

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

DANIEL DOTTO MÜNCHEN

**RECUPERAÇÃO DE NEODÍMIO A PARTIR DE ÍMÃS DE NEODÍMIO-FERRO-
BORO POR MEIO DE PROCESSOS MECÂNICOS E HIDROMETALÚRGICOS**

Porto Alegre, setembro de 2016.

DANIEL DOTTO MÜNCHEN

RECUPERAÇÃO DE NEODÍMIO A PARTIR DE ÍMÃS DE NEODÍMIO-FERRO-BORO POR MEIO DE PROCESSOS MECÂNICOS E HIDROMETALÚRGICOS

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit

Porto Alegre, setembro de 2016.

DANIEL DOTTO MÜNCHEN

RECUPERAÇÃO DE NEODÍMIO A PARTIR DE ÍMÃS DE NEODÍMIO-FERRO-BORO POR MEIO DE PROCESSOS MECÂNICOS E HIDROMETALÚRGICOS

Esta Dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Nome do Prof. Orientador

Aprovada em: 15 / 09 / 2016

BANCA EXAMINADORA

Dra. Angela Cristina Kasper – UFRGS

Profa. Dra. Vania Elisabete Schneider – UCS

Prof. Dr. Daniel Assumpção Bertuol – UFSM

AGRADECIMENTOS

Agradeço, inicialmente, minha mãe, que tornou essa conquista possível e incentiva cada novo passo em minha vida.

Agradeço, em especial, ao professor Hugo Marcelo Veit pela disposição e objetividade em suas orientações durante a realização deste trabalho.

Agradeço à UFRGS e ao LACOR por ter possibilitado a realização deste mestrado, extensivo aos responsáveis pelo programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais.

Agradeço aos amigos e colegas de LACOR que contribuíram para a realização deste trabalho, tanto nos momentos sérios quanto de descontração.

Agradeço aos professores do programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais pelas aulas ministradas e conhecimento transmitido.

Agradeço a todos que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho e não foram citados.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	3
LISTA DE FIGURAS	6
LISTA DE TABELAS	7
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS	8
RESUMO	9
ABSTRACT	10
1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo Geral	14
2.2 Objetivos Específicos.....	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 Neodímio	15
3.1.1 Abundância e reservas	15
3.1.2 Minerais de ocorrência.....	16
3.1.3 Produção.....	16
3.1.4 Processamento	17
3.1.5 Aplicações.....	19
3.2 Resíduos Eletroeletrônicos	21
3.3 Legislação.....	23
3.4 Hard Disk Drives (HDDs)	24
3.5 Ímãs de Neodímio-Ferro-Boro	27
3.5.1 Características	27
3.5.2 Processo de produção	28
3.6 Métodos de reprocessamento de ímãs de NdFeB.....	29
3.6.1 Decrepitação por hidrogênio	30
3.6.2 Processos pirometalúrgicos	30
3.6.3 Processos hidrometalúrgicos	32
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	36
4.1 Caracterização.....	36
4.1.1 Pesagem e desmontagem manual	36
4.1.2 Desmagnetização térmica.....	37
4.1.3 Cominuição e separação granulométrica.....	37
4.1.4 Análise qualitativa	37
4.1.5 Análise semi-quantitativa	38

4.1.6	Análise quantitativa	38
4.2	Processamento Hidrometalúrgico	39
4.2.1	Lixiviação	39
4.2.2	Precipitação Seletiva	41
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
5.1	Caracterização.....	42
5.1.1	Relações mássicas	42
5.1.2	Desmagnetização térmica.....	43
5.1.3	Cominuição e separação granulométrica.....	44
5.1.4	Análise qualitativa	45
5.1.5	Análise semi-quantitativa	46
5.1.6	Análise quantitativa	48
5.2	Processamento hidrometalúrgico	50
5.2.1	Lixiviação	50
5.2.2	Precipitação seletiva	55
6.	CONCLUSÕES.....	57
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	59
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processos de recuperação da bastnasita.....	18
Figura 2 - Separação dos ETR a partir da bastnasita.....	19
Figura 3 - Hard Disk Drive desmontado.....	25
Figura 4 - Processos de reciclagem de ímãs.....	30
Figura 5 - Líquido iônico dialquilfosfato.....	35
Figura 6 - Fluxograma da caracterização dos ímãs.....	36
Figura 7 - Fluxograma do processamento hidrometalúrgico.....	39
Figura 8 - Matriz de planejamento de experimentos.....	40
Figura 9 - HD de computador desmontado com os ímãs em destaque.....	43
Figura 10 - Separação granulométrica em três frações A, B e C.....	44
Figura 11 - Microestrutura de ímãs de a) laptop e b) desktop.....	45
Figura 12 - Espectro dos ímãs por meio de DRX.....	46
Figura 13 - Composição do revestimento do ímã.....	47
Figura 14 - Composição dos ímãs de desktops e laptops.....	48
Figura 15 - Composição das frações A e B.....	49
Figura 16 - Composição das frações A, B e C.....	49
Figura 17 - Equipamento dos experimentos.....	50
Figura 18 - Quantidade de material não lixiviado por experimento.....	51
Figura 19 - Composição do material não lixiviado.....	52
Figura 20 - Interpretação geométrica dos resultados da fração C.....	53
Figura 21 - Eficiência da lixiviação em função do tempo.....	54
Figura 22 - Espectro do precipitado por meio de DRX.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do neodímio.....	15
Tabela 2 - Consumo de óxido de neodímio por setor industrial.....	20
Tabela 3 - Resíduos eletroeletrônicos comuns.....	22
Tabela 4 - Materiais/componentes típicos e composição dos REEE.....	22
Tabela 5 - Composição dos ímãs	28
Tabela 6 - Coeficientes de contraste	40
Tabela 7 - Massa de ímãs e HDs de computadores.....	42
Tabela 8 - Quantidade média de material não lixiviado	51
Tabela 9 - Valores dos efeitos	52

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

C6mim – Cloreto de 1-hexil-3-metilimidazólio

CRT – Cathode Ray Tube

DEHPA – Ácido bis(2-etil-hexil) fosfato

DRX – Difração de Raios-X

ETR – Elementos Terras Raras

EUA – Estados Unidos da América

FRX – Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X

HD – Hard disk drive

ICP-OES – Espectrômetro de emissão ótica com plasma acoplado

kG – Quilo-Gauss

LCD – Liquid Cristal Display

LED – Liquid Emitting Diode

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MGOe – Mega-Gauss Oersted

NdFeB – Neodímio-ferro-boro

NiMH – Níquel-metal-hidreto

PC-88A – Éster mono-2-etil-hexilílico do ácido 2-etil-hexil fosfônico

PCI – Placa de Circuito Impresso

PNRS – Política Nacional de Resíduos Sólidos

REEE – Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos

RoHS – Restriction of certain Hazardous Substances

TBP – Tributílfosfato

TR – Terra rara

UE – União Europeia

USEPA – United States Environmental Protect Agency

RESUMO

O elemento químico neodímio (Nd) atualmente está em evidência pois é parte fundamental em aplicações produzidas por empresas ligadas a tecnologias limpas e de ponta. Porém, é classificado como crítico pelo departamento de energia dos EUA em função do monopólio chinês atuante em sua exploração e comercialização. Devido à crescente demanda frente à restrita disponibilidade, a recuperação deste metal está em ascensão. Uma das aplicações do neodímio é o ímã permanente de neodímio-ferro-boro, utilizado em *hard disk drives* (HDs) de computadores. Desta forma, este estudo visou caracterizar os ímãs provenientes de HDs de computadores e estabelecer uma rota de recuperação do neodímio por meio de processos mecânicos e hidrometalúrgicos. Por meio da pesagem dos HDs e seus ímãs obteve-se massa média de 3,04 g e 7,91 g para laptop e desktop, respectivamente, representando menos de 3% da massa total do HD. A desmagnetização foi atingida por meio de aquecimento até a temperatura de Curie, em torno de 312 °C, e a cominuição realizada em moinho de facas, onde foram obtidas três granulometrias classificadas em frações A, B e C. Qualitativamente as amostras, foram analisados por meio de difração de raios-X (DRX), onde a fase tetragonal Nd₂Fe₁₄B foi o constituinte dominante, e por meio de análise em microscópio eletrônico de varredura (MEV). Semi-quantitativamente os ímãs, seus revestimentos e o precipitado final foram avaliados por meio de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX). A composição média de 21,5% de neodímio e 65,1% de ferro em massa, além de outros elementos químicos, obtida por meio de espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES), mostrou teor de neodímio superior aos minérios explorados, tornando este resíduo interessante em relação à recuperação deste metal. O procedimento hidrometalúrgico adotado envolveu a lixiviação das amostras em ácido sulfúrico 2M e a variação de três parâmetros: razão sólido/líquido, temperatura e tempo, em dois níveis. Posteriormente foi realizada a precipitação seletiva por meio de NaOH, formando o duplo sal NaNd(SO₄)₂.nH₂O. Os resultados mostraram que a lixiviação de neodímio atingiu eficiência média acima de 94%, porém todos os experimentos apresentaram material não lixiviado, majoritariamente composto por níquel e cobre.

Palavras chaves: Neodímio, Terras raras, Hard disk drive, Hidrometalurgia.

ABSTRACT

The chemical element neodymium (Nd) currently is in evidence as it is a fundamental part in applications manufactured by clean and advanced technology companies. However, it is classified as critical by the United States Department of Energy due to Chinese monopoly in its exploration and commercialization. Due to increasing demand in contrast with scarce supply, the recovery of neodymium is growing. One of the applications of this metal is the neodymium-iron-boron permanent magnet, used in hard disk drives (HDDs) of computers. Therefore, this study aimed magnets characterizing from HDDs of computers and then establishing a recovery route for neodymium by mechanical and hydrometallurgical processes. By weighing the HDDs and their magnets it was obtained the average weight of 3.04 g and 7.91 g for laptop and desktop, respectively, representing less than 3% of the HDDs total mass. Demagnetizing was achieved by heating up to Curie temperature of around 312 °C, and the comminution in knives mill resulted in three granulometries classified into fractions A, B and C. Qualitatively, magnets were analyzed by X-ray diffraction (XRD), where the tetragonal phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ was the dominant constituent of the sample, and through analysis in a scanning electron microscope (SEM). Semi-quantitatively, the magnets, its covers, and the final precipitate were evaluated by X-ray fluorescence spectrometry (XRF). The average composition of neodymium and iron showed 21.5% and 65.1% by weight, respectively, among other chemical elements. This results were obtained by optical emission spectrometry (ICP-OES), representing a higher neodymium content compared to the ores content, which makes this waste interesting from a neodymium recovery point of view. The procedure adopted involved hydrometallurgical leaching of the samples in 2M sulfuric acid varying three parameters: liquid/solid ratio, temperature and time, each one on two levels. Subsequently, the selective precipitation by NaOH was performed to form the double salt $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. The results showed that neodymium leaching efficiency reached above 94%, but the experiments showed as well some material left, mainly composed of nickel and copper.

Keywords: Neodymium, Rare earths, Hard disk drives, Hydrometallurgy.

1. INTRODUÇÃO

A oferta de equipamentos eletroeletrônicos aumentou significativamente na última década impulsionada pela troca por produtos modernos. A obsolescência gerada, conseqüentemente, está resultando em um volume de sucata eletrônica difícil de ser mensurado. Estimativas mostram que, globalmente, entre 30 e 50 milhões de toneladas de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) são descartadas anualmente, com taxa de crescimento de 3 a 5% por ano [1].

O gerenciamento destes resíduos, que contém substâncias críticas, valiosas e perigosas, requer um planejamento detalhado em virtude da complexidade em que os equipamentos eletroeletrônicos são fabricados. Nos últimos anos têm-se estimulado a reciclagem destes resíduos devido à periculosidade para o meio ambiente e a atratividade econômica como as duas principais razões.

Um dos eletroeletrônicos mais utilizados globalmente é o computador, o qual somou 372 milhões de unidades vendidas mundialmente em 2011, alcançando 517 milhões de unidades vendidas em 2015. Embora não se saiba o número exato de computadores descartados, estima-se que este número seja proporcional à quantidade de unidades em uso [2]. Ao analisar os componentes de um computador, além de conter as placas de circuito impresso, telas de LCD ou LED, polímeros e estruturas metálicas, há também os hard disk drives (HDDs), que contém um componente em evidência atualmente no mundo da alta tecnologia: o ímã permanente de neodímio-ferro-boro (NdFeB), essencial para a gravação e leitura dos dados armazenados.

Presentes também em outros dispositivos como celulares e fones de ouvido, equipamentos de ressonância magnética e recentemente incorporados nas tecnologias limpas, tais como turbinas eólicas e carros híbridos, estes ímãs são essenciais nestas aplicações devido às propriedades magnéticas, cujos valores são destaque em relação aos outros ímãs conhecidos. Entretanto, são pouco resistentes a altas temperaturas e necessitam de uma camada protetora a fim de evitar a corrosão pelo meio ambiente. Quanto à composição, além de ferro, neodímio e boro, os ímãs contêm também cobalto, praseodímio e disprósio.

Pouco conhecidos, os elementos químicos neodímio, praseodímio e disprósio fazem parte do grupo denominado Elementos Terras Raras (ETR), os quais foram listados como críticos pelo Departamento de Energia dos EUA [3]. Os ETR compõem

um grupo de 17 elementos químicos da tabela periódica, do Lantânio (nº atômico 57) ao Lutécio (nº atômico 71) mais o Ítrio (nº atômico 39) e o Escândio (nº atômico 21). Foram agrupados de tal forma em função das propriedades físico-químicas similares e por que são encontrados nos mesmos minerais. Nos últimos anos os ETR são o motivo de um impasse entre a China e os demais países. A política controladora imposta pela China e a demanda crescente em função das energias limpas são os dois fatores que desencadearam o problema. Em 1992, o então presidente chinês Deng Xiaoping afirmou que “o Oriente Médio tem o petróleo deles, a China tem os elementos terras raras”, dando início a uma estratégia que envolve cotas de produção e exportação e preço de exportação elevado.

