamento de equilíbrio causado pelo aumento da presença de um reagente. Do segundo, já foi discutido que isso se justifica, sobretudo, pela alta eletrofilicidade dos íons ETR em solução. Dessa forma, a preferência pelo D2EHPA ( $pK_a = 3,32$ ), seguido do P507 ( $pK_a = 4,10$ ) (QI, 2018b) e do

Cyanex 572 ( $pK_{a_{P507}} < pK_{a_{Cyanex\ 572}} < pK_{a_{Cyanex\ 272}} = 6,37$ ) (PAVÓN, KUTUCU, *et al.*, 2017) concorda com o que é previsto.

Figura 30: Distribuição dos fatores de separação para as diferentes combinações de E&CE.

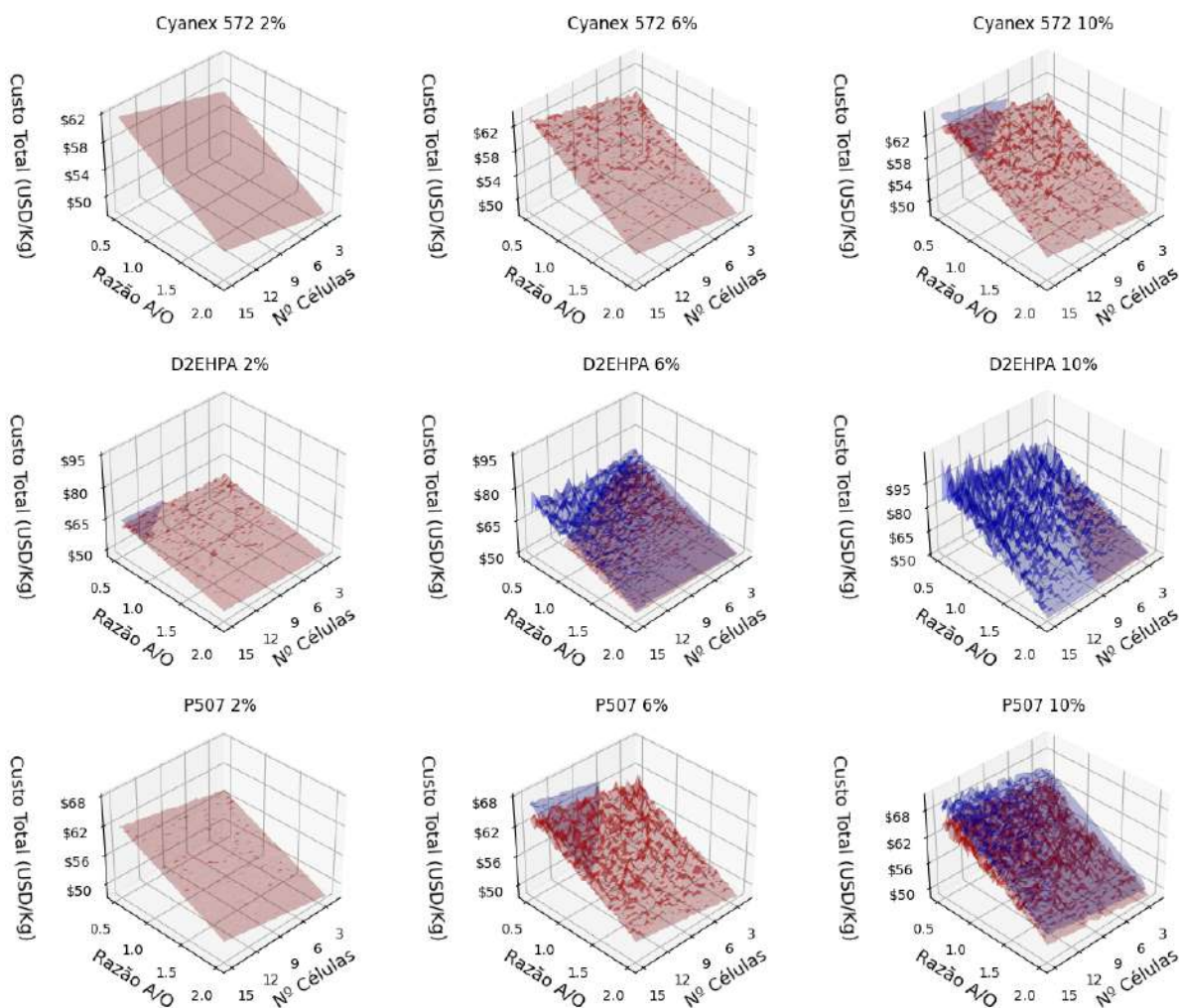


Incluindo pHs maiores na simulação, o P507 e o Cyanex 572 apareceriam de maneira mais expressiva. Entretanto, extrapolar o modelo de coeficiente de distribuição utilizado rende resultados absurdos rapidamente, porque a variação do coeficiente de distribuição, conforme a Equação 24, varia exponencialmente com a variação  $[H^+]$ , que por sua vez varia exponencialmente com pH.

A Figura 31 mostra as tendências de preços das condições em função das variáveis estudadas. Em cada um dos nove gráficos, um para cada combinação de E&CE, uma superfície em vermelho e outra em azul, para as condições reprovadas e aprovadas, respectivamente, são mostradas. Mesmo dividindo os resultados em nove gráficos, sobram três variáveis independentes. NC e  $R_{A/O}$  foram colocadas como eixos X e Y, e o custo total como eixo Z, de forma que para uma mesma coordenada X, Y existem vários valores de Z, dados pelo efeito variação do pH. Para visualização deste efeito, um gráfico de superfície triangular foi escolhido, onde as regiões em que existe uma “ondulação” na superfície indicam uma variação proporcional da variação do pH naquela coordenada X, Y no preço.

Existem zonas onde as duas superfícies se sobrepõem, com a azul por cima. Isso quer dizer que naquela condição o  $pH_i$  é determinante para a atingir o critério de pureza, onde condições com  $pH_i$  iniciais mais altas, condições mais caras, atingem os critérios mínimos e as com  $pH_i$  mais baixo são reprovadas.

Figura 31: Superfícies de resposta das variáveis ao custo total.



Além de corroborar com os argumentos propostos para explicar como as variáveis afetam a pureza e, portanto, determinam onde as aprovações tendem a se concentrar, outras hipóteses a se verificar podem ser formuladas: a variação na  $R_{A/O}$  afeta o preço de maneira mais significativa que NC, a variação do  $pH_i$  gera uma maior variação no preço com a diminuição da  $R_{A/O}$ .



## 5.2. Condição Ótima

A Tabela 9 resume as variáveis de entrada e saída da condição ótima: que possui o menor custo e atinge os critérios mínimos.

Tabela 9: Resumo da melhor condição.

<b>Variáveis de Entrada</b>	<b>NC</b> 5	<b>R<sub>A/O</sub></b> 2	<b>pH<sub>i</sub></b> 1,8	<b>E&amp;CE</b> D2EHPA 6% v/v
<b>Variáveis de Saída</b>	<b>Pureza</b> 99,51%	<b>Recuperação</b> 87,15%	<b>Fator de Separação</b> 13,03	<b>Custo Total (USD/Kg)</b> \$54,12

O custo total pode ser colocado em perspectiva com a Figura 32, que contém a série histórica dos preços FOB de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2</sup>.

Figura 32: Cotações da última década para o Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Fonte: (“SMM”, 2022, “Trading Economics”, 2022), adaptado.

<sup>2</sup> Séries históricas do Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> negociadas no mercado de commodities disponíveis gratuitamente não foram encontradas. A cotação do óxido de 705.000 RMB/ton, do dia 21/09/2022, foi usada, em conjunto com a série de preços do Nd metálico, em RMB/ton. Com esses valores, obteve-se a relação de preço óxido/metal do dia (~0,81), em USD. Os fatores de conversão foram assumidos como constantes e estendidos aos valores anteriores para montar a série. Por fim, os preços foram ajustados considerando o câmbio do dia RMB:USD da cotação e ajustados para inflação do dólar.

Como pode ser visto, o custo total obtido supera cotações no passado recente, e atualmente se encontra a cerca de 60% do preço de venda. Embora esses dados não sejam suficientes para chegar-se a uma conclusão de viabilidade econômica, uma primeira visão, qualitativa, indica que o custo deveria ser ainda menor.

