

UM ALGORITMO PARA MINIMIZAÇÃO DE CUSTOS DA SEPARAÇÃO DE ELEMENTOS DE TERRAS RARAS POR EXTRAÇÃO COM SOLVENTES

A COST MINIMIZATION OPTIMIZATION ALGORITHM FOR THE SOLVENT EXTRACTION SEPARATION OF RARE EARTH ELEMENTS

João Marcos Batista do Nascimento

Aluno de Graduação de Engenharia Química, 9º período, UFRJ
Período PIBITI/CETEM: agosto de 2020 a maio de 2021
nascimento.j.1@eq.ufrj.br

Ysrael Marrero Vera

Orientador, Eng. Químico, D.Sc.
yvera@cetem.gov.br

RESUMO

O presente trabalho discute um algoritmo desenvolvido em Python para otimização do processo de separação de elementos de terras-raras por extração com solvente. O algoritmo inclui um modelo que relaciona a razão de distribuição (D) e o pH do meio, para um dado sistema, obtido experimentalmente. Com o modelo e as equações de balanço de massa dos estágios de extração em regime contínuo e em contracorrente, as concentrações dos elementos nas fases aquosa e orgânica em cada célula de extração podem ser determinadas. Por fim, o algoritmo utiliza o critério de menor custo para definir uma condição de operação ótima, numa fronteira onde a pureza da corrente de refinado é suficiente para atender demandas comerciais. Os resultados previstos pelo modelo no algoritmo foram comparados com os resultados de uma planta em escala semi-piloto e regime contínuo de separação de neodímio e praseodímio de samário (Pr-Nd/Sm). Com 8 estágios de extração, pH 1,07 e razão volumétrica entre as fases aquosa e orgânica de 1,0 (razão A/O = 1,0), o modelo previu uma extração de 14,82% para Pr, 22,45% para Nd e 99,79% para Sm. Experimentalmente, obteve-se extrações de 18,22%, 24,26% e 99,83%, respectivamente.

Palavras-chave: Python, Elementos de Terras Raras, Extração por Solvente.

ABSTRACT

This work discusses a Python developed algorithm for rare earth elements separation via solvent extraction. The algorithm includes a model which relates partition coefficient (D) with the solution pH, for a given system. The model parameters were experimentally attained. Using the countercurrent mass balance from each of the solvent extraction cells, the concentration of both aqueous and organic phase could be assessed. Finally, the algorithm chooses the optimal condition, by the lesser cost criteria, within the boundaries where the raffinate product is pure enough to be commercially viable. The predicted results of the algorithm were employed in a mini-pilot-scale continuous process extraction plant, built to separate praseodymium and neodymium from samarium (Pr-Nd/Sm). For a condition with 8 extraction cells, pH 1.07 and a volumetric ratio between aqueous and organic phase of 1,0 (A/O ratio = 1,0), the model predicted extractions of 14.82% for Pr, 22.45% for Nd and 99.79% for Sm. Experimentally, extractions of 18.22%, 24.26% and 99.83%, respectively, were attained.

Keywords: Python, Rare Earth Elements, Solvent Extraction.

1. INTRODUÇÃO

Elementos de terras raras (ETR) são relevantes, dentre outras aplicações, na criação de ímãs e objetos com propriedades ópticas especiais^[1]. Essas dadas aplicações estão no cerne da produção de tecnologias de ponta como lentes telescópicas e ímãs que performam em altas temperaturas, como em motores de turbinas eólicas e carros elétricos. Estima-se que o Brasil possua a segunda maior reserva destes elementos^[2], embora ainda enfrentemos o desafio de produzi-los puros a preços competitivos. Neste contexto, surgem os projetos INCT-PÁTRIA (Processamento e Aplicações de Ímãs de Terras-raras para a Indústria de Alta Tecnologia) e REGINA (*Rare Earth Global Industry and New Applications*), os quais fomentam a realização de atividades de PD&I com elementos de terras raras. Os elementos obtidos serão utilizados na fabricação de ímãs de Fe-Nd-B.