A China produziu 85,2% do total da produção mundial de ETR em 2014 [4]. Destes, exportou apenas 32,6% para outros países, tornando a oferta insuficiente perante a demanda. O governo americano acusa a China de produzir ETR a custo tão baixo que se torna inviável para outros países produzirem, além de aumentar os preços, utilizando de um monopólio para dominar o mercado mundial. Os minérios que contém os ETR muitas vezes estão associados também a elementos radioativos, como urânio e tório, encarecendo ainda mais a exploração e gerando impactos ambientais. Enquanto isto, estima-se que nos próximos 25 anos a demanda por neodímio e disprósio, em todas as suas aplicações, aumentarão 700% e 2600%, respectivamente [5].

Com a demanda crescente e a oferta limitada, muitos países desenvolvidos passaram a adotar políticas de reciclagem, reuso e recuperação de equipamentos que contenham os ETR. As empresas produtoras de ímãs de neodímio-ferro-boro (NdFeB) já reciclam as sobras do próprio processo, que gera em torno de 30% de perdas, mas pouco sabe-se sobre como esta reciclagem é realizada [5].

Em 2007 a quantidade de metais neodímio, praseodímio e disprósio em uso nas aplicações na forma de ímã NdFeB somaram, a nível mundial, 97 mil toneladas, o que representa quatro vezes a quantidade destes metais, somados, que foi extraída e beneficiada no mesmo ano [6]. Até 2025 os HDs permanecerão como principal fonte de neodímio passível de reciclagem. No auge da disponibilidade, em 2015, a indústria dos HDs poderia abastecer 64% da sua demanda de ímãs de NdFeB com os ímãs em fim da vida útil disponíveis nos próprios HDs no mundo todo, o que corresponde a 11% da demanda total de ímãs de NdFeB considerando outras aplicações. Além disto,

os HDs contém a fonte de neodímio mais fácil para a reciclagem, pois os ímãs estão posicionados sempre mesmo local dentro dos HDs e são relativamente fáceis de remover [7].

Antes da reciclagem, dever-se-ia pensar em reutilizar este ímã da mesma maneira e forma, visto que se trata de um ímã permanente que não perde as características magnéticas. Porém, esta opção é possível apenas para aplicações onde os ímãs são maiores, de fácil desmontagem, e facilmente acessíveis como em turbinas eólicas e carros híbridos. Contudo, a vida útil nestas aplicações é longa, não havendo quantidades significativas de sucatas atualmente.

Efetivamente, hoje em dia os ETR provenientes de sucatas são reciclados em quantidade inferior a 1%, principalmente em função da coleta ineficiente, dificuldades tecnológicas e falta de incentivos [5]. Em geral, a reciclagem envolve quatro etapas: 1) coleta da sucata; 2) desmontagem; 3) separação; e 4) processamento. Após a desmontagem e separação dos componentes, etapas cujas técnicas são muito similares, os métodos utilizados no processamento apresentam diferenças consideráveis, destacando-se a hidrometalurgia e a pirometalurgia. Ao envolver o uso de soluções ácidas fortes, a hidrometalurgia gera efluentes, porém não gera poluentes atmosféricos, além de ser o método que emprega os equipamentos menos complexos. Já a pirometalurgia, que precisa de quantidade elevada de energia e controle de poluentes atmosféricos, necessita de menos etapas até a obtenção do óxido de terra rara.

A recuperação de neodímio e outros elementos terras raras a partir de REEE depende de dois fatores: viabilidade econômica e benefícios ambientais e à saúde humana. Ao comparar as quantidades de ETR presentes nos minérios, estudos mostram que o teor mineral de neodímio não ultrapassa 18,5%, apresentando média de 13,6% [8], enquanto que o teor no ímã apresenta valor médio de 25,3% [9]. Desta forma e amparada pela Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) no Brasil, a reciclagem de REEE evitaria os danos ambientais causados pela exploração do minério, o descarte irregular deste resíduo e criaria novos empregos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estabelecer uma rota de recuperação do elemento crítico neodímio a partir de ímãs provenientes de HDs de computadores em fim de vida útil.

2.2 Objetivos Específicos

- a. Caracterizar os ímãs qualitativamente e quantitativamente;
- b. Determinar eficiência de lixiviação com ácido sulfúrico em diferentes condições;
- c. Avaliar a influência da granulometria na eficiência da lixiviação do elemento neodímio;
- d. Avaliar a técnica de precipitação seletiva na obtenção do duplo sal contendo o elemento neodímio.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresentará, inicialmente, uma revisão da bibliografia do elemento terra rara neodímio. Na sequência haverá uma abordagem sobre resíduos eletroeletrônicos e as legislações referentes a estes resíduos. Em seguida, os hard disk drives (HDs) e os ímãs permanentes de NdFeB, foco do estudo, serão citados. Por fim, caberá uma introdução aos processos de reciclagem já existentes para estes ímãs.

3.1 Neodímio

O elemento químico *Neodímio* faz parte do grupo dos elementos denominados terras raras, o qual compreende dezessete elementos abrangendo os quinze lantanídeos mais ítrio e escândio. Aos lantanídeos pertencem os elementos cujos números atômicos estão compreendidos entre 57 e 71, a saber: lantânio, cério, praseodímio, neodímio, proméio, samário, európio, gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e lutécio [10].

Descoberto em 1885 por um químico austríaco, o neodímio foi separado do praseodímio a partir de um material chamado didímio. Na natureza, o neodímio não ocorre no estado elementar e tampouco individualmente, apenas combinado com os outros elementos terras raras. Na forma metálica apresenta aspecto prateado brilhoso, porém reage instantaneamente com o oxigênio atmosférico, gerando óxido de neodímio, cujo estado de oxidação mais comum é +3. A tabela 1 apresenta outras propriedades importantes deste elemento.

Tabela 1 - Propriedades do neodímio

Neodímio	
Símbolo	Nd
Nº. Atômico	60
Massa Atômica (g/mol)	144,24
Densidade (g/cm³)*	7,008
Temp. Fusão (°C)	1021
Temp. Ebulição (°C)	3068

Fonte: adaptada de [11]. * a 24 °C

3.1.1 Abundância e reservas

Com 41,5 partes por milhão (ppm), o neodímio é o segundo elemento terra rara em maior ocorrência na crosta terrestre, atrás apenas do Cério. Em comparação, o elemento terra rara menos abundante é o Túlio, com apenas 0,52 ppm. Embora relativamente abundantes, os elementos terras raras geralmente não se encontram em formas concentradas, dificultando a viabilidade exploratória [11].

Atualmente, existem mais de 100 milhões de toneladas de reservas de óxidos de terras raras distribuídas em 30 países [4]. Entretanto, 97% desta oferta está sob domínio chinês, o qual exportou apenas 35 mil toneladas de óxidos de terras raras por ano frente a 80 mil toneladas que os outros países demandaram, em 2015 [8].

3.1.2 Minerais de ocorrência

Existem mais de 200 minerais com teor de óxidos de terras raras variando de 0,01% até 70%. Entretanto apesar desta numerosa quantidade, 95% dos elementos terras raras encontram-se concentrados em apenas três minerais: bastnasita, monazita e xenotímio. O neodímio é encontrado e explorado comercialmente da bastnasita e, em pequena escala, da monazita.

A bastnasita é um fluorcarbonato de fórmula química $(TR)(CO_3)F$, onde TR representa principalmente Ce, La, Pr e Nd, com aproximadamente 70% de óxidos de terras raras no mineral. A quantidade de neodímio presente na bastnasita varia em função do depósito explorado. Por exemplo, a bastnasita explorada em Mountain Pass (EUA) possui 11,2% de óxido de neodímio, enquanto a bastnasita de Bayan Obo (China) possui 18,5% [8].

A monazita é um fosfato de fórmula química $(TR)PO_4$, onde TR representa principalmente Ce, La e Th. Devido a sua estabilidade química, formou-se nos depósitos minerais arenosos, em regiões litorâneas. Geralmente apresenta até 70% de óxidos de terras raras. A monazita do Brasil possui até 18,5% de óxido de neodímio em sua composição [11].

3.1.3 Produção

A mineração comercial das reservas de terras raras começou há cerca de 100 anos. Índia e Brasil foram as principais fontes de abastecimento mundial, com os Estados Unidos ocasionalmente contribuindo até o final dos anos 1940, quando a

Austrália e Malásia também iniciaram a produção regularmente. Grande parte da oferta mundial de terras raras entre 1950 e 1985 veio dos Estados Unidos, tornando-se líder da produção mundial, e da Austrália, que foi o segundo. Em 1985, no entanto, a China posicionou-se em segundo lugar e, em 1988 ultrapassou os Estados Unidos para se tornar o maior produtor mundial. China, Estados Unidos, a antiga União Soviética, Austrália, Índia, Brasil e Malásia têm sido os principais países produtores de terras raras com a África do Sul, Canadá, Tailândia, Sri Lanka, Madagascar, e Zaire contribuindo ocasionalmente ou em menores quantidades [11].

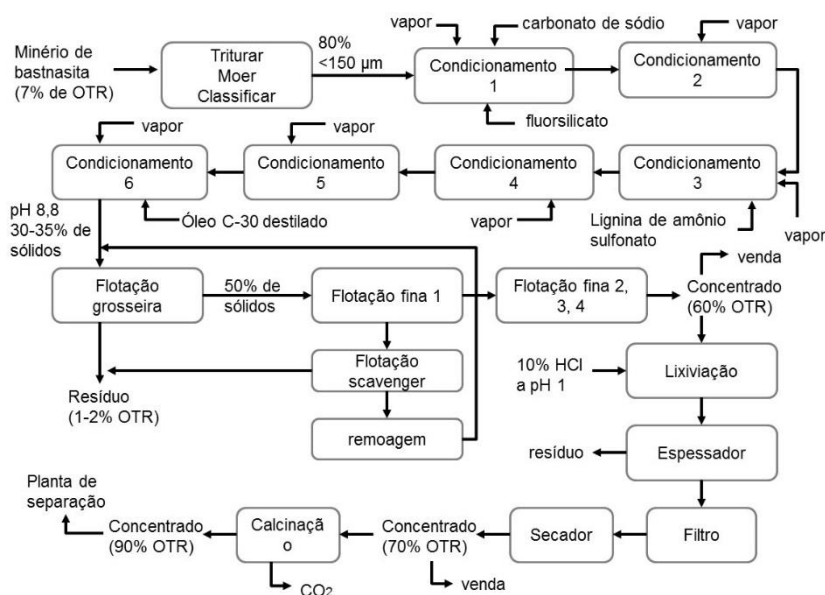
Os números da produção de neodímio, assim como dos outros terras raras, apresenta uma grande variabilidade entre autores, principalmente devido a maior parte da oferta encontrar-se em solo chinês, o qual, acredita-se, mantém esta “confusão” para controlar sua hegemonia. Em 2005, os dados apontam uma produção de óxido de neodímio em 17.904 toneladas, em 2007/2008 houve um aumento na produção atingindo 21.141 toneladas. Já em 2010 reportou-se valor ligeiramente superior, 22.256 toneladas [12]. Apesar da China ainda dominar amplamente o mercado, EUA e Austrália investiram milhões de dólares na reabertura de suas minas adequando-se às legislações ambientais atuais.

Existem projetos para exploração e processamento destes metais em outros países que possuem as jazidas, porém o grau das dificuldades encontradas é elevado, tais como experiência técnica limitada, associação com elementos radioativos, investimento de capital elevado, a falta de previsão do mercado e dados confiáveis dos preços.

3.1.4 Processamento

Em função do volume maior de exploração, a rota de processamento para o neodímio será detalhada a partir da bastnasita. O processamento do minério geralmente envolve quatro etapas: extração, beneficiamento físico, tratamento químico e o processo de separação dos elementos entre si. A Figura 1 apresenta o fluxograma simplificado do processo de recuperação da bastnasita na empresa Molycorp, em Mountain Pass, nos Estados Unidos [11].

Figura 1 - Processos de recuperação da bastnasita



A bastnasita extraída é triturada e disposta em pilhas de mistura para posterior processamento em moinho de bolas, onde o tamanho da partícula é reduzido para 150 mesh. Antes da flotação fina, o minério passa por seis diferentes tratamentos de condicionamento em função da sua composição. O condicionamento é realizado em grandes tanques com adição de vapor, aquecendo de 70 °C a 90 °C, e de reagentes em cada etapa. Os seis condicionamentos têm a duração de aproximadamente 2h. Na primeira etapa, a polpa formada entre o minério e o vapor recebe a adição de carbonato de sódio e fluorsilicato de sódio. O próximo condicionamento emprega apenas vapor. Na terceira etapa, lignina de amônio sulfonato é adicionado na presença de vapor. Na quarta etapa, a polpa recebe de novo apenas vapor, na quinta etapa é tratada com vapor e óleo C-30 destilado, e na sexta etapa novamente apenas com vapor. O produto destas seis etapas, que contém 30-35% de sólidos, é encaminhado a um processo de flotação rigoroso, o qual é realizado em doze células de flotação, cada uma com uma capacidade de 1700 litros. O rejeito e o concentrado desta flotação rigorosa contém em média 1-2% e 30% de óxidos de terras raras, respectivamente. Após a limpeza, em quatro estágios, o concentrado final do circuito de flotação é espessado, filtrado e seco, contendo 60% de óxidos de terras raras [13].

O processo de separar os terras raras entre si a partir da mistura concentrada gerada após o beneficiamento baseia-se no princípio das pequenas diferenças de basicidade, cuja influência abrange a solubilidade dos sais, a hidrólise de íons e a

da indústria petroquímica, aditivos para vidros, indústria de cerâmicos, ligas metálicas específicas e outros [16].

O óxido de neodímio é a matéria prima para os setores industriais onde se aplica o neodímio. Na Tabela 2 observa-se a distribuição do consumo de óxido de neodímio em 2008.

Os catalisadores são utilizados na indústria petroquímica na etapa do craqueamento do petróleo e possuem concentração de 1,5 a 5% em peso de óxido de neodímio e outros óxidos de terras raras. As 228 toneladas de óxido de neodímio correspondem a apenas 1% para este setor.