### 5.2.1. Porque Essa é a Condição Ótima

Aumentar NC, o  $pH_i$ , a concentração de extratante, diminuir a  $R_{A/O}$  e — mantendo o fator de separação — trocar um extratante por outro que seja ácido de Lewis mais forte aumenta a pureza do refinado. O movimento contrário aumenta a recuperação do refinado.

Pela forma como a simulação foi elaborada, não existe uma diferenciação no preço uma vez atingida a pureza mínima — uma aproximação, visto que alguns produtos ultrapuros possuem cotações mais elevadas (“SMM”, 2022). Por outro lado, aumentar a recuperação, numa base fixada de volume de produção, diminui o custo por quantidade produzida. Por consequência, se a recuperação é um preditor importante no custo total, é de se esperar que a condição ótima tenha uma pureza próxima do limite inferior e uma recuperação alta. A condição ótima segue exatamente esse padrão, com uma pureza 0,01 p.p. acima dos 99,5% definidos e uma recuperação acima do 80º percentil.

Seguindo a linha de raciocínio da relação inversa entre pureza e custo, de acordo com a Figura 28, as variáveis de entrada com as maiores frequências também são aquelas que, dadas as demais mantidas constantes e a pureza mínima obtida, induzem aos maiores custos. Isso quer dizer que, para E&CE = D2EHPA 6%v/v, NC = 15,  $R_{A/O}$  = 0,5 e  $pH_i$  = 2 renderia a condição mais cara, a recuperação mais baixa e a pureza mais alta, que é exatamente o que é observado. Pelo outro caminho, NC = 2,  $R_{A/O}$  = 2 e  $pH_i$  = 1 renderia a condição mais barata e a maior recuperação, mas isso não se verifica porque a pureza é abaixo do limite mínimo para um produto viável. A condição ótima é tal porque ela reúne o melhor dos dois extremos. A Tabela 10 compara a condição ótima com estes dois extremos.

Tabela 10: Comparação da condição ótima com os valores extremos de recuperação e pureza.

<b>E&amp;CE = D2EHPA 6%v/v</b>							
	<b>NC</b>	<b>R<sub>A/O</sub></b>	<b>pH<sub>i</sub></b>	<b>Pureza</b>	<b>Recuperação</b>	<b>β</b>	<b>Custo Total (USD/Kg)</b>
Máximo de Recuperação	2	2	1	95,52%	95,65%	9,15	\$50,50
Condição Ótima	5	2	1.8	99,51%	87,15%	13,03	\$54,12
Máximo de Pureza	15	0.5	2	> 99,99%	62,24%	11,17	\$88,80

Além disso, cabe comentar outros dois efeitos. Primeiro, o extratante utilizado afeta o preço de maneira direta, através do custo do inventário e reposição das perdas: o D2EHPA é o mais barato e possui menor perda, por ser o que menos se dissocia; P507 possui pKa intermediário e preço intermediário; Cyanex 572 é o mais caro e o que é mais perdido. Segundo, a  $R_{A/O}$  escolhida afeta o custo com ácido indiretamente: uma maior  $R_{A/O}$  quer dizer menor vazão de fase orgânica e, pela forma como a simulação foi definida, quer dizer menor volume de solução ácida de reextração.

### 5.2.2. Visualizando a Curva de Extração da Condição Ótima

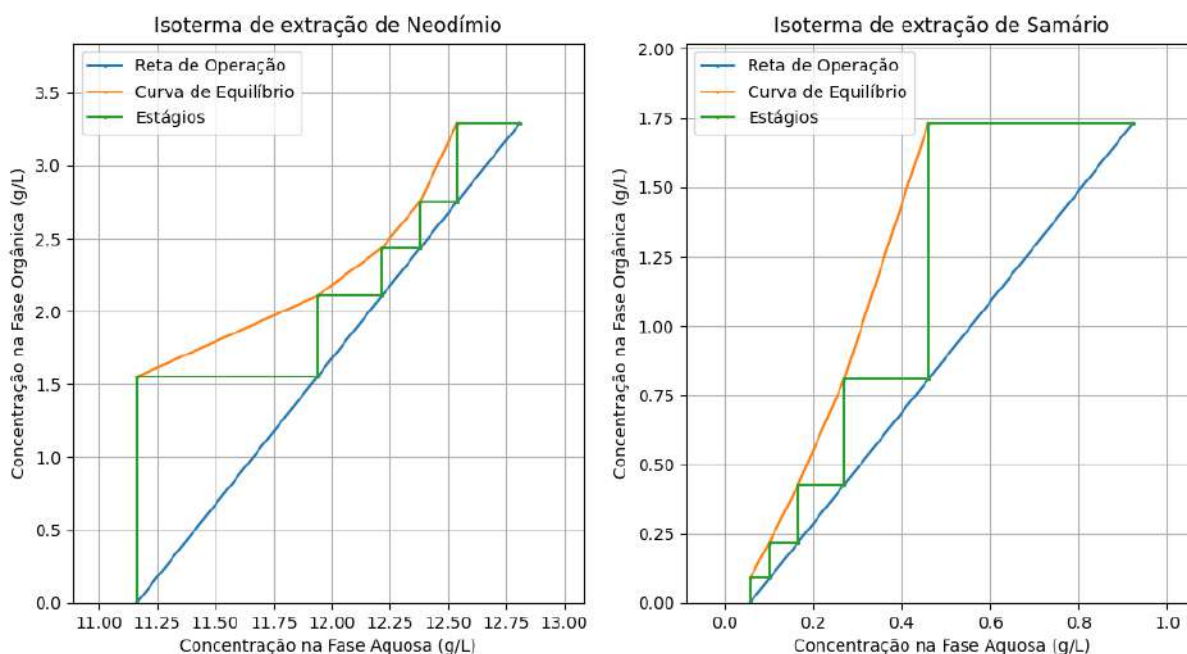
A operação de separação entre ETRs possui diversos paralelos com uma operação de destilação fracionada, por exemplo, do petróleo. Por conta disso, na Figura 33 é apresentado um gráfico parecido com o do método McCabe-Thiele para uma alimentação no último estágio, para melhor entendimento do processo.

A linha azul representa a reta de operação, contendo as concentrações não equilibradas que entram (ou saem, dependendo da perspectiva) de um estágio. Na coordenada mais ao nordeste da curva se encontra a alimentação da fase aquosa e saída do orgânico carregado; na coordenada mais ao sudoeste se encontra a entrada do orgânico limpo e a saída do refinado.

Começando do topo do gráfico, quando a alimentação entra no primeiro estágio (linha verde da direita para a esquerda), ela se encontra com a fase orgânica vinda do estágio anterior (linha verde de baixo para cima). Ambas as fases não estão

em equilíbrio, vindas da reta de operação. Ao se contactarem, o sistema entra em equilíbrio, chegando à coordenada do ponto mais ao nordeste da reta laranja, a curva de equilíbrio. As fases equilibradas saem da seção de mistura para a decantação; a fase orgânica sai do circuito (linha verde da esquerda para a direita) e a fase aquosa vai para o próximo estágio (linha verde de cima para baixo). Ao entrar no novo estágio, a fase aquosa encontra a fase orgânica noutra composição com a qual ela não se encontra em equilíbrio, e o processo se repete. Como a condição ótima possui 5 estágios, se observa 5 “degraus”, formados pela linha verde.

Figura 33: Curvas de Extração do Neodímio e do Samário.