A separação dos ETR é um dos gargalos da produção. As complexidades da separação são várias e, dentre elas, pode-se destacar a dificuldade de criar um modelo capaz de prever os coeficientes de partição dos elementos, o que afeta a pureza e recuperação do elemento de interesse, que sairá no refinado. Mesmo quando estes modelos são obtidos, eles possuem uma faixa de aplicação bem restrita, porque eles partem de algumas premissas que não necessariamente se mantêm verdade ao longo da separação.

Um exemplo clássico são os modelos que assumem uma razão de distribuição (D) constante ao longo de toda a separação; onde D, no nosso contexto, é a razão entre as concentrações nas fases orgânica e aquosa, de uma espécie, no equilíbrio. Entretanto, os valores de D variam, em maior ou menor grau, e com variáveis interdependentes, em função do pH, razão A/O, atividade da fase aquosa, concentração de extratante disponível na fase orgânica, etc.

Um modelo que estabelece D como uma função apenas de pH, apesar de simples, se mostra robusto suficiente para uma faixa de condições onde o extratante utilizado está em excesso à quantidade de ETR em solução aquosa e a concentração de ETR é relativamente baixa, bem abaixo do limite de solubilidade da solução, onde a mudança na atividade da solução ao longo da extração não é suficiente para gerar alterações significativas de afinidade entre o ETR e o extratante ao longo do processo. Além disso, as equações de balanço de massa utilizadas para as previsões do modelo e otimização do processo assumem uma razão A/O constante.

$$\log_{10}D = a \cdot pH + b \quad (1)$$

Utilizando este modelo, onde 'a' e 'b' são obtidos experimentalmente, chega-se às seguintes equações de balanço de massa, para uma célula 'n' de extração de dois componentes ou duas frações de uma matriz de componentes, cuja dedução completa está no apêndice^[A.1]:

$$A_{n-1}R + A_n \left(\left(\frac{K}{3(A_n + B_n)} \right)^{a_A} \cdot 10^{b_A} + R \right) + A_{n+1} \left(\left(\frac{K}{3(A_{n+1} + B_{n+1})} \right)^{a_A} \cdot 10^{b_A} \right) = 0 \quad (2)$$

$$B_{n-1}R + B_n \left(\left(\frac{K}{3(A_n + B_n)} \right)^{a_B} \cdot 10^{b_B} + R \right) + B_{n+1} \left(\left(\frac{K}{3(A_{n+1} + B_{n+1})} \right)^{a_B} \cdot 10^{b_B} \right) = 0 \quad (3)$$

Nas Equações 2 e 3, 'A' e 'B' são as concentrações dos dois componentes ou frações em base molar, 'K' é o total de cargas (positivas ou negativas) do meio e 'R' é a razão A/O, ambos assumidos constantes ao longo do processo.

Para um circuito de extração com 'n' células, teremos um sistema de '2n' equações para resolver, onde podemos mexer nas variáveis 'n', pH (o pH afeta 'K') e 'R' para encontrar as melhores condições do sistema. No primeiro estágio (n = 1), 'n-1' é a alimentação do sistema; no último estágio, o termo 'n+1' é zero. Num sistema onde 'A' é o produto de interesse, que sairá no refinado, melhor condição quer dizer que na última célula de extração, por onde a fase aquosa sai, a concentração aquosa de A será tão alta quanto possível e estará tão puro quanto possível.

O número de estágios será o menor possível, o pH o mais alto possível e a razão A/O a maior possível. Obviamente, se um único ponto concentrasse todos esses valores ótimos, não haveria um problema; justamente porque isso não acontece o sistema precisa ser otimizado, o que é feito calculando qual a condição mais barata, respeitando uma pureza mínima para que o produto tenha valor comercial.

2. OBJETIVOS

Criar um algoritmo capaz de receber os parâmetros experimentais da separação de terras raras por extração por solvente e a partir deste modelo calcular e prever os resultados para diferentes condições de pH, razão A/O e número de estágios e, finalmente, avaliar, de todos os resultados calculados, quais seriam os parâmetros do circuito de extração mais econômicos, a partir dos quais o refinado obtido ainda seja puro o bastante para atender as aplicações comerciais.