Tabela 2 - Consumo de óxido de neodímio por setor industrial

	Nd₂O₃ (ton)
Ímãs	18.200
Metalurgia, exceto baterias	1.900
Ligas para baterias	1.210
Cerâmicos	840
Vidros	360
Catalisadores	228
Outros	1.130
Total	23.900

Fonte: [17].

O neodímio tem uma banda de absorção centrada em 580 nm, a qual é muito próxima do nível máximo de sensibilidade do olho humano tornando-se útil em lentes de proteção para óculos de solda. Também é usado em monitores de tubo de raios catódicos para melhorar o contraste entre vermelhos e verdes e é altamente valorizado na fabricação de vidro por sua coloração roxa [11], além de estar na formulação dos pós de polimento. Lasers de Ítrio-alumínio-garnet (Nd:YAG) utilizam neodímio devido a sua ótima absorção e comprimentos de onda de emissão, sendo adotados em várias aplicações médicas, perfuração, soldagem e processamento de material.

Elementos terras raras são adicionados em pequenas quantidades ao alumínio, ferro, aço, e outras ligas para melhorar as propriedades físicas. O neodímio, por exemplo, é adicionado em proporção atômica de 0-5% em ligas de baixa densidade

contendo até 90% de alumínio e 0-9% de metais de transição, gerando altas resistências à tração e boa ductilidade sendo atrativas para aplicações aeroespaciais [11].

Neodímio está incorporado em muitas formulações de titanato de bário, o qual é utilizado como revestimentos dielétricos e em capacitores de camadas múltiplas essenciais para equipamentos eletrônicos.

As baterias recarregáveis de níquel-metal-hidreto (NiMH) possuem no eletrodo negativo elementos terras raras, entre eles o neodímio. São utilizadas em carros elétricos, entrando para o rol de aplicações das tecnologias verdes, além de celulares, computadores e outros equipamentos portáteis.

Entretanto, o maior uso do neodímio está nos ímãs permanentes de neodímio-ferro-boro (NdFeB), os quais são utilizados em várias aplicações, entre elas os hard disk drives. Esta aplicação será abordada especificamente no subcapítulo 3.3.

3.2 Resíduos Eletroeletrônicos

Os resíduos eletroeletrônicos representam a parcela de resíduos que cresce mais rápido mundialmente. Um relatório de 2015 da Universidade das Nações Unidas (UNU) estima que 41,8 milhões de toneladas de REEE foram gerados em 2014, quase 25% a mais do que o valor de 33,8 milhões de toneladas gerados em 2010. A maioria destes resíduos foi gerado na Ásia (16 milhões de toneladas), seguido pela Europa (11,6 milhões de toneladas), América do Norte (7,9 milhões de toneladas), América Latina e Caribe (3,8 milhões de toneladas), África (1,9 milhões de toneladas) e Oceania (0,6 milhões de toneladas). No entanto, na geração de lixo eletrônico per capita, a Europa tem o valor mais elevado (15,6 kg/pessoa) e na África a mais baixa (1,7 kg/pessoa). Estima-se também que a geração anual nos próximos anos será elevada, atingindo 50 milhões de toneladas em 2018 [18].

Em constante crescimento, a população mundial passou a adquirir e, conseqüentemente, se desfazer facilmente de equipamentos, gerando uma obsolescência também em expansão. A agência americana de proteção ambiental (USEPA) divulgou que em 2010 foram gerados 423 mil toneladas de computadores e

290 mil toneladas de discos rígidos em fim de vida útil [19]. A Tabela 3 apresenta os resíduos eletroeletrônicos mais comuns.

Tabela 3 - Resíduos eletroeletrônicos comuns

Item	Massa do item (kg)	Vida útil (anos)
Computador (desktop)	25	3
Máquina de fax	3	5
Telefone celular	0,1	2
Videogame	3	5
Fotocopiadora	60	8
Rádio	2	10
Televisão	30	5
Video cassete e DVD	5	5

Fonte: [20] adaptada.

O principal destino destes equipamentos em fim de vida útil, assim como os demais resíduos, são os aterros e a incineração. Entretanto, novas opções de gestão de resíduos são necessárias para evitar que isto aconteça principalmente em função dos problemas ambientais. Porém, existem vários fatores a considerar no desenvolvimento de uma estratégia de sucesso: sustentabilidade econômica, viabilidade técnica e um nível realista de apoio social. E um dos aspectos da estratégia deveria incluir a reciclagem e reutilização dos eletroeletrônicos em fim de vida útil [21].

Os resíduos eletroeletrônicos caracterizam-se por apresentarem uma elevada heterogeneidade e complexidade em termos de materiais e componentes. Em geral, contém os materiais/componentes listados na Tabela 4.

Tabela 4 - Materiais/componentes típicos e composição dos REEE

Materiais/Componentes típicos	Composição (%)
Metais	60,20
PCI	1,71
Telas de CRT e LCD	11,87
Cabos	1,97
Misturas de metal-polímero	4,97
Polímeros	15,21
Outros	4,08

Fonte: [22] adaptada.

Em função de apresentarem materiais valiosos, que possuem valor de mercado agregado, e perigosos, no qual se faz necessário um adequado tratamento, sugere-se a reciclagem a fim de evitar contaminações ambientais e efeitos nocivos à vida humana e, também, propor a obtenção de lucro e a criação de empregos. Entretanto, alguns países desenvolvidos ou em desenvolvimento têm dificuldades em reciclar, pois há falta de empreendimentos capacitados, alto custo de mão de obra e regulamentações ambientais rigorosas, tornando este resíduo, em muitos casos, um produto de exportação a países subdesenvolvidos, os quais reciclam usando técnicas primitivas e sem considerar a saúde e segurança das pessoas [20].

3.3 Legislação

As potenciais consequências adversas para a saúde humana e danos ambientais ao manusear e tratar os REEE incorretamente foram determinantes para que países criassem regulamentações com foco em propostas e estratégias para lidar com estes desafios. Sendo assim, documentos regulamentadores foram elaborados e/ou implementados exigindo, por exemplo, a implementação de logísticas reversas. Embora várias formas de gestão deste resíduo estão sendo implementadas tanto em países desenvolvidos quanto em desenvolvimento, a quantidade de REEE envolvidos é inferior a 50% da quantidade total gerada [18].

A Diretiva dos REEE (Diretiva 2002/96/CE) elaborada pela comissão europeia exige que os fabricantes e importadores, nos estados membros da União Europeia, recebam de volta os produtos vendidos aos consumidores e garantam que eles sejam eliminados por meio de métodos ambientalmente corretos. Como prioridade, a diretiva visa evitar a geração de REEE, mas também a promover a reutilização, reciclagem e outras formas de recuperação dos REEE, de modo a reduzir o descarte de resíduos [23].

Alguns esforços têm sido feitos para evitar e/ou reduzir o uso de produtos tóxicos em equipamentos eletrônicos. O mais importante foi, provavelmente, a Diretiva 2002/95/EC da União Europeia, também conhecida como RoHS, Restrição de Certas Substâncias Perigosas. Esta resolução proibiu a fabricação e venda de produtos eletrônicos de consumo na União Europeia que contenham chumbo, mercúrio, cádmio, cromo hexavalente, bifenóis polibromados e/ou éter difenil-polibromados.

Desta forma, muitos países que têm relações comerciais com a UE foram obrigados a fabricar produtos sem essas substâncias [2].

No Brasil existe a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), a qual foi instituída em 2010 sob a forma da Lei 12.305, visando a gestão integrada e ao gerenciamento ambientalmente adequado dos resíduos sólidos. O decreto disciplina as inovações introduzidas na gestão e gerenciamento dos resíduos sólidos pela PNRS, sendo a principal delas o sistema de logística reversa, os quais visam a restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial para reaproveitamento no ciclo produtivo ou para destinação final ambientalmente adequada. Tais sistemas serão implantados e operacionalizados mediante compromissos entre o poder público, o setor privado e o terceiro setor, formalizados em Acordos Setoriais, termos de compromisso ou mediante regulamento específico [24].

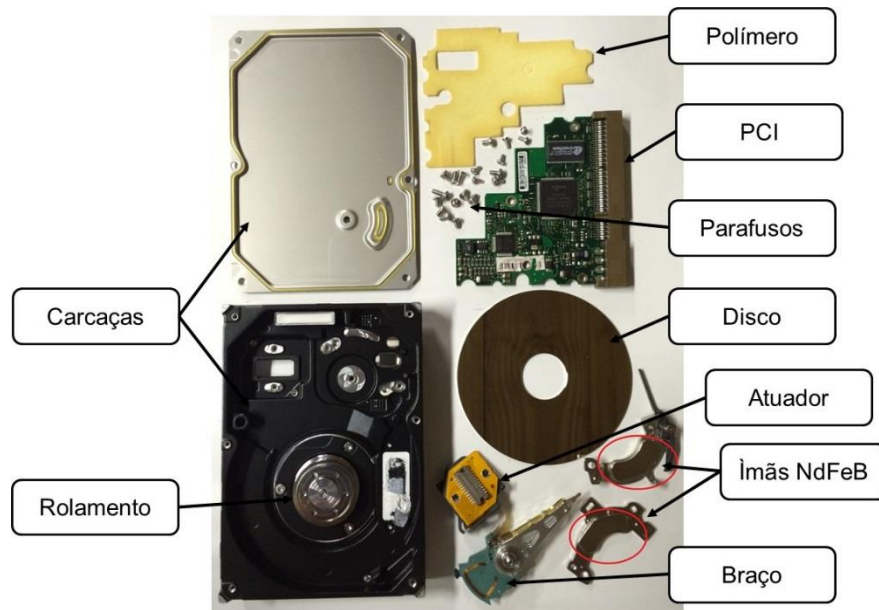
Alguns de seus princípios englobam a ideia do poluidor-pagador, da prevenção e precaução, do desenvolvimento sustentável, da responsabilidade compartilhada e principalmente a visão sistêmica na gestão de resíduos sólidos. Dessa forma, a PNRS introduz a necessidade de uma mudança na cadeia produtiva sobre os processos de geração e destino de resíduos sólidos, que inclui os REEE.

3.4 Hard Disk Drives (HDDs)

Em uma tradução livre do inglês, hard disk drives significa “dispositivos de discos rígidos”, os quais popularmente são chamados de HDs. Esta parte fundamental na composição de um dos eletroeletrônicos mais utilizados globalmente, o computador, tem a função de armazenar dados. É uma unidade fechada que os computadores utilizam como armazenamento de dados não voláteis (dados que não se perdem quando não há energia). Nos 30 anos que são utilizados em computadores, sofreram várias alterações. Apesar de existirem muitas marcas disponíveis, os componentes físicos básicos são os mesmos. A diferença está na qualidade e nos materiais que os componentes são feitos. A Figura 3 apresenta um HD desmontado.

Os subitens a seguir descreverão os componentes dos HDs.

Figura 3 - Hard Disk Drive desmontado



a. Discos

Um mesmo HD pode conter mais de um disco e os tamanhos variam de 34 mm a 130 mm de diâmetro. Geralmente são feitos de ligas de alumínio e magnésio, o que fornece tanto resistência mecânica quanto leveza, contudo há também discos feitos de um composto de cerâmica e vidro, o qual permite maior rigidez e a capacidade de serem mais finos que as convencionais ligas de alumínio e magnésio.

Independentemente do tipo de base, os discos são cobertos por uma camada fina de uma substância de fixação magnética, chamada de *meio*, onde a informação magnética é gravada. Existem dois tipos de meios:

- Meio de óxido – com ingrediente ativo sendo o óxido de ferro, contém outros vários componentes. A camada é depositada no disco por meio da imersão do disco no meio de óxido e então é polida. A espessura desta camada é em torno de $0,076 \mu\text{m}$. Atualmente, poucos HDs utilizam esta tecnologia;
- Meio de filme fino – proporciona uma camada mais fina, dura e mais perfeita que o óxido. A camada é depositada por meio do mecanismo da eletrodeposição à vácuo de fosfato de níquel e liga de cobalto, tendo a espessura final de $0,0254 \mu\text{m}$. Amplamente utilizada atualmente, caracteriza o caráter de espelho que o disco apresenta.

b. Braço de leitura/escrita

Geralmente há dois braços de leitura e escrita para cada disco (lado superior e inferior) presente no HD. Ambos movem-se sobre o disco a partir de um mesmo mecanismo, de forma uníssona. São desenvolvidos para flutuar sobre a superfície do disco, sem encostar, a uma distância de apenas 10 nm.

c. Atuador

Este mecanismo é responsável pelo movimento e posicionamento do braço de leitura e escrita sobre o disco. O desempenho, precisão, sensibilidade à temperatura e vibração diferem nas duas categorias de atuadores mais comuns:

- Motor de passo (*stepper motor*) – é um motor elétrico que se movimenta de posição em posição (passo) com retentores mecânicos, não permitindo o posicionamento entre dois passos;
- Bobina de voz (*voice coil*) – funciona puramente com a força eletromagnética de um ímã. A bobina eletromagnética fica na extremidade do braço de leitura/escrita e posicionada entre um par de ímãs de NdFeB estacionário, sem contato físico. A medida que a bobina é energizada, ela atrai ou repulsa o ímã, gerando o movimento. Este sistema é extremamente ágil, eficiente e silencioso.

Atualmente todos os HD utilizam o mecanismo da bobina de voz em função do elevado grau de precisão. Sendo assim, é nesta parte fundamental do HD que se encontram os ímãs permanentes de NdFeB.

d. Rolamento

Consiste de um sistema de rolamentos que permite aos discos girarem até 15.000 rpm, sem atrito. São muito simples, sem correias ou engrenagens, e não podem vibrar ou emitir sons.

e. Placa de circuito impresso

Contém a parte eletrônica que controla a rotação dos discos e o sistema do atuador. A maior parte das falhas dos HD acontece devido a problemas nas placas de circuito impresso, não na parte mecânica [25].

Atualmente, os HDs são os maiores usuários de ímãs de NdFeB em produtos eletroeletrônicos, com cerca de 674 milhões de unidades fabricadas até ano de 2009 [12]. Como o foco deste trabalho são os ímãs, o próximo capítulo será dedicado a este componente.