### 5.3. Correlações Entre Algumas Variáveis e o Custo

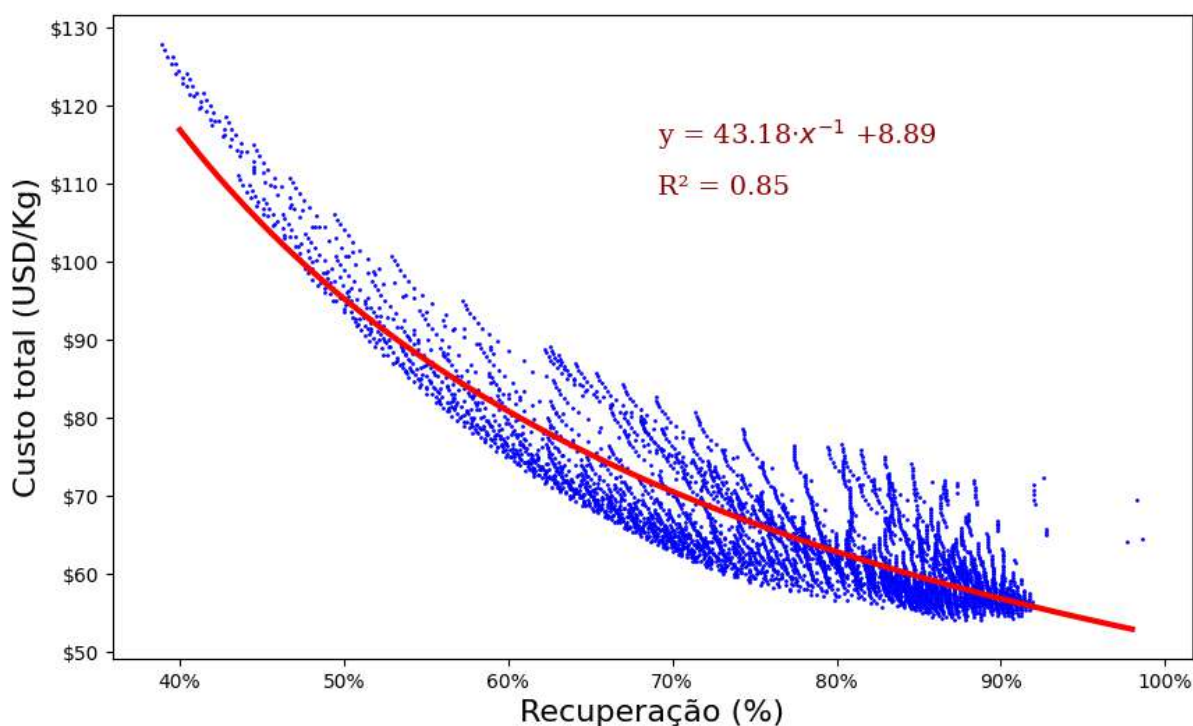
#### 5.3.1 Relação entre Recuperação e Custo

O sentido da variação da pureza e recuperação em função das variáveis apresenta uma certa previsibilidade e fundamentação teórica, conforme visto na discussão até então. Se a recuperação possui uma alta correlação com o custo, conforme se propôs no entendimento da condição ótima, uma forma simplificada de se entender o modelo e pensar em novas áreas de busca para futuras otimizações

pode ser obtida. Ao passo que não é óbvio perceber que diminuir o  $\text{pH}_i$  diminui o custo, afinal se aumenta o gasto com ácido, é fácil entender que o  $\text{pH}_i$  aumenta a recuperação.

Olhando a Figura 34, que correlaciona o custo total como o inverso da recuperação, percebe-se que grande parte da variação do custo, cerca de 85%, está relacionada à variação na recuperação.

Figura 34: Relação entre Recuperação e Custo Total.



Embora a variação da recuperação ofereça uma explicação de boa parte da variação do custo, ela não explica tudo. Pelos cálculos descritos, ela não prevê fatores como o custo de energia elétrica, inventário, reposição de extratante e perdas de ácido na seção de reextração. O fato de ela explicar tanto, apesar da grande simplificação sugere que muitos custos têm pesos desprezíveis ou variações desprezíveis.

### 5.3.2. Detalhamento dos Custos

A Figura 35 mostra os custos totais divididos nos seus componentes para 11 condições diferentes: os primeiros colocados de cada decil e o último colocado, ordenado pelo custo total em ordem crescente. Os componentes são colocados numa base relativa ao custo total e para aqueles cuja fatia é muito pequena, o valor é omitido na identificação.

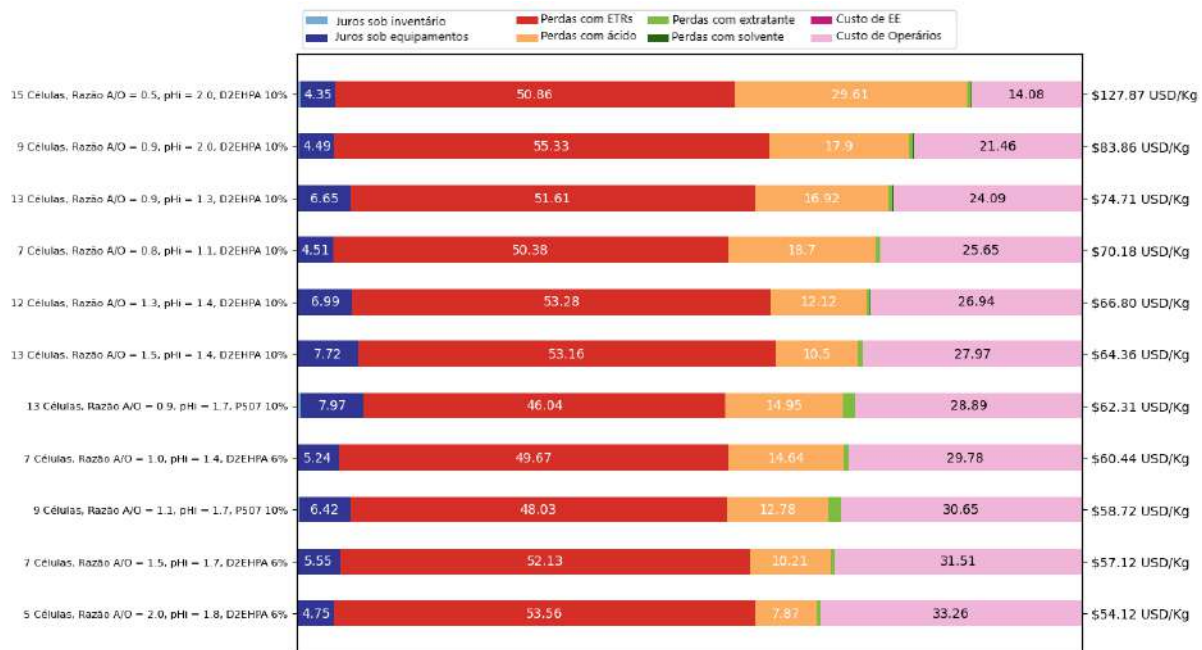
Pela Figura 35, o custo relativo dos ETRs para a corrente de entrada se mantém na faixa de 50% do custo total. Parece existir uma certa tendência do custo relativo com o ácido aumentar conforme se aumenta o custo total. Contrariamente, o custo com operários, perde espaço, porque é uma constante. Estes três custos acumulam mais de 90% do custo total para todas as condições. Os juros sob os equipamentos é o quarto custo com a maior fatia. O custo de reposição do extratante possui uma fatia menor ainda. Juros sob o inventário, custo de reposição do solvente e energia elétrica são desprezíveis.

A partir da Figura 35, é possível entender a razão da recuperação ser tão importante na previsão dos custos, mas não explica tudo. Os custos com operários e boa parte do custo com equipamentos são custos fixos e, portanto, não afetam a correlação. A recuperação determina o custo dos ETRs na alimentação, pois quanto menor for a recuperação maior é a quantidade de material para a mesma produção. Da parte do custo que varia, portanto, o custo dos ETRs possui uma fatia ainda mais expressiva. Além disso, parte do aumento do custo do ácido é explicado pela recuperação: a queda na recuperação, mantida a  $R_{A/O}$ , implica numa maior vazão da corrente da fase aquosa na seção de extração e, conseqüentemente, maior vazão da fase orgânica; com uma maior vazão da segunda e uma a  $R_{A/O\ STP}$ , constante, há um aumento da vazão da solução ácida de reextração, aumentando o custo com ácido.

Da parte que a recuperação não consegue explicar, têm-se, principalmente, três custos. Primeiro, as perdas com ácido, causadas pela diminuição da  $R_{A/O}$ , que aumenta a vazão de orgânico e, similarmente, pela forma que o modelo foi criado, força o aumento da vazão da solução de reextração, aumentando o custo com ácido.