3. METODOLOGIA

Os coeficientes ‘a’ e ‘b’ dos modelos foram gerados em experimentos em batelada, na escala de bancada. A fase aquosa para um dado experimento foi feita solubilizando óxidos de terras raras puros para fazer um licor sintético, em composições de elementos que mimetizassem um licor industrial que alimentaria um processo de separação dos elementos. Os óxidos foram transformados em cloretos pela adição de ácido clorídrico e aquecimento. A fase orgânica foi formada pela adição do extratante e o solvente orgânico utilizado, que foi a isoparafina em todos os casos. O pH da solução foi então ajustado para o valor desejado com HCl ou NaOH. O extratante e a proporção entre ele e o solvente foram diferentes para diferentes experimentos, como será visto na discussão. As fases foram contactadas em agitação, até que o equilíbrio fosse atingido. A fase aquosa foi filtrada e analisada para obtenção das concentrações de ETR, por espectrofotometria UV-Vis e complexometria. As concentrações na fase orgânica foram obtidas por diferença, utilizando o balanço de massa. O pH de equilíbrio foi obtido por titulação ácido-base. Com esses dados, uma curva de $\log_{10}D$ x pH por regressão linear foi obtida para os experimentos; onde $\log_{10}D$ é o eixo das ordenadas, pH é o eixo das abscissas, ‘a’ é o coeficiente angular e ‘b’ o linear.

Os preços de diferentes equipamentos, matérias-primas e produtos foram estimados com base nas cotações de março de 2021, tendo em vista as demandas de uma produção de aproximadamente 1 tonelada/ano de ETR puro. Cotações de produtos negociados no mercado de commodities foram a referência principal na busca dos preços; quando indisponível, o *e-commerce marketplace* Alibaba e histórico de compras do CETEM foram utilizados.

O algoritmo foi escrito todo em *Python*. A manipulação de matrizes e tabelas envolveu o uso das bibliotecas *Numpy* e *Pandas*. A resolução do vetor de funções não-lineares, para obter as concentrações em cada célula de extração, foi feita utilizando o *fsolve*, da biblioteca *Scipy*. A visualização gráfica dos resultados foi possível através da biblioteca *Matplotlib*. O algoritmo se encontra público e disponível no *GitHub*^[A.2].

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a separação de Pr-Nd/Sm, foram produzidos testes com três extratantes diferentes, em proporções volumétricas diferentes. Para cada teste, diferentes parâmetros empíricos foram obtidos, e também para uma faixa de pHs e razões A/O diferentes, respeitando a faixa de aplicabilidade de cada extratante. A Tabela 1 resume os resultados experimentais e as fronteiras onde a otimização foi procurada.

Tabela 1. Parâmetros empíricos do modelo $\log_{10}D$ x pH e fronteiras de busca da condição ótima.

Extratante	Separação Pr-Nd/Sm						n	R	pH
	a_{Pr}	b_{Pr}	a_{Nd}	b_{Nd}	a_{Sm}	b_{Sm}			
D2EHPA 6%	0,4026	-1,5661	0,8569	-1,9035	1,1924	-1,2654	2-10	0,5-2,0	1,0-2,0
D2EHPA 10%	2,8400	-3,6807	1,0539	-1,7022	1,5262	-1,1515	2-10	0,5-2,0	1,0-2,0
P507 6%	6,5856	-11,441	1,5074	-3,5508	2,1979	-3,4924	2-10	0,5-2,5	1,2-2,0
P507 10%	0,7487	-2,3629	1,6106	-3,3279	2,2130	-2,9758	2-10	0,5-2,5	1,2-2,0
Cy572 10%	0,3930	-2,2876	1,5592	-3,9760	1,9341	-3,2532	2-10	0,5-2,5	1,5-2,5

Nas regiões de busca, incluindo os valores inicial e final, testou-se todos os 'n' inteiros, 'R' múltiplos de 0,1 e pHs múltiplos de 0,05. Isso significa que uma varredura de 17964 isotermas de extração foi feita.