3.5 Ímãs de Neodímio-Ferro-Boro

3.5.1 Características

Descobertos no início dos anos 1980, os ímãs permanentes de neodímio-ferro-boro (NdFeB) fazem parte da terceira geração de ímãs permanentes. Da primeira geração fazem parte os ímãs de terras raras e cobalto na proporção atômica 1:5, tendo como exemplo mais comum SmCo_5 . Na segunda geração, os ímãs de terras raras e cobalto sofreram alterações nas propriedades e adquiriram a proporção atômica 2:17, tendo como exemplo $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Porém, devido à baixa disponibilidade tanto de samário quanto de cobalto na década de 1960 quando estes ímãs surgiram, os preços aumentaram.

Então, no início dos anos 1980, com o surgimento do ímã permanente de neodímio, um metal terra rara mais abundante que o samário, e ferro como metal de transição de fácil acesso, estes ímãs tornaram-se baratos e ainda suprimiram necessidades de melhores propriedades magnéticas. A principal mudança que caracterizou a terceira geração foi a estrutura cristalina, que passou de hexagonal e romboédrica para tetragonal [26].

Estes ímãs permanentes de NdFeB são compostos normalmente por uma fase primária, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (φ), uma fase rica em boro de fração volumétrica pequena, NdFe_4B_4 (η), e uma fase rica em neodímio na região de contorno de grão [27].

As propriedades magnéticas superiores que este ímã apresenta são os principais motivos de sua aplicabilidade abrangente. Apresentam magnetização de saturação elevada, aproximadamente 16 kG e produto magnético máximo entre 40-50 MGOe, maiores valores conhecidos entre ímãs. Entretanto, os ímãs de NdFeB apresentam temperatura de Curie em torno de 312 °C, a menor entre os ímãs permanentes, sendo assim pouco resistente a altas temperaturas [28]. Também é pouco resistente à corrosão, por isto é revestido com uma camada protetora de níquel.

A temperatura de Curie do ímã de NdFeB é 312°C. Nesta temperatura, o alinhamento paralelo dos momentos magnéticos é completamente distorcido pela energia térmica e o material perde completa e definitivamente seu magnetismo permanente, até que seja remagnetizado [29]. Portanto, um simples aquecimento em forno convencional de bancada é suficiente para eliminar o campo magnético.

Além de ferro, neodímio e boro, estes ímãs contêm outros elementos químicos em sua composição. O cobalto, em alguns casos, está presente como complemento do ferro, porém devido ao custo elevado, é mantido em baixas concentrações. Há também outros metais terras raras, como praseodímio e disprósio, cujas funções são a melhoria das propriedades magnéticas e o aumento da temperatura de Curie, respectivamente. A média das concentrações dos metais encontrados nos ímãs por diversos autores é apresentada na Tabela 5. Há uma variabilidade elevada na composição destes ímãs, em função do tamanho, ano de fabricação e empresa produtora.

Tabela 5 - Composição dos ímãs

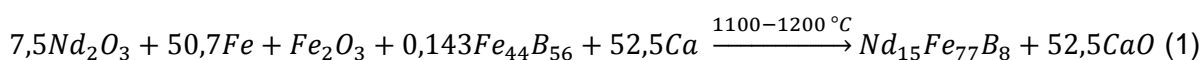
Elemento	Nd	Pr	Dy	Fe	B	Co
Média (%)	25,30	3,83	2,66	64,56	0,97	2,42
Desvio Padrão (%)	3,79	2,94	1,67	4,38	0,13	2,01

Fonte: [9] adaptado.

3.5.2 Processo de produção

Os ímãs de NdFeB são produzidos em duas etapas: a formação da liga magnética e o processo de transformação da liga em ímã [11].

A formação da liga é realizada de diversas formas de acordo com a tecnologia adotada pelo fabricante, mas se inicia, na maioria das vezes, a partir do óxido de neodímio (Nd₂O₃). A etapa de redução apresenta variações, como no uso do agente redutor, a conversão de óxido a fluoreto ou no uso de técnica de eletrólise com sais fundidos. A corredução é baseada na reação (1) a seguir.



Por fim, o material fundido é separado da escória e vazado em lingotes. O rendimento de cerca de 90% de neodímio é possível quando o cálcio é o agente

reductor e fluoreto de neodímio é o composto de partida intermediário. O rendimento reduz para cerca de 75% nos processos eletrolíticos por causa das perdas causadas pela purga do eletrólito para controlar a sua composição química. Tanto o rendimento quanto o controle de qualidade são importantes quando estas ligas primárias são processadas para fabricar o produto que é o ímã final.

Antes da liga NdFeB ser convertida em ímãs permanentes, é transformada metalúrgica ou fisicamente em uma forma adequada. As técnicas usualmente utilizadas são a consolidação e a sinterização.

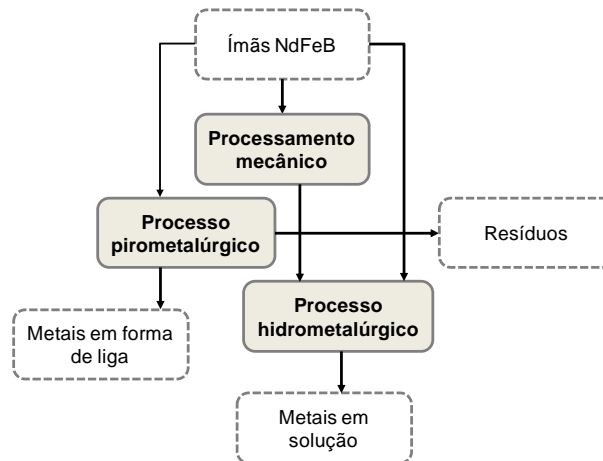
Na sinterização, técnica cujo volume de produção é quatro vezes maior que a consolidação, o lingote é triturado, moído e pulverizado a pó com um tamanho de partícula de $\sim 3 \mu\text{m}$. O pó é então alinhado num campo magnético de 800 kA/m e comprimido a $\sim 200 \text{ MPa}$, perpendicular à direção de alinhamento dos polos magnéticos. O compacto obtido é sinterizado em gás argônio a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h e arrefecido rapidamente. Em seguida é submetido a um recozimento de pós-sinterização a $625 \text{ }^\circ\text{C}$ sob argônio para elevar a força coerciva ao seu valor máximo.

No ímã “consolidado” (*bonded*), a liga pré-tratada por meio de *melt-spinning* normalmente é moída até adquirir características de pó fino e então é misturado com um epóxi dissolvido num solvente orgânico adequado. Enquanto a mistura pó-epóxi está ocorrendo, o solvente é retirado, resultando em um revestimento das partículas magnéticas. O pó encapsulado é seco e, em seguida, prensado e compactado na forma determinada. Após a compactação, as partes são aquecidas num forno para curar o epóxi [11].

3.6 Métodos de reprocessamento de ímãs de NdFeB

Assim como as outras sucatas eletrônicas, os ímãs também necessitam da combinação de processos físicos e químicos para uma completa e eficiente recuperação. Na Figura 4 está apresentado um fluxograma das possibilidades mais usuais de reprocessamento para estes ímãs. A seguir são apresentados alguns métodos utilizados.

Figura 4 - Processos de reciclagem de ímãs



Existe uma tecnologia criada pelo Grupo Hitachi onde os ímãs são removidos dos HDs através de separação mecânica. Pela vibração e impacto, as carcaças dos HDs soltam-se e os ímãs podem ser separados em até 30 minutos. Como o sistema consegue processar 100 HDs por batelada, torna-se mais eficiente que a desmontagem manual [30]. Porém, na maioria das vezes a separação ainda é realizada manualmente.

3.6.1 Decrepitação por hidrogênio

Esta tecnologia compreende a utilização de hidrogênio à temperatura e pressão ambiente para converter seletivamente a liga NdFeB em hidreto de neodímio, o qual expande até 5% do seu volume original. A expansão quebra o ímã e forma partículas finas e desmagnetizadas, as quais podem ser facilmente separadas da estrutura principal do HD. A camada de níquel que envolve o ímã pode ser removida com uma adaptação do sistema, utilizando 170 °C e 7 bar [30].

Após o processo com hidrogênio, as partes do HD são rotacionadas em um tambor poroso a fim de separar o hidreto de neodímio dos flocos de níquel. O pó contendo o neodímio pode ser reprocessado diretamente em novos ímãs sinterizados com propriedades magnéticas próximas ao ímã original [5].

3.6.2 Processos pirometalúrgicos

Através do emprego de altas temperaturas, e conseqüentemente quantidades significativas de energia, dá-se a recuperação dos materiais de interesse na pirometalurgia. Entre os processos pirometalúrgicos que recuperam metais terras raras de ímãs destacam-se o refinamento por *electroslag*, extração do metal líquido, fusão direta e extração por fase gasosa.

Eficiente para peças sem impurezas, o refinamento por *electroslag* não separa os elementos terras raras dos elementos de transição, apenas recria a liga, sendo aplicável para as perdas do próprio processo de produção dos ímãs. Nesta técnica os fragmentos de liga são fundidos tanto na forma de eletrodo consumível quanto em adição em banho de fusão. A adição do composto reativo de CaCl_2 e CaF_2 remove carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e outros elementos metálicos indesejados. Após o tempo estipulado de redução, o metal é transferido do cadinho para um molde arrefecido com água fria por derramamento, deixando as impurezas na parte superior do banho de fusão [5].

A extração do metal líquido consiste na dissolução seletiva da liga contendo terras raras em um líquido fundido de um metal de transição, ocorrendo uma distribuição em duas fases líquidas imiscíveis. Para remover neodímio utiliza-se magnésio líquido como agente de extração. A liga de NdFeB triturada é imergida em magnésio líquido a 800 °C, separando o ferro, insolúvel em magnésio nestas condições, do neodímio, que solubiliza até 65% em peso. Sendo assim, a liga neodímio-magnésio pode ser removida e destilada a vácuo para isolar o neodímio [5].

A técnica de fusão direta consiste simplesmente em fundir o material em um forno recriando novas ligas. Porém, devido à alta reatividade dos elementos terras raras com oxigênio formando a escória as perdas seriam elevadas. Além disto, o teor de carbono presente na liga caracteriza propriedades magnéticas inferiores. Alternativamente, é possível eliminar oxigênio e o carbono antes da fusão através de processos de aquecimento em atmosferas controladas seguida de uma redução dos óxidos de terras raras por cálcio [5], [31].

Na extração por fase gasosa os ETR e os demais metais transformam-se em cloretos voláteis que são separados através da diferença de volatilidade. Porém, é um processo que requer altas temperaturas e tempos de reação longos. Em função dos cloretos de terras raras terem volatilidade muito próxima entre si, utilizou-se como

intermediário o cloreto de alumínio, que aumenta a pressão de vapor. Na presença de 1 atm de Al_2Cl_6 (g), a volatilidade do NdCl_3 a 600 K aumenta em um fator de 10^{13} . No reator tubular, em função do gradiente de temperatura, os cloretos são depositados em diferentes locais. Os cloretos de terras raras depositam-se na zona de temperaturas elevadas (800-900 °C) enquanto os cloretos de Ni e Co nas zonas de temperaturas mais baixas (500-700 °C). Os cloretos dos demais elementos como Fe, Cu, Zr e Al condensam na saída do reator (abaixo de 350 °C) [32], [33]. O neodímio também pode ser seletivamente extraído do ímã de NdFeB através da cloração por cloreto de amônio a NdCl_3 , o qual pode ser removido por imersão em água [34].

3.6.3 Processos hidrometalúrgicos

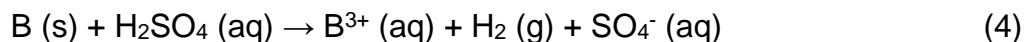
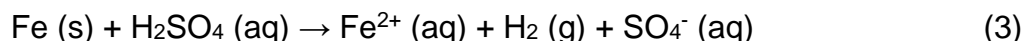
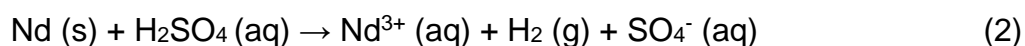
A hidrometalurgia consiste em dissolver a liga metálica em ácidos minerais fortes ou bases fortes para a posterior recuperação ou concentração através de diferentes técnicas. Apesar de gerar efluentes, o processo hidrometalúrgico é o mais utilizado, pois operacionalmente é simples, comparado com o processo pirometalúrgico, e evita emissões atmosféricas [35].

a) *Lixiviação*

As técnicas hidrometalúrgicas atualmente desenvolvidas iniciam-se com a dissolução do ímã de NdFeB utilizando HNO_3 [35], H_2SO_4 [35]–[38], HCl [35], [37], [39] ou NaOH [35] seguida de posterior recuperação dos elementos terras raras através de diferentes formas: separação por precipitação seletiva com ácido oxálico [40] ou sais de amônio e sódio [35], [36], [38], extração por solventes [41] e líquidos iônicos [42].

O ímã de NdFeB dissolve-se facilmente nos três ácidos minerais. A escolha do ácido é principalmente dependente do processo de separação subsequente: H_2SO_4 para a precipitação seletiva e HCl para extração com solvente. Ácido nítrico, HNO_3 , é evitado uma vez que produz águas residuais com nitratos [43].

A lixiviação com o ácido sulfúrico acontece segundo as reações abaixo apresentadas. Tanto o ferro, quando neodímio e boro dissolvem-se rapidamente nas formas de Fe(II), Nd(III) e B(III), respectivamente.



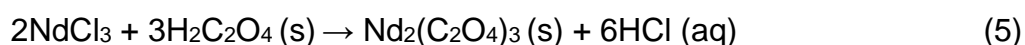
Aproximadamente 2M de concentração são necessários para atingir mais de 95% de eficiência de lixiviação de Nd tanto para o ácido sulfúrico quanto para o ácido clorídrico [35], [36]. O pH final desta solução precisa manter-se baixo a fim de evitar a formação de precipitado Fe(OH)_3 .