Segundo, parte dos juros sobre os equipamentos, causados pelo aumento de NC. Terceiro, as perdas de extratante, afetadas pela  $R_{A/O}$  e E&CE.

Figura 35: Custos detalhados de 11 condições espaçadas na lista.



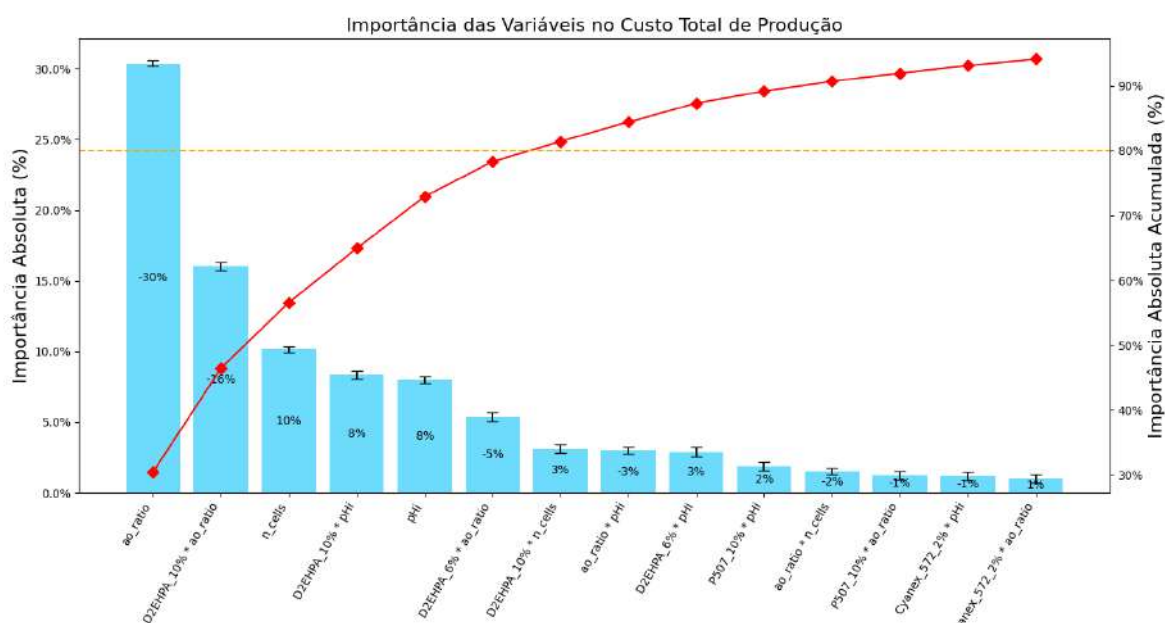
### 5.3.3. Importância das Variáveis de Entrada no Custo

Na Figura 36, um gráfico de Pareto é mostrado com a importância relativa das variáveis padronizadas e suas interações. Na esquerda é mostrado o módulo da importância relativa da variável dependente, que corresponde à altura da barra. Na própria barra, a importância sem o módulo é mostrada, pois a relação com o custo pode ser inversamente proporcional. A linha vermelha, lida na direita, mostra a importância acumulada das variáveis; a linha laranja mostra onde esse acúmulo atinge o valor arbitrário de 80%. Efeitos marginais foram omitidos do gráfico.

Sem contar a interação entre duas das variáveis mudas, que é sempre nula, existem 38 coeficientes para variáveis e suas interações. Das 38, as 7 maiores (~18% do total) acumulam um pouco mais que 80% dos efeitos, perto da heurística do Princípio de Pareto, que postula que, aproximadamente, 80% das consequências vêm de 20% das causas.

Pela Figura 36, nota-se que a variação da  $R_{A/O}$  isoladamente é responsável pela maior variação no custo, onde o aumento da primeira gera uma diminuição do segundo. Levando em consideração suas interações, vê-se que os efeitos também costumam gerar uma resposta negativa, de forma que se poderia afirmar que a  $R_{A/O}$  é a variável mais importante da otimização, em acordo com a hipótese levantada, de que a  $R_{A/O}$  possui maior efeito sobre o custo total do que o NC.

Figura 36: Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis e interações no custo total.



Seguido da  $R_{A/O}$ , NC e  $pH_i$ , respectivamente, porém próximas, aparecem como as variáveis isoladas mais relevantes. Para a condição D2EHPA 10% v/v, como exceção à regra, o  $pH_i$  se mostra mais importante que NC, observada pela barra da interação entre as duas variáveis. Para ambas as variáveis, o seu aumento incorre no aumento do custo total.

Algumas interações entre as variáveis mudas e a  $R_{A/O}$  aparecem no gráfico, significando que o quanto a  $R_{A/O}$  afeta o preço também depende de E&CE. Isso faz sentido pois as perdas de extratante por solubilização são afetadas pelo  $pK_a$ , preço e concentração do extratante. Pela equação de equilíbrio ácido-base do extratante também se explica porque o  $pH_i$  e as variáveis mudas interagem. O aumento do NC



muda os resultados do BM, com efeito de aumentar o pH do refinado, afetando a equação de equilíbrio indiretamente, explicando interações entre NC e E&CE.

Além da explicação anterior, interação entre variáveis mudas e  $R_{A/O}$ , NC e  $pH_i$  podem ser explicadas em termos de alteração na recuperação. O D2EHPA na concentração de 10% v/v oferece a condição com a maior capacidade de extrair ETRs da fase aquosa e, portanto, é a condição onde a recuperação é mais sensível à variação da  $R_{A/O}$ . Ao aumentar a  $R_{A/O}$ , por consequência, existe um efeito extra de diminuição do custo para uma condição cujo percentual de extração é tão alto. Pelo mesmo argumento se justifica os efeitos das interações do D2EHPA 10% v/v com NC e  $pH_i$  mais fortes do que com qualquer outra combinação de E&CE.

Por último, se observa que existe uma interação negativa entre  $R_{A/O}$  e  $pH_i$ , se opondo ao efeito do  $pH_i$  isolado. Assim, se uma mesma faixa de  $pH_i$  fosse observada em duas  $R_{A/O}$  diferentes, aquela com a maior  $R_{A/O}$  obteria uma menor amplitude de custo total. Esse efeito, então, justifica a maior oscilação do custo observada em menores  $R_{A/O}$  nas superfícies da Figura 31. O sentido físico dessa interação pode ser explicado como segue: mantidas as demais condições constantes, o aumento da  $R_{A/O}$  isolada diminui o número total de espécies de extratante na célula; o aumento do  $pH_i$  isoladamente aumenta a proporção de extratantes ionizados relativos ao total de extratante; aumentar ambos ao mesmo tempo faz com que proporção de extratante que se dissocia diminua, porque pela equação de equilíbrio ácido-base, a proporção dissociada é dependente da concentração espécie não dissociada, que diminuiu com aumento da  $R_{A/O}$ . Sendo as espécies ionizadas aquelas que atacam os ETRs para formar os complexos (QI, 2018b), a sua diminuição rende um menor percentual de extração, aumentando a recuperação daquela condição e diminuindo seu custo. Além disso, são estas espécies ionizadas que podem ser perdidas no refinado, então existe o efeito da diminuição do custo com reposição do inventário.

## 5.4. Extrapolações

A seguir, será discutido o efeito de extrapolar as faixas de validade dos coeficientes gerados para o modelo de  $\log D \times pH_{eq}$  das diferentes condições de

extratante-concentração de extratante. Assumindo que nas novas condições os coeficientes se mantenham os mesmos, se avaliará o efeito de aumentar a  $R_{A/O}$  e a concentração de ETRs na corrente de alimentação.

#### 5.4.1. Aumento da Razão A/O e Número de Células

Observando o potencial do aumento da  $R_{A/O}$  em diminuir o custo total do processo, decidiu-se usar o modelo de regressão obtido para fazer previsões do custo total para maiores valores da mesma. Considerando que esse aumento também gera diminuição da pureza, a extrapolação também foi feita abrangendo o número máximo de células possíveis.