O critério de pureza mínima para a fase aquosa no refinado, de Pr-Nd, foi de 99,5%. Para todas as condições em que esse critério fosse atendido, fixou-se uma produção de 1 tonelada do produto purificado como referência para o cálculo de custos; dessa forma, quanto maior fosse a recuperação, menor seria o custo relativo. Notou-se, pelas simulações, que o custo com o extratante domina os custos do processo; dessa forma, condições que obtêm um resultado com um baixo consumo de extratantes ou que utilizam um extratante barato, atendem melhor o critério de custo mais baixo.

Na separação Pr-Nd/Sm, a melhor condição foi determinada como D2EHPA 6% v/v, 5 células de separação, razão A/O = 2 e pH 2. Apesar de não possuir uma recuperação Nd-Pr das mais altas (86,12% contra 92,71% do primeiro colocado), o baixo consumo de extratante e o uso do extratante mais barato foram mais importantes na determinação do ponto ótimo.

Apesar de esta ter sido a condição ótima, esta não foi a condição aplicada para validar o modelo. De fato, uma planta em escala semi-piloto e regime contínuo foi feita nas seguintes condições: 8 estágios de extração, pH 1,07, razão A/O = 1,0, como D2EHPA 10% v/v. Nessas condições, o modelo previu uma extração de 14,82% para o Pr, 22,45% para o Nd e 99,79% para o Sm. Experimentalmente, obteve-se 18,22% para o Pr, 24,26% para o Nd e 99,83% para o Sm. A utilidade do algoritmo pode, ainda assim, ser destacada: o método pelo qual as condições ótimas eram definidas anteriormente envolvia plotar gráficos de isotermas do tipo McCabe-Thiele um a um e procurar a condição ótima, orientando-se pelo critério de maior recuperação. Pelo algoritmo, um método de varredura realiza esse trabalho de maneira mais rápida e precisa, porque ele se orienta pelo critério econômico e testa muito mais condições do que um ser humano poderia fazer manualmente. A condição escolhida para o experimento teve um custo operacional estimado em R\$ 1.089.585/ton Pr-Nd puro no refinado; a condição ótima prevista teve um custo estimado em R\$ 207.476/ton. Tamanha diferença é causada por uma maior recuperação, menor quantidade de extratante utilizado e menor número de células de extração.

5. CONCLUSÕES

Parâmetros experimentais para um modelo que prevê a razão de distribuição de ETR em função apenas do pH podem alimentar um algoritmo, que é capaz de encontrar a melhor condição para realizar a operação com base no critério de menor custo, fazendo uma varredura e calculando muito mais isotermas de extração do que poderia ser feito manualmente.

Utilizando os parâmetros obtidos em bancada e em batelada, foi possível utilizar o algoritmo para prever as melhores condições para o processo de extração em contínuo e em escala mini

piloto. Para a separação Pr-Nd/Sm, a melhor condição foi prevista como D2EHPA 6%v/v, 5 células, razão A/O = 2 e pH 2. Pôde-se observar que o modelo utilizado pelo algoritmo conseguiu prever com exatidão a extração de Sm, porém não tão exatamente para a extração de Pr e Nd. Além disso, a escolha da condição ótima pela minimização de custos estimada pelo algoritmo gerou uma resposta com um custo operacional por tonelada de produto produzido aproximadamente cinco vezes menor.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo fornecimento da bolsa, ao meu orientador Ysrael Marrero Vera por nunca tolher mas sempre instigar a busca por soluções alternativas e a bolsista PCI Renata Freitas pelos dados experimentais referentes à separação de Pr-Nd/Sm.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

NASCIMENTO, J. M. B.; NUNES, L. **Roadmap Tecnológico: Saponificação dos Elementos de Terras Raras**. Trabalho Final da Disciplina de Gestão Tecnológica e Propriedade Industrial (EQO-092), Escola de Química, UFRJ, 2021.

SUMÁRIO MINERAL 2014. **Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral**, vol. 34, março de 2015.

APÊNDICE

[A.1] Dedução do balanço de massa.

[A.2] Algoritmo de otimização utilizado neste trabalho.