Finalmente, para a separação do neodímio dos demais elementos, tais como o ferro, misturados em solução, a etapa seguinte difere nas técnicas de aplicação. São elas:

b) Precipitação Seletiva

A precipitação seletiva ocorre na adição de uma solução básica, como hidróxido de sódio, hidróxido de potássio ou hidróxido de amônio, até o pH atingir valor próximo a 1,5. Normalmente esta técnica está associada a lixiviação com ácido sulfúrico, gerando um duplo sal sulfatado de fórmulas químicas genéricas $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{M}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{MNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ou NH_4) como precipitado, onde n varia em função do elemento “M” adotado, podendo adquirir valores de 0 ou 1 para o sódio e 4 para amônio. O ferro permanece em solução desde que o pH não atinja valor superior a 2. O duplo sal pode ser convertido a trifluoreto de neodímio, NdF_3 , por um processo de lixiviação com ácido fluorídrico e posteriormente filtrado, ou a óxido de neodímio, Nd_2O_3 , por meio de lixiviação com ácido oxálico. Os outros elementos terras raras também podem ser recuperados como duplo sal e posteriormente convertidos a fluoretos [5], [44].

Outra forma de precipitação seletiva ocorre com a formação do oxalato de terras raras pelo uso do ácido oxálico e ácido clorídrico, segundo a reação a seguir.



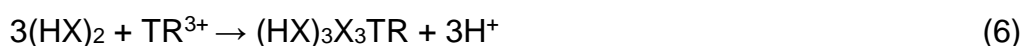
O ácido oxálico forma complexos de terras raras fortes insolúveis em água e a solução ácida gerada na precipitação pode ser reutilizada na lixiviação. A posterior calcinação do precipitado o transforma em óxidos de terras raras [40].

c) *Extração por solventes*

Na hidrometalurgia, a extração por solventes pode ser utilizada para a recuperação de uma grande quantidade de metais em diferentes fases dos seus ciclos de vida: minérios, sucata, rejeitos lixiviados e soluções aquosas diluídas. Apresenta-se como uma das mais utilizadas técnicas de separação em função da simplicidade de equipamentos, velocidade e aplicabilidade abrangente [45].

No procedimento, os íons metálicos são extraídos de uma fase aquosa para uma fase orgânica por meio de reações químicas reversíveis, formando complexos neutros orgânicos solúveis. A fase extratora tem normalmente solubilidade baixa na fase aquosa, mas interage com os íons metálicos obtendo uma alta solubilidade em complexos orgânicos. Assim, a extração é descrita por uma reação química heterogênea em ambos os lados da interface aquoso-orgânica [45].

Na separação de metais terras raras, a extração por solventes é preferida em função da natureza contínua do processo e do desenvolvimento de fases extradoras constituídas de ácidos fosfóricos eficientes. Dentre os quatro métodos de extração por solventes, troca aniônica e catiônica, solvatação e quelação, geralmente utiliza-se para os metais terras raras a troca catiônica baseada em ácido fosfórico, conforme a reação abaixo onde TR representa os elementos terras raras [46].



Alguns estudos que utilizaram extração por solventes, tais como éster mono-2-etil-hexilílico do ácido 2-etil-hexil fosfônico (PC-88A) em meio contendo ácido clorídrico, e ácido di(2-etil-hexil)fosfórico (DEHPA) em meio contendo também ácido clorídrico apresentaram altas eficiências na extração dos ETR, todavia necessitam de mais de um estágio de extração [41].

A definição de qual fase extratora e quais condições de solução aquosa utilizar na extração por solventes é influenciada tanto por custos quanto por requisitos

técnicos, como a seletividade. Comercialmente, DEHPA (ácido di(2-etil-hexil)fosfórico), Versatic 10 (ácido neodecanóico), TBP (tributilfosfato), e Aliquat 336 (cloreto de tricapril metil amônio) são utilizados para separar os ETR [47].

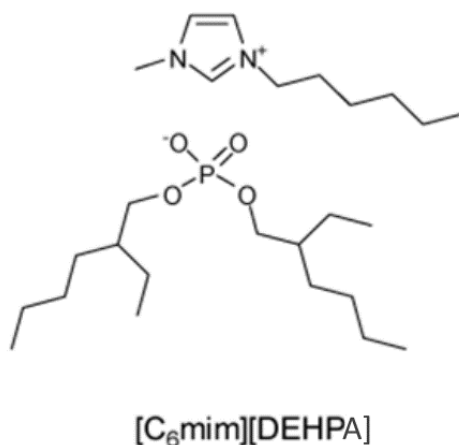
d) Líquidos iônicos

Surgiram como alternativa para as extrações líquido-líquido com solventes convencionais devido à baixa pressão de vapor e condutividade elétrica intrínseca que possuem. Sendo assim, resultam em sistemas mais seguros, pois evitam a volatilidade dos componentes [5]. São definidos como sais orgânicos constituídos inteiramente por íons com altas seletividades e eficiências para extração com solventes [42].

O líquido iônico é formado por uma solução de um ácido orgânico, normalmente o ácido di(2-etil-hexil)fosfórico [DEHPA], e um sal orgânico, por exemplo o cloreto de 1-hexil-3-metilimidazólio [C6mim], conforme Figura 5. A reação torna as entidades carregadas ionicamente e livres para interagir com os elementos terras raras. Em função da alta quantidade de combinações que podem ser formadas, pouco se sabe sobre a toxicidade e efeitos ambientais que cada um destes líquidos causa [45].

Altas eficiências de extração foram reportadas com o uso de vários líquidos iônicos em diferentes meios ácidos na recuperação de Nd(III) e outros terras raras trivalentes [42], [48].

Figura 5 - Líquido iônico dialquilfosfato



Fonte: [43]

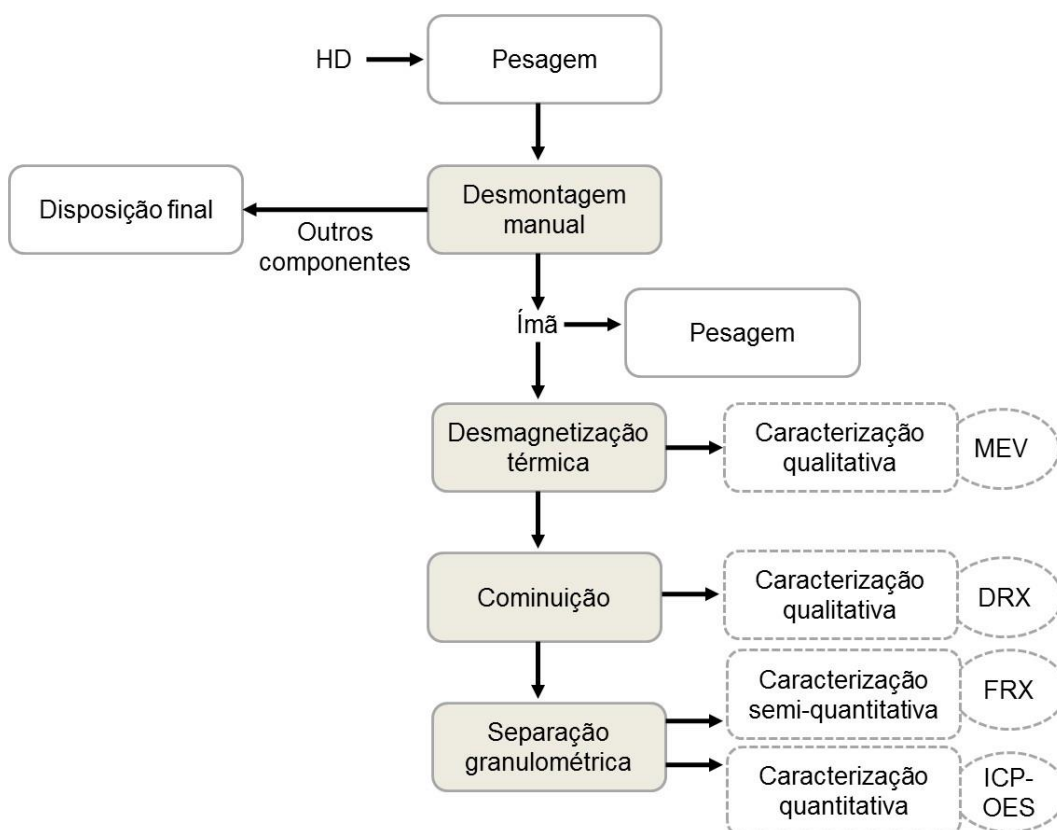
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental adotado neste trabalho consta de duas etapas distintas: a caracterização dos ímãs e o processo hidrometalúrgico, dividido em lixiviação e precipitação seletiva a fim de recuperar o metal neodímio.

4.1 Caracterização

Na Figura 6 estão representadas as etapas do processo de caracterização. Os HDs e seus ímãs em fim de vida útil utilizados nos experimentos foram coletados a partir de empresas do setor de informática bem como de consumidores particulares, em função de sua obsolescência ou defeito apresentado.

Figura 6 - Fluxograma da caracterização dos ímãs



4.1.1 Pesagem e desmontagem manual

No total foram analisados 37 HDs e 54 pares de ímãs de diferentes marcas, anos e tamanhos, entre originários de computadores desktops e laptops. Todos os

HD foram pesados e desmontados manualmente através de ferramentas adequadas. Os ímãs foram isolados da estrutura que os mantém acoplados ao HD e também foram pesados. Os demais componentes do HD foram descartados corretamente.

4.1.2 Desmagnetização térmica

A desmagnetização de cada ímã através de aquecimento até a temperatura de Curie, em torno de 320 °C, foi realizado em forno elétrico de laboratório da marca Sanchis por 260 minutos a uma taxa de 70 °C/h. Os ímãs foram avaliados novamente quanto à massa, com pesagens antes e depois deste procedimento.

4.1.3 Cominuição e separação granulométrica

A cominuição em moinho de facas da marca Retsch, modelo SM 300, foi realizada considerando 1500 rotações por minuto com malha de 60 mesh em um tempo de 5 minutos por batelada. Inicialmente os ímãs de laptop e desktop foram cominuídos separadamente. Posteriormente, foram cominuídos em conjunto.

O material moído apresentou diferentes granulometrias, em função do uso da malha e das características do material, por isto realizou-se a classificação granulométrica. Para isto utilizou-se peneiras vibratórias de aço inox da marca Bertel, de 60 e 35 mesh, com 500 vibrações por minuto durante três minutos, obtendo-se três frações.

4.1.4 Análise qualitativa

As análises qualitativas foram realizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX).

Por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de bancada da marca Phenom e modelo Pro-X foram verificadas as microestruturas da liga de NdFeB. Para isto considerou-se aleatoriamente um pedaço de um ímã de desktop e um de laptop desmagnetizados sem a necessidade de tratamento prévio das amostras.

A fim de identificar as fases cristalinas presentes nas amostras foi utilizado um difratômetro de raios-X (DRX) da marca Siemens, modelo D500, com posterior análise realizada no *software* Crystallographica Search-Match, Version 3.0.1.1 (Oxford Cryosystems). Para caracterizar a liga de NdFeB que compõe o ímã, duas amostras cominuídas e de granulometria inferior a 0,25 mm, uma de desktop e outra de laptop, foram analisadas. As amostras tiveram suas fases cristalinas identificadas registradas no intervalo de $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$. Para caracterizar o precipitado formado após o procedimento hidrometalúrgico foi conduzida a análise em três amostras aleatórias, uma de cada fração granulométrica. O material formado teve suas fases cristalinas identificadas registradas no intervalo de $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$, em função da representatividade dos picos apresentados.

4.1.5 Análise semi-quantitativa

A análise semi-quantitativa do ímã foi realizada por meio de equipamento de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) de comprimento de onda dispersivo, de bancada, da marca e modelo Shimadzu XRF 1800. A amostra utilizada, que possuía granulometria inferior a 0,25 mm, foi prensada na forma de pastilha com auxílio de aglutinante ácido bórico (H_3BO_3).

As análises semi-quantitativas do revestimento do ímã e da amostra precipitada após a etapa hidrometalúrgica foram analisadas por meio de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) com a utilização de equipamento portátil de marca Niton e modelo XL3t. Não foi necessário o preparo prévio das amostras devido às configurações do equipamento.

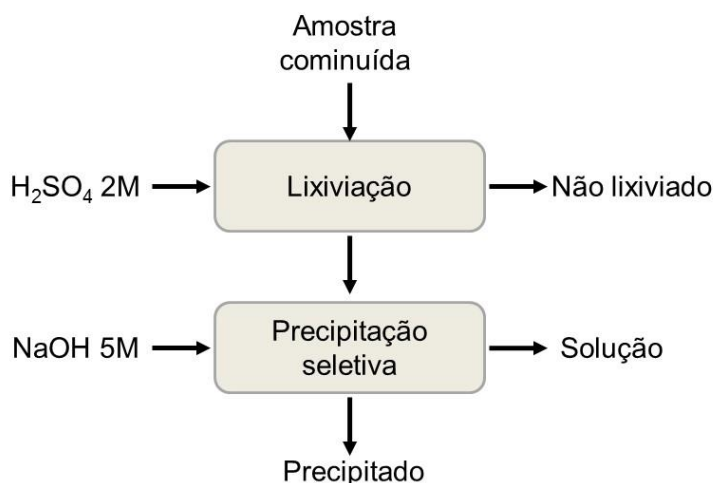
4.1.6 Análise quantitativa

A análise química quantitativa foi realizada por meio de um equipamento de espectroscopia de emissão óptica com plasma (ICP-OES) de marca Agilent e modelo 710 Axial. Para a análise as amostras foram digeridas em água régia na razão sólido/líquido de 1:20, durante 60 minutos e em temperatura ambiente.

4.2 Processamento Hidrometalúrgico

Na Figura 7 está apresentado o processamento hidrometalúrgico que consistiu em etapas sucessivas de lixiviação e precipitação seletiva.