Na Figura 37, as mesmas superfícies da Figura 31 são apresentadas, em vermelho para as reprovadas e azul para as aprovadas. Entretanto, agora elas contêm uma área extrapolada, para as  $R_{A/O}$  até 2,5 e 20 células de extração. Em roxo, estão as condições extrapoladas e reprovadas; em verde, as extrapoladas e aprovadas. Novamente, devido aos vários pHs iniciais para uma mesma  $R_{A/O}$  e NC, uma ondulação é gerada e pode haver sobreposição das superfícies.

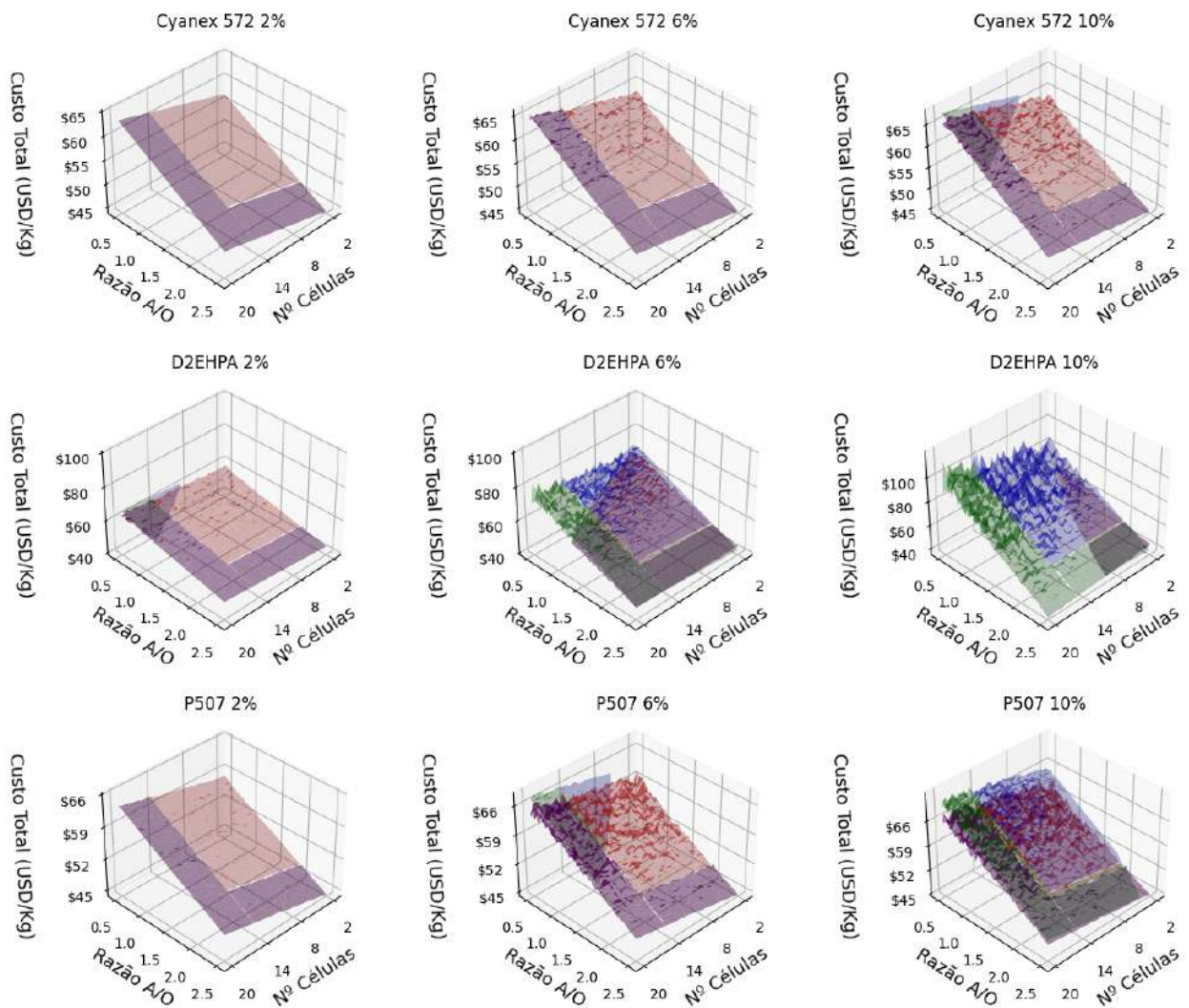
As três combinações D2EHPA 6% v/v, D2EHPA 10% v/v e P507 10% v/v continuam sendo as condições com os maiores números de aprovados e aquelas com as condições aprovadas de custo mais baixo.

Muito devido ao efeito da interação entre D2EHPA 10% v/v e a  $R_{A/O}$ , pode-se ver que essa combinação de E&CE alcança patamares de custo total mais baixos que a combinação da condição ótima anterior, D2EHPA 6% v/v.

Além dos menores custos que chegam a ser 20% menores que o custo da condição ótima previamente estabelecida, a combinação D2EHPA 10% v/v ainda contém esses custos mais baixos numa região onde não há sobreposição entre condições aprovadas e reprovadas em termos do pH<sub>i</sub>. Se não há sobreposição com condições reprovadas, existe uma maior segurança de que a investigação nesta área não renderia um modelo que gera apenas condições que seriam reprovadas.

Diante do potencial de redução de custos que a extrapolação mostra, pode ser oportuno conduzir novos experimentos em  $R_{A/O}$  mais altas e/ou com D2EHPA mais concentrado, visto que 10% v/v também é um extremo.

Figura 37: Superfícies de resposta das variáveis extrapoladas ao custo total.



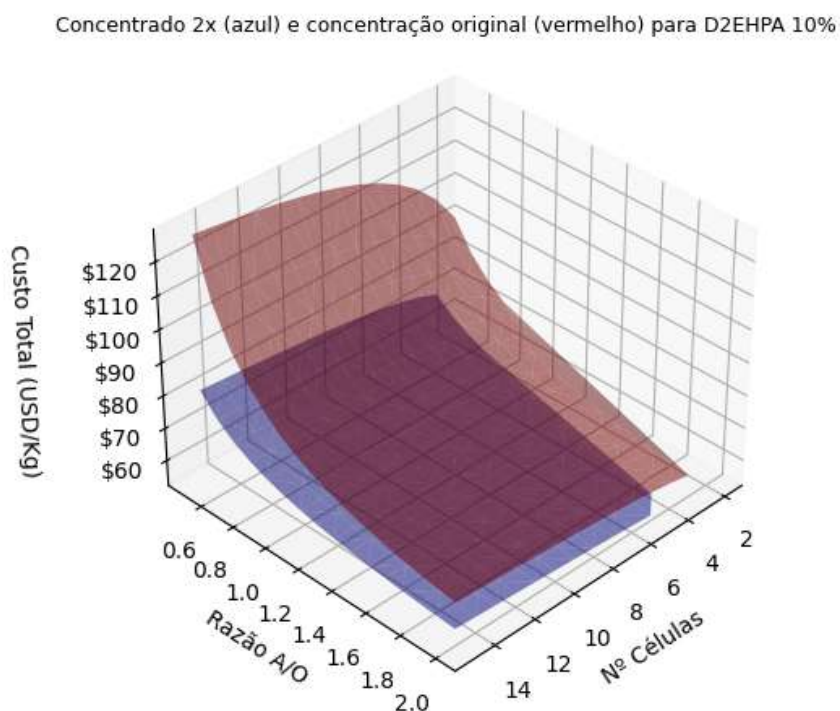
#### 5.4.2. Aumento da Concentração da Alimentação

Considerando que a concentração de ETRs na alimentação simulada se encontra substancialmente abaixo do seu limite de solubilidade, a mesma simulação foi feita dobrando a concentração da alimentação, isto é, com 25,616g/L de  $Nd_2O_3$  e 1,846g/L de  $Sm_2O_3$ . O efeito do aumento da concentração pode ser visto na Figura 38,

que compara duas superfícies do D2EHPA 10% v/v em  $\text{pH}_i = 2$ . Em azul se encontram os resultados com a alimentação concentrada e em vermelho com a concentração original. A tendência observada na Figura 38 se repete para outros pHs iniciais e outras combinações de E&CE.