Figura 7 - Fluxograma do processamento hidrometalúrgico



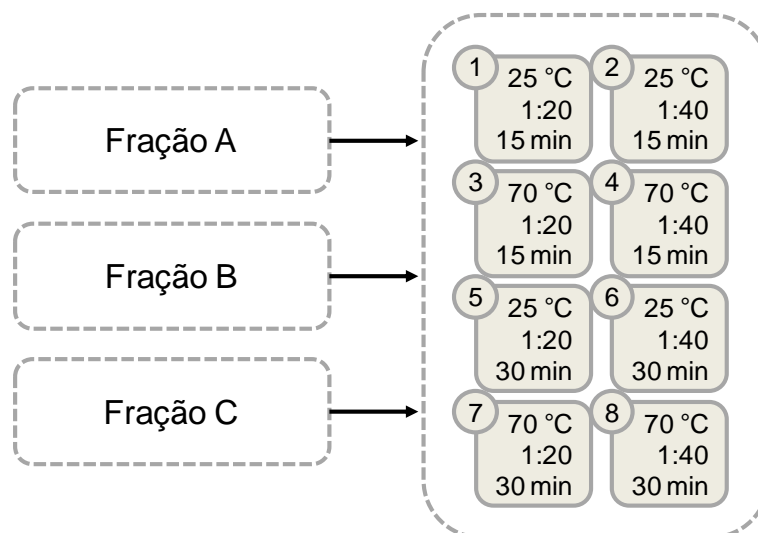
4.2.1 Lixiviação

Cada uma das três frações granulométricas, A, B e C, foram submetidas às mesmas lixiviações, que ocorreram em um reator de copo Béquer de 100 mL de volume e sob agitação constante por meio de uma hélice de vidro movida por motor elétrico. O agente lixiviante adotado foi o ácido sulfúrico na concentração de 2M. Os outros parâmetros que influenciaram os experimentos apresentaram variações em dois níveis, um máximo e um mínimo, conforme os dados a seguir.

- Temperatura: 25 e 70 °C, através de chapa aquecedora;
- Razão sólido/líquido: 1/20 e 1/40;
- Tempo: 15 e 30 minutos.

Desta forma, a matriz de experimentos gerada é apresentada na Figura 8. No total foram realizados 24 experimentos. Esta matriz segue a metodologia do planejamento fatorial em dois níveis, o qual é útil para avaliar se um efeito tem ou não influência sobre a resposta final que se deseja, porém sem descrever rigorosamente esta influência [49].

Figura 8 - Matriz de planejamento de experimentos



O cálculo do valor dos efeitos principais e de interação é realizado por meio de cálculo matricial. Na matriz de planejamento, os valores são substituídos pelos sinais algébricos que identificam o nível como superior ou inferior. Assim, 25 °C, 1/20 e 15 minutos serão substituídos pelo sinal menos e 70 °C, 1/40 e 30 minutos pelo sinal mais. Na Tabela 6 estão apresentados os coeficientes de contraste dos experimentos para as três frações, onde R, T e t são os efeitos principais, representando razão sólido/líquido, temperatura e tempo, respectivamente, R×T, R×t, T×t e R×T×t são os efeitos de interação e \bar{y} a média da resposta final, que é o resultado.

Tabela 6 - Coeficientes de contraste

Experimento	R	T	t	R×T	R×t	T×t	R×T×t	\bar{y}
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	\bar{y}_1
2	1	-1	-1	-1	-1	1	1	\bar{y}_2
3	-1	1	-1	-1	1	-1	1	\bar{y}_3
4	1	1	-1	1	-1	-1	-1	\bar{y}_4
5	-1	-1	1	1	-1	-1	1	\bar{y}_5
6	1	-1	1	-1	1	-1	-1	\bar{y}_6
7	-1	1	1	-1	-1	1	-1	\bar{y}_7
8	1	1	1	1	1	1	1	\bar{y}_8

A Tabela 6 contém todos os sinais necessários para o cálculo dos efeitos. No caso geral de um planejamento de dois níveis com k fatores, onde se deve realizar um total de 2^k ensaios, o divisor será 2^{k-1} para os efeitos e, é claro, 2^k para a média, sendo assim, o divisor é 8 para a média e 4 para cada um dos efeitos [49]. Ao

transformar a tabela de coeficientes de contraste em uma matriz X com elementos +1 ou -1, pode-se calcular todos os efeitos, fazendo o produto $X'y$, onde y é o vetor coluna contendo os resultados médios dos experimentos. Obtém-se assim, por exemplo, para o efeito razão sólido/líquido

$$R = \frac{1}{4} \times [-1 \quad 1 \quad -1 \quad 1 \quad -1 \quad 1 \quad -1 \quad 1] \times \begin{bmatrix} \bar{y}_1 \\ \bar{y}_2 \\ \bar{y}_3 \\ \bar{y}_4 \\ \bar{y}_5 \\ \bar{y}_6 \\ \bar{y}_7 \\ \bar{y}_8 \end{bmatrix}.$$

Da mesma forma os cálculos para os outros efeitos principais e de interação foram realizados.

A eficiência da lixiviação foi calculada conforme a equação abaixo.

$$E(\%) = 100 \times \frac{c_{lix}}{c_i}$$

Onde c_{lix} é a concentração do elemento i analisada após a lixiviação e c_i é a concentração elemento i na amostra inicial de ímã, ambas verificada por ICP-OES.

4.2.2 Precipitação Seletiva

Após a obtenção da solução lixiviada, com hidróxido de sódio (NaOH) 5M foram realizadas as precipitações seletivas em todos os 24 experimentos a fim de verificar a precipitação o duplo sal $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

A adição do NaOH foi feita gradualmente até a obtenção de pH com valores próximos a 1,5, verificados por meio do phmetro de bancada PHS-3B, da marca Phtek, sendo para isto gastos em média aproximadamente 34 mL de solução. O precipitado formado foi filtrado por gravidade por meio de papel filtro e seco em estufa a 90 °C por 1h.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização

5.1.1 Relações mássicas

Investigou-se a relação mássica entre os 37 HDs e os ímãs que cada um contém. Na Tabela 7 estão apresentados os resultados obtidos dos HDs e dos ímãs coletados.

Tabela 7 - Massa de ímãs e HDs de computadores

		Laptop (g)	Desktop (g)
HD	Máxima	133,9	549,1
	Mínima	94,2	370,0
	Média	107,0	481,6
	Desvio Padrão	15,1	60,0
Ímã	Máxima	4,76	16,32
	Mínima	2,49	3,13
	Média	3,04	7,91
	Desvio Padrão	0,68	5,03

A primeira informação que se destaca nestes dados é a diferença entre as massas médias dos HDs de desktop e laptop. Em torno de quatro vezes e meia, em média, a massa dos HDs de desktops excede os HDs de laptops. Todos as partes que compõe um HD de desktop possuem dimensões maiores, porém a capacidade de armazenamento, medida em gigabites, não é necessariamente maior. A tecnologia envolvendo o design e os materiais dos HDs evoluiu significativamente em um curto período de tempo, tornando os HDs de laptops compactos e com desempenho igual ou superior aos HDs de desktops.

O desvio padrão superior que os HDs de desktop apresentam representa a variabilidade nas características das amostras entre si. O ano de fabricação, a quantidade de discos e braços de leitura e as marcas foram os fatores que se destacaram para esta heterogeneidade.

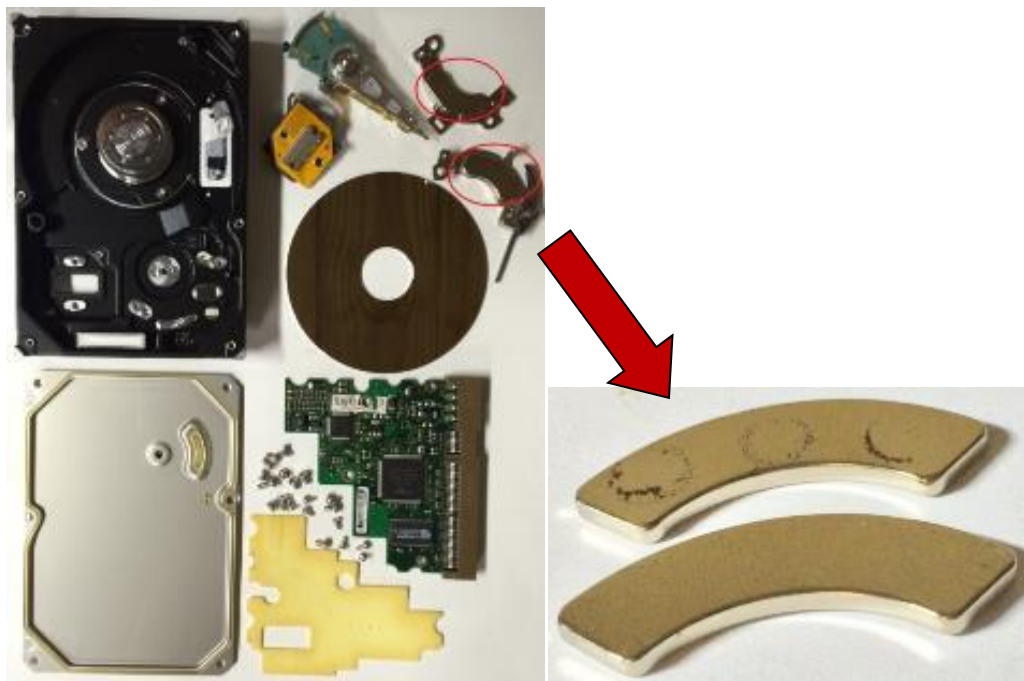
Ao analisar os valores para os ímãs, percebeu-se o mesmo padrão apresentado para os HDs. O ímã de desktop apresentou massa média de 7,91 g, sendo superior às 3,04 g de média do ímã de laptop, principalmente devido à força

motriz requerida para movimentar um braço de leitura maior sobre um disco também maior. Da mesma forma, o desvio padrão da massa dos ímãs foi superior para os desktops. Quanto ao tamanho dos ímãs, apresentaram redução pouco significativa na espessura e comprimento, comparando-se amostras de laptop e desktop, mantendo apenas o formato de “rim”.

A porcentagem da massa dos ímãs de desktops e laptops em relação aos seus HDs corresponde a 1,64% e 2,84%, respectivamente. Este resultado mostra que nos laptops os ímãs estão mais concentrados, o que é favorável quando se considera a sua reciclagem, pois exige reduzida quantidade de energia e gera menor quantidade de resíduos não aproveitados.

Na Figura 9 é apresentado um HD de desktop desmontado e o seu par de ímãs de NdFeB em destaque.

Figura 9 - HD de computador desmontado com os ímãs em destaque



5.1.2 Desmagnetização térmica

Os ímãs foram completamente desmagnetizados após o processo de aquecimento em forno elétrico, comprovando que a temperatura de Curie do ímã de

neodímio-ferro-boro é em torno de 312 °C. Nesta temperatura, o alinhamento paralelo dos momentos magnéticos é completamente distorcido pela energia térmica e o material perde completa e definitivamente seu magnetismo permanente, até que seja remagnetizado [29].

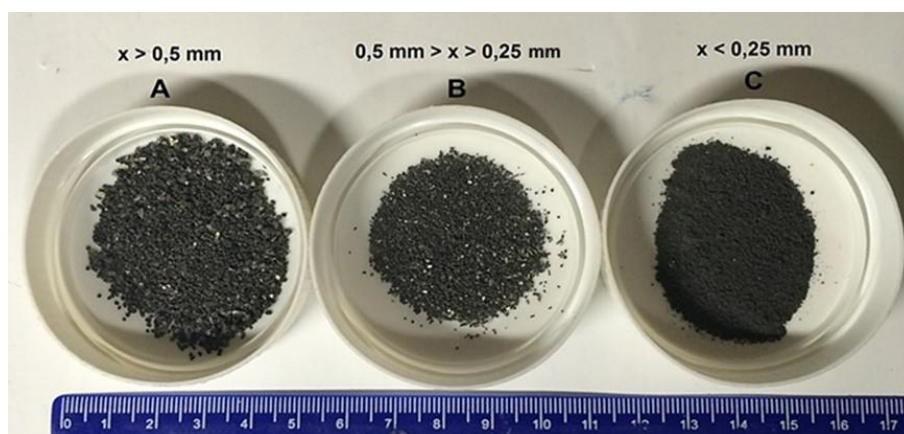
Houve uma perda de massa dos ímãs neste procedimento, porém não foi significativa, apresentando valores aproximados de 2,33% para desktops e 1,45% para laptops. Esta perda está associada principalmente à pulverização de componentes superficiais oxidados, em especial a fase rica em neodímio, que possui um potencial padrão de oxidação elevado, de -2,2 a -2,5V [50].

5.1.3 Cominuição e separação granulométrica

Percebeu-se uma granulometria heterogênea, apresentando distinção visual entre a camada de níquel que reveste o ímã, pontos claros, e o ímã em si, escuro. Foram cominuídas 98,16 g de ímã, entre laptop e desktop, onde as perdas no moinho chegaram a 21,6%. Observou-se que o ímã apresenta caráter quebradiço, o qual desprende partículas de granulometria fina que aderiu às paredes do moinho em função da força eletrostática, dificultando a remoção.

A separação granulométrica foi estabelecida em três frações: superior a 35 mesh (0,50 mm), entre 35 e 60 mesh e inferior a 60 mesh (0,25 mm), denominadas A, B e C respectivamente. Na Figura 10 está representada a amostra após a separação granulométrica, sendo “x” o tamanho da partícula.

Figura 10 - Separação granulométrica em três frações A, B e C

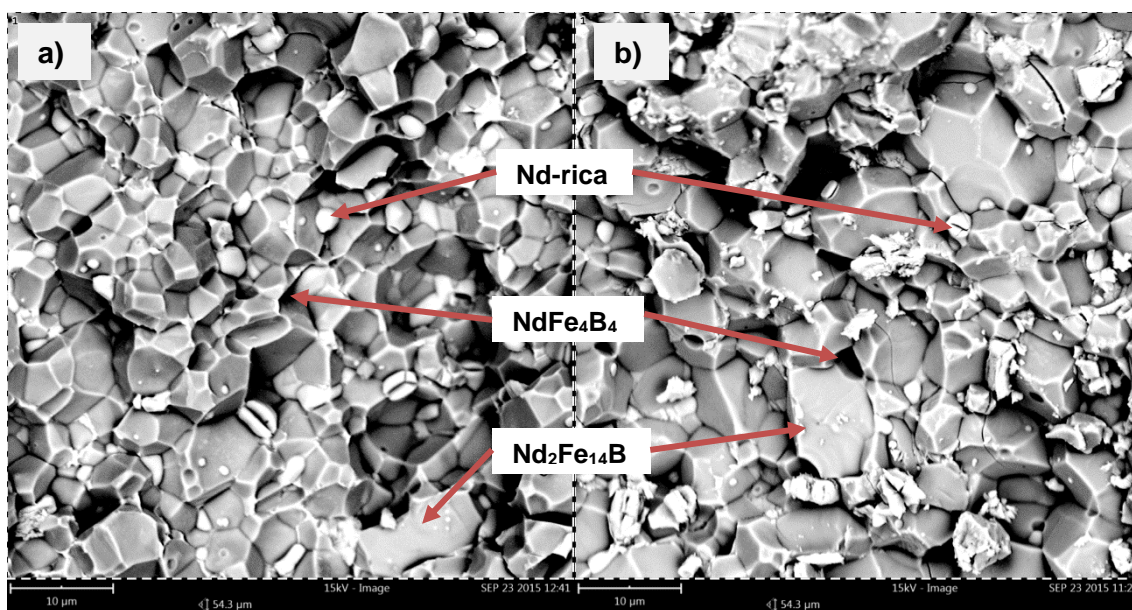


5.1.4 Análise qualitativa

a) Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 11 está apresentada a microestrutura de duas amostras aleatórias de ímãs realizadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV). O aumento empregado foi de 5000 vezes. É possível perceber uma microestrutura típica da liga neodímio-ferro-boro sinterizado com a fase ferromagnética $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ocorrendo em grãos uniaxiais bem definidos em tamanhos de $10\ \mu\text{m}$ aproximadamente para ambas as amostras. A fase intergranular paramagnética rica em neodímio separa os grãos ferromagnéticos e a fase NdFe_4B_4 , rica em boro, é caracterizada pelos pontos escuros, conforme [51].

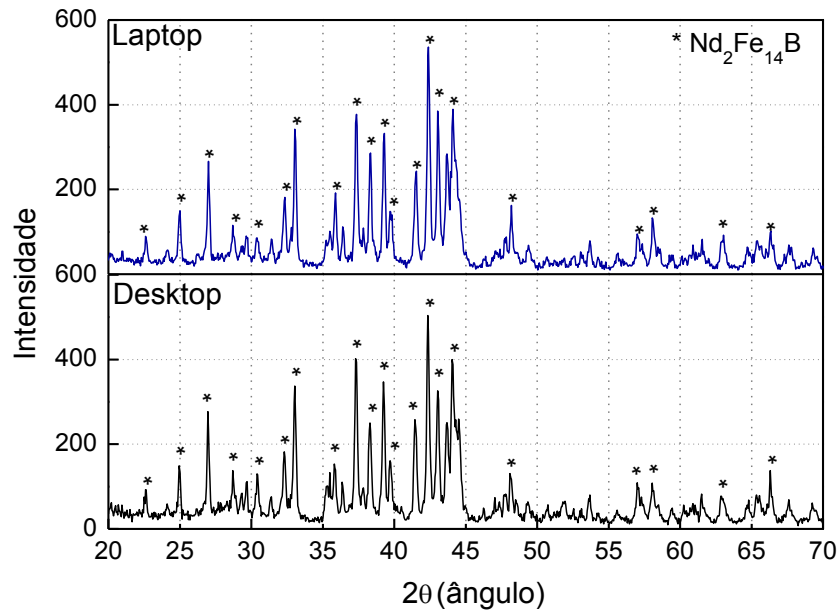
Figura 11 - Microestrutura de ímãs de a) laptop e b) desktop



b) Difração de Raios-X (DRX)

O espectro das amostras de ímãs de laptop e desktop apresentaram picos para a fase tetragonal $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ de acordo com a Figura 12, o que corrobora a afirmação de que os ímãs são formados por esta liga. Ambas as amostras apresentaram 90% dos picos de acordo com a fase padrão. Os outros picos estão relacionados a impurezas e ruído.

Figura 12 - Espectro dos ímãs por meio de DRX



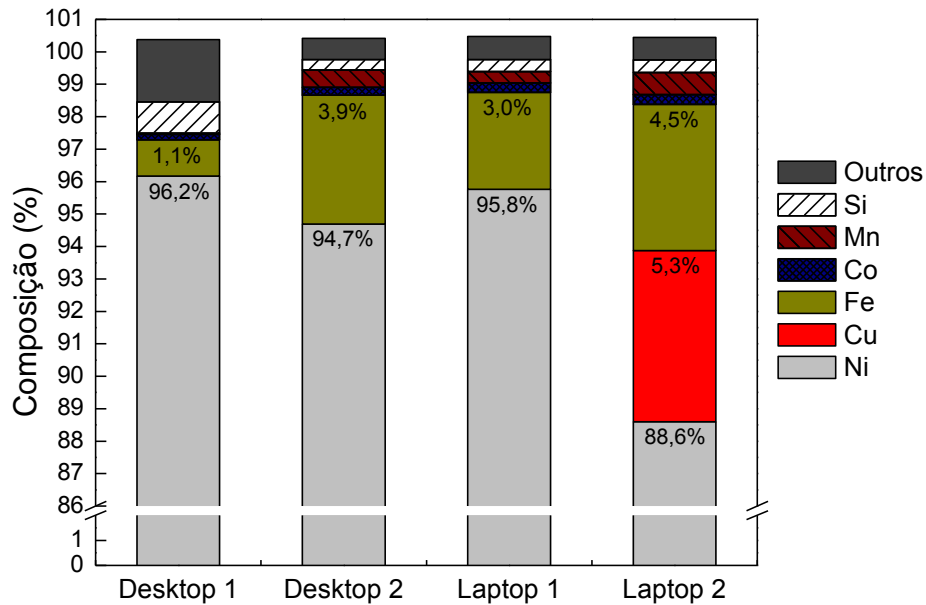
5.1.5 Análise semi-quantitativa

a) Revestimento dos ímãs

A camada que envolve o ímã, foi analisada através do equipamento de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) portátil em quatro amostras aleatórias, duas de desktop e duas de laptop, e o resultado é mostrado na Figura 13.

O níquel é o metal majoritário em todas as amostras, apresentando concentrações acima de 85%. Há também ferro, silício, cobalto, manganês, entre outros. Apenas uma amostra, proveniente de um laptop, apresentou cobre na composição, a qual é justificável pois há relatos de revestimentos compostos tanto por Ni quanto por uma liga de Ni-Cu [5]. Esta cobertura é importante, pois evita a corrosão já que a liga magnética NdFeB apresenta baixa resistência em alguns ambientes em função das diferentes fases na microestrutura. Esta corrosão causa degradação superficial, queda no rendimento das propriedades magnéticas e algumas vezes a pulverização do material [50].

Figura 13 - Composição do revestimento do ímã

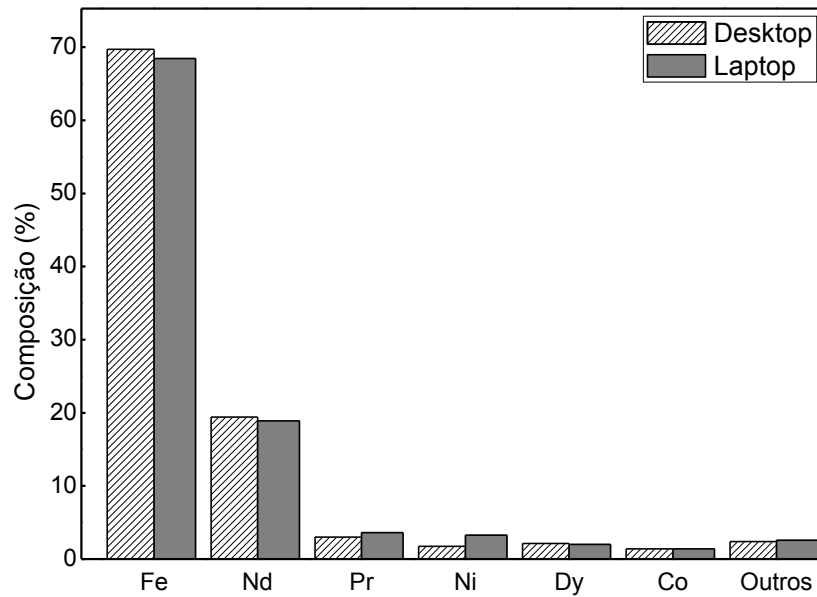


b) Ímãs

Na Figura 14 está apresentada a composição da fração C (inferior a 60 mesh) dos ímãs dividida entre desktops e laptops obtida por meio de espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX) de comprimento de onda dispersivo. Os dois ímãs, provenientes de desktops e laptops, conforme se observa, apresentam composição bastante similar. Neodímio está presente em quantidades iguais a 19,4% e 18,9% em massa para desktops e laptops, respectivamente. Majoritariamente, ferro compõe a liga com 69,7% e 68,4% em massa para desktop e laptops, respectivamente. Traços de outros metais também são percebidos, alumínio, silício e cobre. O praseodímio é incorporado nesta liga substituindo neodímio, por apresentar propriedades magnéticas semelhantes, apesar do custo elevado. O boro não aparece em nenhuma análise, pois é um elemento químico de baixa energia de transição eletrônica, tornando-o não detectável no FRX.

Portanto, confirma-se que estes ímãs permanentes de NdFeB apresentam quantidade de neodímio acima daquela encontrada nos minérios, em média 13,3% em massa. Sendo assim, ímãs tornam-se fonte viável de neodímio quando se considera a reciclagem deste resíduo.

Figura 14 - Composição dos ímãs de desktops e laptops



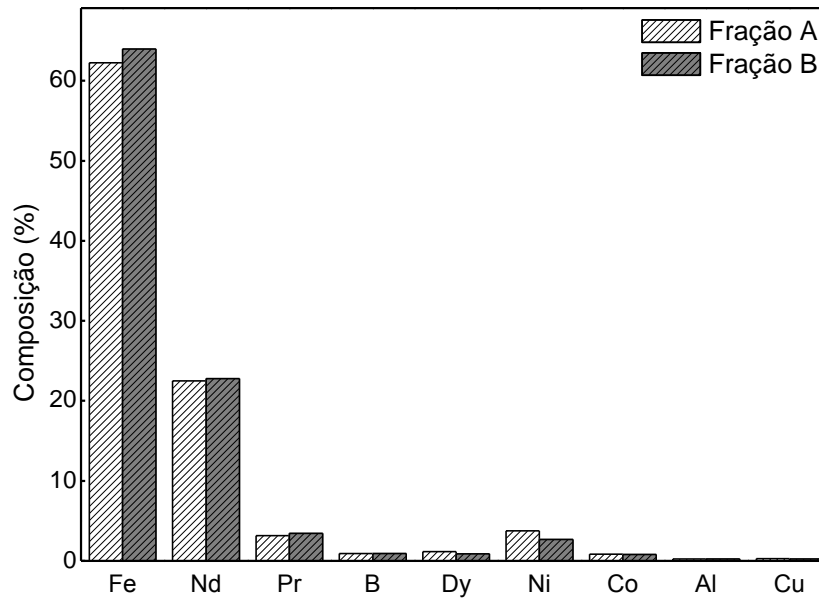
A diferença mínima na composição para todos os elementos verificados na análise entre ímãs de desktop e laptop também indica que o processo de recuperação de neodímio a partir destes ímãs não necessita duas correntes de alimentação distintas. Portanto, a homogeneização das amostras de ambas as fontes previamente à hidrometalurgia ou outro processo adotado não interfere nos resultados. E assim sendo, a etapa seguinte considerada neste estudo conterà os ímãs misturados.

5.1.6 Análise quantitativa

Os resultados da análise quantitativa dos ímãs para as frações A e B por meio de ICP-OES são apresentados na Figura 15.

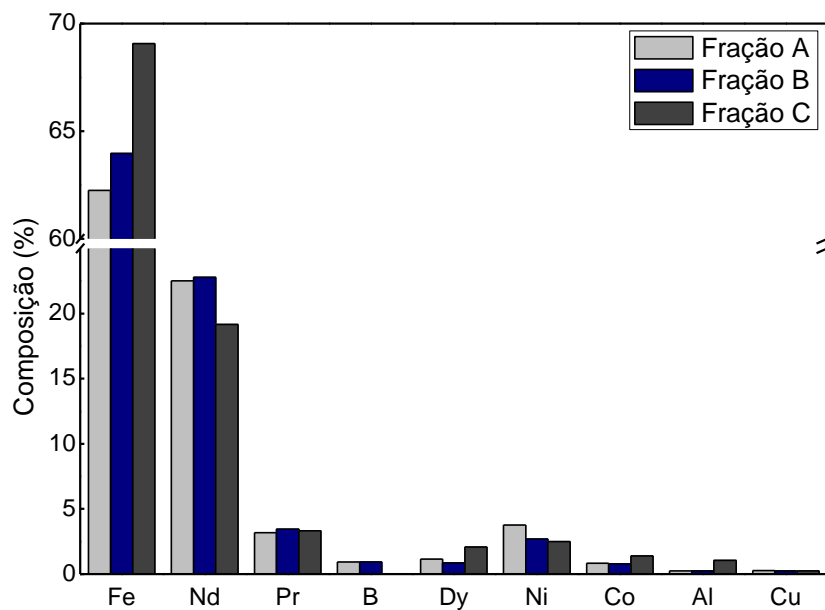
Em função da análise semi-quantitativa realizada por meio de espectroscopia de fluorescência de raios-x (FRX) anteriormente apresentada mostrar composição bastante similar para os ímãs de desktops e de laptops, as frações A e B, de granulometria maior e intermediária, respectivamente, foram constituídas pela mistura de ambas as fontes de ímãs.

Figura 15 - Composição das frações A e B



Sendo assim, verificou-se que neste caso também a diferença de composição não é significativa entre as frações, porém, os valores da quantidade de neodímio foram ligeiramente superiores comparando-se com a fração C, atingindo 22,5% e 22,8% em massa. Na Figura 16 está apresentado a composições das três frações analisadas.