Pela Figura 38, é possível observar que  $R_{A/O}$  e o NC continuam afetando o custo total da mesma forma. Entretanto, comparativamente, o efeito da variação da  $R_{A/O}$  não é tão grande ao se aumentar a concentração. Em condições onde a  $R_{A/O}$  está no limite superior, a diferença entre o custo total causado pelo aumento da concentração da alimentação é pequeno e aumenta consideravelmente conforme se aproxima do extremo inferior.

Figura 38: Superfícies de resposta comparando o efeito da concentração da alimentação no custo total.



A Figura 39 mostra o mesmo gráfico de custos detalhados da Figura 35, mas para a simulação com a alimentação concentrada.

Comparando a Figura 35 com a 36, nota-se que a diferença entre os custos das melhores e piores condições de cada simulação é de cerca de 2% e 35%, respectivamente. Na Figura 39, a proporção dos custos com ácido e extratante é menor e com equipamentos, ETRs e operários é maior.

A diminuição do custo total, um aumento da diferença conforme a diminuição da  $R_{A/O}$  e as mudanças de proporção dos custos podem ser explicadas como segue:

Figura 39: Custos detalhados de 11 condições espaçadas na lista de aprovadas da simulação com a alimentação concentrada.



O aumento da concentração de alimentação diminui a vazão das correntes no circuito de extração, mantendo a produção constante. Diminuindo a vazão da corrente orgânica, a quantidade de solução de reextração necessária para limpar a fase orgânica também diminui, reduzindo o custo com ácido. Com a menor vazão, igualmente, a perda de extratante por solubilização também diminui. Se o custo de ambos diminui e os demais permanecem razoavelmente constantes, a proporção dos primeiros diminui e dos demais aumentam.

As condições mais baratas estão melhor otimizadas para maximizar a recuperação, o que significa que o custo com ácido delas já é baixo, de forma que existe um espaço menor para otimização nelas. Por outro lado, as piores condições são aquelas onde a recuperação é baixa e o custo tende a explodir com a diminuição da recuperação, de forma que a proporção gasta com ácido é maior e existe um maior espaço para otimização.

Nas simulações onde recuperações altas já são alcançadas, os prospectos de novos experimentos investigando o efeito da concentração são baixos. Simulações onde as maiores recuperações obtidas são significativamente mais baixas, como 60% ou 70%, o estudo de alimentações mais concentradas pode ser importante para a redução do custo.

## 6. Conclusão

Um algoritmo que implementa o balanço de massa utilizando o modelo “ $\log D \times \text{pH}_{\text{eq}}$ ” e o cálculo de custos da planta de extração simplificada foi desenvolvido.

Observou-se que o aumento do NC ou do  $\text{pH}_i$  ou da concentração do extratante ou diminuição da  $R_{A/O}$  ou a escolha de um extratante que seja um ácido de Brønsted–Lowry mais forte (menor pKa) diminuem a recuperação e aumentam a pureza do refinado, bem como o custo total. Foi mostrado que existe uma correlação entre a diminuição na recuperação e o aumento do custo e uma relação de causa-efeito foi proposta.

Como pureza e recuperação se movem em direções opostas, propôs-se que a condição ótima de uma dada simulação estaria bem próxima do limite mínimo de pureza e, dado esse requisito, buscaria maximizar a recuperação. Assim, a condição de menor custo encontrada foi aquela com D2EHPA 6% v/v, NC = 5,  $R_{A/O} = 2$  e  $\text{pH}_i = 1,8$ ; com uma pureza de 99,51%, recuperação de 87,15% e custo total de cerca de 541 mil USD.

A  $R_{A/O}$  se mostrou a variável mais importante (maior efeito padronizado absoluto), seguida do NC e  $\text{pH}_i$ , com 30%, 10% e 8% de importância, respectivamente. Interações significativas entre as variáveis mudas de combinações extratante-concentração de extratante foram identificadas, onde as combinações capazes de um maior percentual de extração (maior concentração de extratante e ácido de Brønsted–Lowry mais forte) intensificam o efeito causado pela variação da  $R_{A/O}$ , NC e  $\text{pH}_i$ .

Dado que aumentar a  $R_{A/O}$  possui efeito considerável em diminuir o custo total, extrapolou-se a validade dos coeficientes obtidos para Razões A/O mais altas. Fazendo isso, notou-se que novas regiões obtêm custos até cerca de 20% menores que

aqueles da condição ótima, para extremos de percentual de extração e  $R_{A/O}$ , sugerindo que uma investigação dos modelos em Razões A/O acima de 2 e do D2EHPA em concentrações acima de 10% v/v poderia render novos ótimos.

Extrapolando a validade dos coeficientes para uma concentração na alimentação duas vezes o valor original, percebeu-se que uma diminuição no custo de cerca de 2% entre as condições ótimas e de cerca de 35% entre as piores condições. Sabendo que a redução do custo pelo aumento da concentração da alimentação vem, sobretudo, pela redução do custo com ácido na seção de reextração, obteve-se que o maior efeito nas piores condições são justificados pela baixa recuperação, que aumenta assintoticamente este custo.

Foi proposto que uma otimização pela concentração de ETRs na corrente de alimentação se torna tão útil quanto menor for a maior recuperação obtida numa simulação. Para o corte Nd/Sm onde recuperações até acima de 90% são possíveis essa otimização não é importante; no corte Dy/Ho, por exemplo, onde a recuperação pode não passar de 50%, essa otimização pode ser indispensável.

Comparando o custo da condição ótima com a série histórica de preços do  $Nd_2O_3$ , encontra-se um indicativo de que o custo total deveria ser reduzido ainda mais. Validar novos modelos em maiores Razões A/O e verificar que as simulações nessas condições coincidem com as extrapolações feitas poderia ser uma primeira tentativa de alcançar este objetivo.



## 7. Etapas Futuras

O presente trabalho visa contribuir para a construção do processo de separação de ETRs por extração por solvente e valorização da cadeia produtiva nacional, por uma abordagem econômica que, até onde se sabe, ainda não foi feita no nosso país. Contudo, até a produção em escala industrial, existem muitas etapas que foram simplificadas ou ignoradas por este trabalho. Essa seção visa conectar este trabalho a possíveis novos esforços, numa lista não exaustiva, para que este objetivo maior seja alcançado.

### 7.1. Melhorar Estimativas

Pelas Figuras 32 e 36, observou-se que o custo total depende mais de fatores como o custo dos ETRs, ácido e operários, e depende pouco de fatores como perda com solvente e energia elétrica. O custo de investimento em equipamentos, inventário e perda de solventes são enfatizados, mesmo que de maneira qualitativa, como variáveis determinantes no custo total (RITCEY, 2006), mas aparecem relativamente pouco importantes nas simulações. Uma melhor estimativa do custo total depende de cálculos mais precisos das variáveis mais importantes, de uma revisão sobre o porquê de algumas variáveis supostamente importantes terem se mostrado pouco importantes, ao passo que pode dispensar modelos elaborados para custos comparativamente pequenos.

A obtenção de cotações CIF (*Cost, Insurance and Freight*, custo integral do fornecedor até o destino final, incluindo frete e seguro), a nível industrial, do ácido, extratante, solvente, equipamentos e fonte dos ETRs aumentaria a precisão dos cálculos atuais. O preço do licor de alimentação pode ser mudado se etapas de concentração da corrente forem adicionadas ou se houverem perdas significativas do produto nas etapas anteriores à separação dos ETRs uns dos outros. As perdas de extratante podem ser melhor estimadas ao desenvolver as equações que considerem as demais perdas na Equação 56 que não as por solubilização. O custo de equipamentos pode ser melhor estimado expandindo-o em custo de ativos

permanentes, considerando outros fatores como custo associado ao espaço requerido e a construção necessária para abrigar a operação.

Conforme as demais seções de um projeto de separação fossem adicionadas, como concentração das correntes, circuito de separação da fração pesada e tratamento da seção de reextração, novos custos seriam adicionados. Dada a matriz complexa de separação, existiriam vários cortes, com a fração pesada do primeiro entrando como alimentação do próximo. Além disso, numa cadeia completa, a separação dos ETRs se encontra entre a separação ETRs-não ETRs e a preparação para a etapa de redução, de forma que alguma redução no custo pela economia de escala, como o custo associado ao controle, fosse esperada.

## 7.2. Obtenção da Fração Pesada Pura

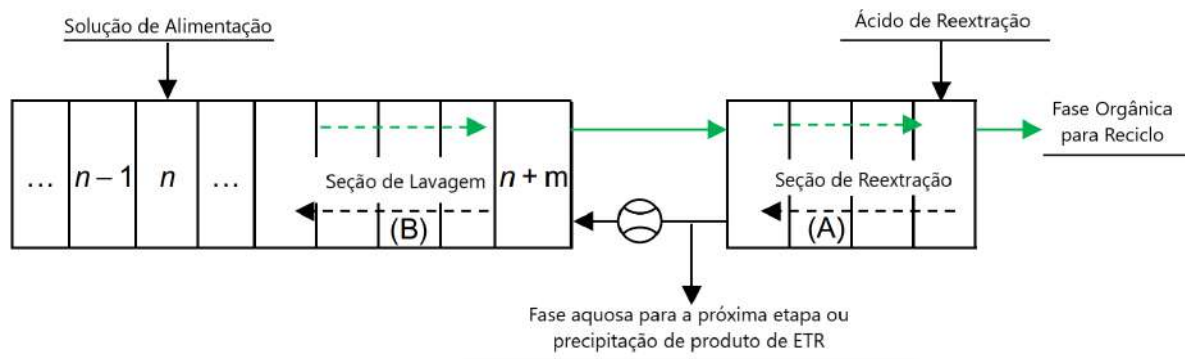
As simulações feitas consideram apenas o circuito de extração para obter-se um refinado puro. Entretanto, uma operação que visa tirar maior proveito possível da matéria-prima, deve considerar a obtenção de uma fração pesada pura.

Sistemas onde o fator de separação é muito alto, como o corte Nd/Sm, uma seção de extração e uma seção de lavagem podem bastar. Para cortes com baixo fator de separação, como Tb/Dy ou Dy/Ho, onde  $\beta < 2$ , essa solução é, provavelmente, inviável devido às baixas recuperações obtidas. Para o último caso, a extração fracionada (Figura 40) pode servir melhor.

Pela teoria da extração fracionada, um corte A/B pode obter produtos puros dos dois lados, com recuperações altas para ambos, em  $n$  estágios de extração e  $m$  estágios de lavagem. Quanto maior forem  $n$  e  $m$ , maior serão as purezas e recuperações de ambos os produtos. B mais leve sai no refinado e A mais pesado sai no orgânico carregado e é recolhido puro na seção de reextração. Para que a extração fracionada obtenha produtos puros dos dois lados, é necessário que  $(R_{A/O} \cdot D_B) < 1$  e  $(R_{A/O} \cdot D_A) > 1$ .

A extração fracionada se difere do acoplamento de um circuito extração-lavagem em dois pontos: a alimentação do primeiro acontece entre as seções (estágio  $n$ ), enquanto no segundo ocorre no estágio 1; na extração fracionada o refinado da seção de lavagem entra no estágio de alimentação da extração, mas não entra no circuito acoplado extração-lavagem.

Figura 40: Extração fracionada acoplada a uma seção de reextração.



Fonte: (QI, 2018a), traduzida.

Na sua forma final, o processo de separação de toda uma matriz de ETRs poderia ser um conjunto de processos de extrações, lavagens, extrações fracionadas e reextrações. Pela Figura 40, se A ou B forem correntes com mais de um ETR, a saída de uma etapa de separação onde A ou B saem puros pode servir como alimentação para outra separação.

## 8. Referências Bibliográficas

AGERS, D. W., DEMENT, E. R. 1972. **Anais** [...] Antwerp, [s.n.], 1972. p. 31–39.

ALDERS, L. **Liquid-liquid extraction theory and laboratory practice**. Amsterdam; New York, Elsevier Pub. Co., 1959. Disponível em: <http://catalog.hathitrust.org/api/volumes/oclc/1929503.html>. Acesso em: 17 abr. 2022.

ARPA-E. **Rare Earth Alternatives in Critical Technologies (REACT)**. 10 out. 2013. Disponível em: <https://web.archive.org/web/20131010052554/http://arpa-e.energy.gov/?q=arpa-e-programs%2Freact>. Acesso em: 3 abr. 2022.

ATKINS, P., DE PAULA, J. **Físico-Química**. 9. ed. [S.l.], LTC, 2012. v. 1.

CANADA, N. R. **Rare earth elements facts**. 23 jan. 2018. Disponível em: <https://www.nrcan.gc.ca/our-natural-resources/minerals-mining/minerals-metals-facts/rare-earth-elements-facts/20522>. Acesso em: 29 mar. 2022. (Last Modified: 2022-02-03).

CETEM-RJ. 6 out. 2022. Centro de Tecnologia Mineral - CETEM. Disponível em: <https://www.gov.br/cetem/pt-br/aceso-a-informacao/institucional/cetem-rj-1>. Acesso em: 18 set. 2022.

CHAI, J. "Solvent effects on extraction of rare earth metals with HDEHP", v. 17, n. 1, p. 29–35, 1998.

CHANG, H., WU, W., TU, G., *et al.* "Extraction of light rare earth in the system of P204-HCl-H3cit", **Chinese Rare Earths**, v. 29, n. 3, p. 18–21, 2008.

CHEN, L., CHEN, J., JING, Y., *et al.* "Comprehensive appraisal and application of novel extraction system for heavy rare earth separation on the basis of coordination equilibrium effect", **Hydrometallurgy**, v. 165, p. 351–357, out. 2016. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.12.007.

**China National Intellectual Property Administration**. 2022.

Disponível em: [http://ensearch.cnipr.com.cn/sipo\\_EN/](http://ensearch.cnipr.com.cn/sipo_EN/). Acesso em: 16 abr. 2022.

COINT, N., DAHLGREN, S. **Rare earth elements (REE) in two long drill-cores**

**from the Fen Carbonatite Complex, Telemark, Norway Title: Rare earth elements (REE) in two long drill-cores from the Fen Carbonatite Complex.** Norway, Geological Survey of Norway, 2019.

CONSTANTINIDES, S. "Important Role of Dysprosium in Modern Permanent Magnets", p. 10, set. 2015.

DNPM. **Sumário Mineral 2014.** Brasil, Departamento Nacional de Produção Mineral, 2014.

DNPM. **Sumário Mineral 2017.** Brasil, Departamento Nacional de Produção Mineral, 2017.

FREITAS, R. M. de, VERA, Y. M. "Avanço no desenvolvimento de tecnologias de separação dos óxidos de terras raras utilizados na fabricação de ímãs permanentes", Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/2512>. Acesso em: 17 abr. 2022.

FUREDI, H., BRANICA, M. "Precipitation and Hydrolysis of Metallic Ions. III. Studies on the Solubility of Yttrium and Some Rare Earth Hydroxides", p. 8, 25 jul. 1966.

GUPTA, C. K., KRISHNAMURTHY, N. **Extractive metallurgy of rare earths.** Boca Raton, Fla, CRC Press, 2005.

INCT - Terras Raras - Linhas de Pesquisa. 2022. Disponível em: <https://inct-terras-raras.prp.usp.br/linhas-de-pesquisa>. Acesso em: 8 abr. 2022.

HARRIS, I. R., JEWELL, G. W., "Rare-earth magnets: properties, processing and applications". Functional Materials for Sustainable Energy Applications, [S.l.], Elsevier, 2012. p. 600–639. DOI: 10.1533/9780857096371.4.600. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780857090591500191>. Acesso em: 17 set. 2022.

LEE, J. D., TOMA, H. E., ARAKI, K., *et al.* **Química inorgânica não tão concisa.** São Paulo, Edgard Blucher, 1999.

LI, H., CHEN, Z., MENG, S. "Extraction equilibria of individual rare earth in HEH(EHP)-kerosene-HCl-RECl<sub>3</sub> system", **Journal of The Chinese Rare Earth Society**, v. 5, n. 3, p. 71–74, 1987.

LIDE, D. R. (Org.). **CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data**. 85. ed ed. Boca Raton, CRC Press, 2004.

**Mixer Settler Schema**. 2022. Wikipedia - Mixer Settler. Disponível em: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/a2/Mixer-settler-schema.jpg>. Acesso em: 30 abr. 2022.

MOHD SALEHUDDIN, A. H. J., ISMAIL, A. F., CHE ZAINUL BAHRI, C. N. A., et al. "Economic analysis of thorium extraction from monazite", **Nuclear Engineering and Technology**, v. 51, n. 2, p. 631–640, 1 abr. 2019. DOI: 10.1016/j.net.2018.11.005.

NASCIMENTO, J. M. B. do, VERA, Y. M. **Estudos preliminares da separação de disprósio originário de xenotima a partir da extração por solventes**. Rio de Janeiro, CETEM/MCTIC, 2018.

Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/2138>. Acesso em: 26 mar. 2022.

NASCIMENTO, J. M. B. do, VERA, Y. M. **Estudo da separação de disprósio originário de xenotima a partir da extração por solvente: etapas de extração em regime contínuo e lavagem em batelada**. Rio de Janeiro, CETEM/MCTIC, 2019. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/2260>. Acesso em: 2 maio 2022.

NASCIMENTO, J. M. B. do, VERA, Y. M. **Estudo da separação de disprósio originário de xenotima a partir da extração por solvente: etapas de lavagem de térbio em regime contínuo e reextração de disprósio em batelada**. Rio de Janeiro, CETEM/MCTI, 2020.

Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/2350>. Acesso em: 17 set. 2022.

NASCIMENTO, J. M. B. do, VERA, Y. M. **Um algoritmo para minimização de custos da separação de elementos de terras raras por extração com solventes**. Rio de Janeiro, CETEM/MCTI, 2021.

Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/2458>. Acesso em: 20 set. 2022.

OLIVEIRA, A. L. B. de, CARNEIRO, M. C., ALCOVER NETO, A., *et al.* **Digestão de amostras geológicas para a quantificação de elementos das terras raras: Uma abordagem sustentável**. Rio de Janeiro, CETEM/MCTI, 2020. Disponível em:

<http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/2370>. Acesso em: 8 abr. 2022.

PATNAIK, P., DEAN, J. A. **Dean's analytical chemistry handbook**. 2nd ed. New York, McGraw-Hill, 2004. (McGraw-Hill handbooks).

PAVEL, C. C., LACAL-ARÁNTGUI, R., MARMIER, A., *et al.* "Substitution strategies for reducing the use of rare earths in wind turbines", **Resources Policy**, v. 52, p. 349–357, 2017. DOI: 10.1016/j.resourpol.2017.04.010.

PAVÓN, S., KUTUCU, M., COLL, T., *et al.* "Comparison of Cyanex 272 and Cyanex 572 on the separation of Neodymium from a Nd/Tb/Dy mixture by pertraction", **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 93, 1 set. 2017. DOI: 10.1002/jctb.5458.

PERRY, R. H., GREEN, D. W. **Perry's chemical engineers' handbook**. New York, McGraw-Hill, 2008.

**Projeto REGINA - Rare Earth Global Industry and New Applications**. 2022. Centro de Tecnologia Mineral - CETEM. Disponível em: <https://www.gov.br/cetem/pt-br/acesso-a-informacao/acoes-e-programas/projetos-fnanciados-por-agencias-e-ou-recursos-publicos/em-curso/projeto-regina-rare-earth-global-industry-and-new-applications>. Acesso em: 8 abr. 2022.

QI, D., "Chapter 4 - Process Design of Solvent Extraction-Separation of Rare Earths". In: QI, D. (Org.), **Hydrometallurgy of Rare Earths**, [S.l.], Elsevier, 2018a. p. 533–589. DOI: 10.1016/B978-0-12-813920-2.00004-0.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128139202000040>. Acesso em: 3 jul. 2022.

QI, D., "Extractants Used in Solvent Extraction-Separation of Rare Earths: Extraction Mechanism, Properties, and Features". **Hydrometallurgy of Rare Earths**, [S.l.], Elsevier, 2018b. p. 187–389. DOI: 10.1016/B978-0-12-813920-2.00002-7. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128139202000027>. Acesso em: 30 mar. 2022.

**Rare Earth Elements**. 2016. Disponível em:

<https://www.rareelementresources.com/rare-earth-elements>. Acesso em: 30 mar. 2022.

RITCEY, G. M. **Solvent extraction**. 2. rev. ed. Ottawa, Ritcey, 2006.

ROSENTAL, S., "Terras raras". Rio de Janeiro, CETEM/MCTI, 2008. . Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/1140>. Acesso em: 8 abr. 2022.

SMM. 2022. Daily Rare Earth Oxides price, Lme Comex Shfe Price of Rare Earth Oxides live | SMM - China Metal Market.

Disponível em: <https://www.metal.com/Rare-Earth-Oxides>. Acesso em: 18 set. 2022.

SPEDDING, F. H., JAFFE, S. "Conductances, Solubilities and Ionization Constants of Some Rare Earth Sulfates in Aqueous Solutions at 25°", **Journal of the American Chemical Society**, v. 76, n. 3, p. 882–884, fev. 1954. DOI: 10.1021/ja01632a073.

TEIXEIRA, L. A. V., SILVA, R. G., AVELAR, A., *et al.* "Selective Extraction of Rare Earth Elements from Monazite Ores with High Iron Content", **Mining, Metallurgy & Exploration**, v. 36, n. 1, p. 235–244, fev. 2019. DOI: 10.1007/s42461-018-0035-5.

**Trading Economics**. 2022. Neodymium - 2022 Data - 2012-2021 Historical - 2023 Forecast - Price - Quote - Chart.

Disponível em: <https://tradingeconomics.com/commodity/neodymium>. Acesso em: 21 set. 2022.

USGS. "Mineral Commodity Summaries 2022", p. 206, 2022. .

USGS. **Rare Earth Elements—Critical Resources for High Technology**. , Fact Sheet. Fact Sheet. United States, United States Geological Survey, 2002.

VERA, Y. M. **Separação de terras-raras a partir da extração por solvente: revisão sobre o uso dos extratantes ácidos organofosforados**. [S.l.], CETEM/MCTI, 2015. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/1977>. Acesso em: 30 jul. 2022.

WAN, X., HUO, C., REN, H. "P507 extraction separation of heavy rare earth elements.", v. 12, n. 2, p. 1–11, 1991.

WENYUAN, W., BIAN, X., *Technology of Rare Earth Metallurgy*, Beijing, Science Press, 2012. p. 143–176.

WESTIN, R. **País entra na corrida pelo “mineral do tablet”**. 2013. Senado Federal. Disponível em:

<https://www12.senado.leg.br/noticias/materias/2013/04/15/pais-entra-na-corrida-pelo->



mineral-do-tablet. Acesso em: 30 jul. 2022.

WU, J. G., GAO, G., CHEN, D., et al. "Micro-emulsion Formation And Phase-diagrams During The Saponification Of D2EHPA.", **Acta Chimica Sinica**, v. 40, n. 1, p. 13-22, 1982.

XU, G., *Rare Earths*, 2. ed. Beijing, Metallurgical Industry Press, 1995. p. 469-611.

XU, G. "Theory of counter current extraction I Equations of optimization and their applications.", **Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis**, v. 1, p. 51-66, 1978.

YANG, F., DENG, Z., XU, T. "Comparison between Optimized Process and Traditional Process of the Enriched Oxides of Thulium, Ytterbium and Lutetium by Solvent Extraction", **JOURNAL OF JIANGXI UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**, v. 28, n. 3, p. 6-9, 2007.

ZHANG, J., ZHAO, B., SCHREINER, B. **Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements**. Cham, Springer International Publishing, 2016. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-28235-0>. Acesso em: 30 mar. 2022.

## 9. Apêndice A - Código Fonte

O código completo se encontra no *Github*, neste [link](#). Dentro do código, os dados de equipamentos, bases de cálculo, preços, propriedades físico-químicas e outras constantes se encontram na pasta *static\_values*. Os cálculos de balanço de massa na pasta *mass\_balance*, os cálculos de custo em *cost*. Os gráficos, tratamento de dados e regressões em *visualization*. As demais pastas contém código auxiliar às tarefas principais.