Figura 16 - Composição das frações A, B e C

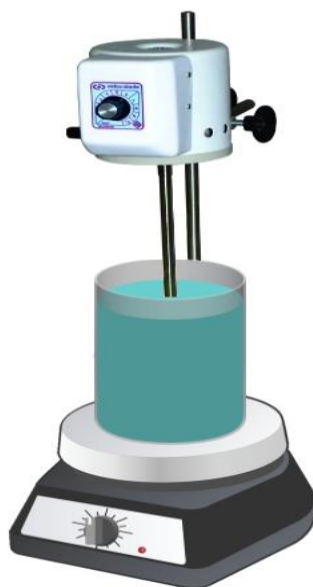


5.2 Processamento hidrometalúrgico

5.2.1 Lixiviação

O ácido sulfúrico 2M foi adotado em decorrência de estudos prévios, os quais atingiram eficiências de lixiviação de neodímio acima de 90% [5], [35]–[37]. A agitação magnética tradicionalmente utilizada em lixiviações foi substituída pela agitação mecânica por meio de hélice de vidro movida por motor elétrico em decorrência da atração magnética das partículas ferrosas, a qual inibia a lixiviação. Os outros parâmetros envolvidos foram avaliados: temperatura, razão sólido/líquido, tempo e as diferentes frações granulométricas. O copo Béquer, o motor elétrico com a hélice de vidro e a chapa aquecedora estão representados na Figura 17.

Figura 17 - Equipamento dos experimentos



a) *Material não lixiviado*

Observou-se que após o término de todas as lixiviações houve uma quantidade de material não lixiviado. Este material foi pesado e analisado. Na Figura 18 estão os resultados para cada combinação de parâmetros em função da quantidade de material não lixiviado, em porcentagem.

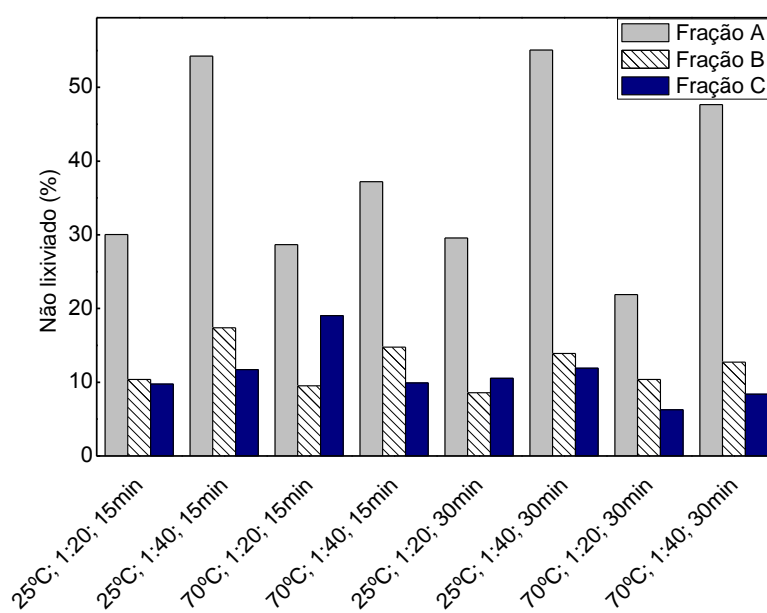
Percebe-se que os resultados para a fração C, cujas partículas são de granulometria fina, apresentaram a menor quantidade de não lixiviado, o que mostra

que uma maior área superficial favorece o ataque do ácido sulfúrico na liga de NdFeB. A média de material não lixiviado de cada fração está na Tabela 8.

Tabela 8 - Quantidade média de material não lixiviado

	Média
Fração A	38,04%
Fração B	12,21%
Fração C	10,92%

Figura 18 - Quantidade de material não lixiviado por experimento



Este material não lixiviado foi avaliado quanto à composição semi-quantitativa por meio de espectrometria de fluorescência de raios-x (FRX) portátil em seis amostras aleatórias. A composição é apresentada na Figura 19. A presença de níquel em quantidades superiores a 70% é uma confirmação de que este elemento não é lixiviado pelo ácido sulfúrico. A presença de enxofre deriva provavelmente do ácido sulfúrico e o ferro presente indica que a lixiviação com ácido sulfúrico não foi completa para este metal, o que é um resultado positivo.

Para avaliar a influência de um parâmetro (razão sólido/líquido, temperatura ou tempo) sobre o outro em função da quantidade de material não lixiviado, chamada de resposta final, utilizou-se a metodologia do planejamento fatorial. Calculou-se os

efeitos principais, que neste caso são os três parâmetros, e as interações entre os parâmetros, chamados de efeitos de interação. Na Tabela 9 estão apresentados os valores dos efeitos.

Figura 19 - Composição do material não lixiviado

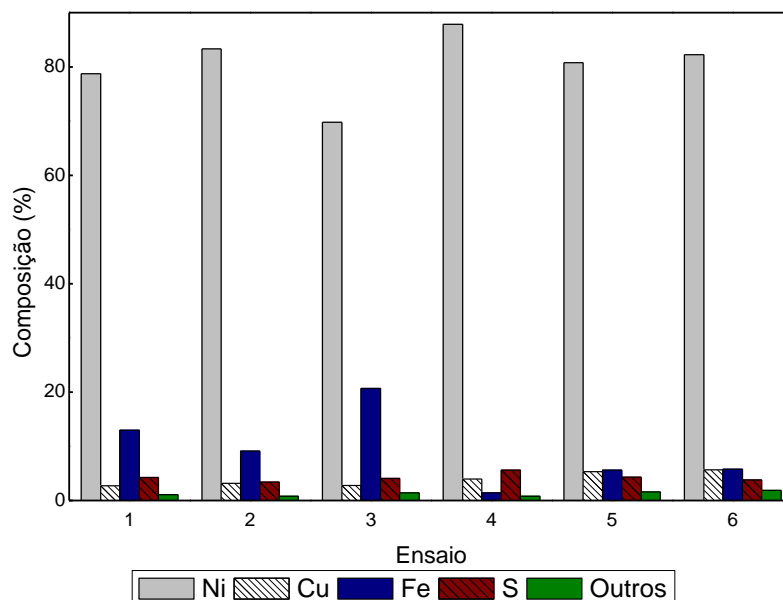


Tabela 9 - Valores dos efeitos

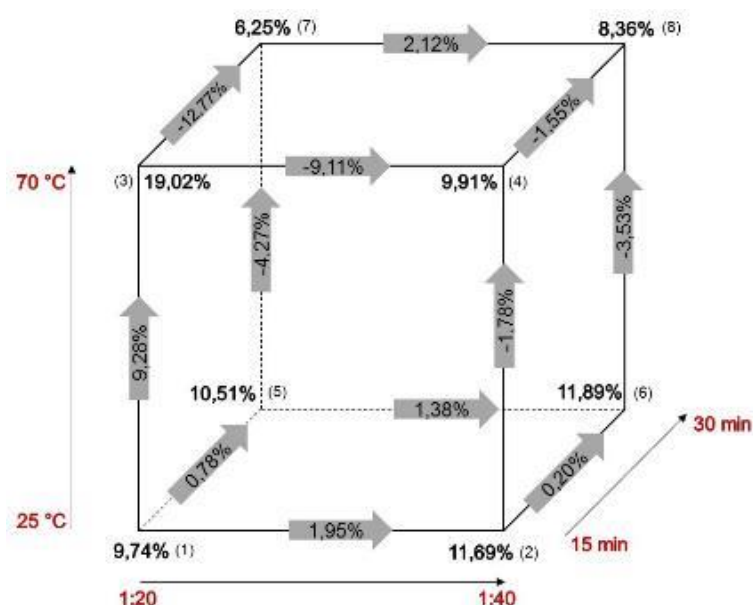
	Fração A	Fração B	Fração C
Razão S/L (R)	20,98%	4,98%	-0,91%
Temperatura (T)	-8,37%	-0,72%	-0,07%
Tempo (t)	1,01%	-1,61%	-3,34%
R.T	-3,85%	-1,18%	-2,58%
R.t	4,63%	-1,13%	2,66%
T.t	0,84%	1,03%	-3,83%
R.T.t	3,98%	-0,30%	2,95%

Quando a interação de um parâmetro com os outros dois apresenta um valor baixo, normalmente menor que 5%, significa que os parâmetros podem ser interpretados isoladamente, resultando em uma interpretação simples. Sendo assim, para os experimentos com a fração A, quando a razão sólido/líquido diminuiu de 1:20 para 1:40, a quantidade de material não lixiviado aumentou 20,98%. Quando a temperatura aumentou de 25 °C para 70 °C, a quantidade de material não lixiviado diminuiu 8,37%. A variação de tempo não alterou significativamente a quantidade de material não lixiviado. Para os experimentos com a fração B, os três parâmetros não

influenciaram uns aos outros, apresentando resultados próximos nos 8 experimentos realizados, o que indica que os valores máximos e mínimos adotados para os parâmetros não resultaram em alterações na lixiviação com ácido sulfúrico.

Os resultados para as lixiviações da fração C apresentaram efeitos de interação superiores aos efeitos principais, sendo assim a melhor forma de interpretação é por meio de um diagrama geométrico conjunto entre os efeitos. Na Figura 20 está apresentado o diagrama.

Figura 20 - Interpretação geométrica dos resultados da fração C



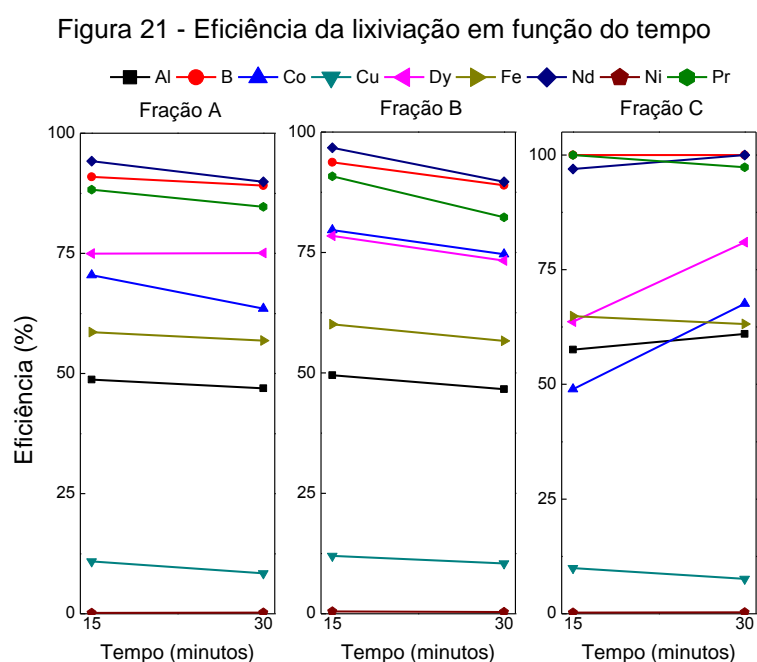
O cubo apresenta nos vértices a quantidade percentual de material não lixiviado de cada experimento, representados pelos números de 1 a 8 entre parênteses ao lado. As variações mais significativas foram:

- Ao aumentar a temperatura de 25 °C para 70 °C, mantendo a razão sólido/líquido em 1:20 e o tempo em 15 minutos, houve um aumento de 9,28% de material não lixiviado;
- Ao aumentar o tempo de 15 minutos para 30 minutos, com temperatura de 70 °C e razão sólido/líquido 1:20, a quantidade de material não lixiviado diminuiu 12,77%, apresentando a menor quantidade de material não lixiviado; e

- Ao aumentar a temperatura de 25 °C para 70 °C, com a razão sólido/líquido em 1:20 e o tempo em 30 minutos, a quantidade de material não lixiviado diminuiu 4,27%.

b) Eficiência

A eficiência das lixiviações foi apenas analisada em função do tempo e apresentou os resultados da Figura 21.



Percebeu-se três diferentes zonas de eficiência de lixiviação: os metais pouco lixiviados, os intermediários e os metais com eficiência superior a 90%. Níquel e cobre apresentaram eficiências de lixiviação inferiores a 10% nas três frações e nos dois tempos avaliados, confirmando a análise semi-quantitativa apresentada anteriormente, cuja composição é majoritariamente de níquel e cobre.

A zona intermediária de eficiências é composta por alumínio, ferro, cobalto e o terra rara disprósio. Tanto para a fração A quanto para a fração B a eficiência das lixiviações apresenta o mesmo comportamento: diminuição com o aumento do tempo

de reação. Entretanto, a fração C comportou-se de forma diferente, apresentando aumento da eficiência da lixiviação para cobalto e disprósio.

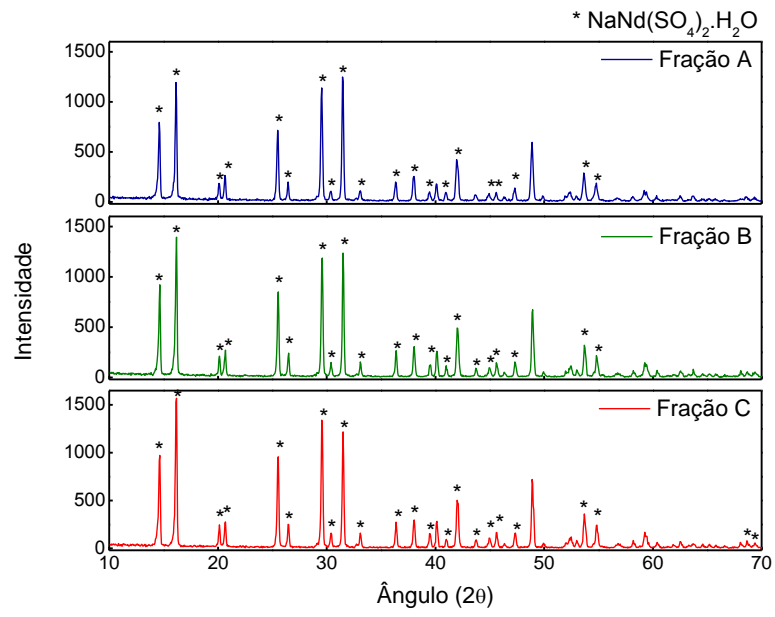
Com eficiência aproximadamente de 90% nas três frações, neodímio, boro e praseodímio compõe a terceira zona. Da mesma forma que o comportamento dos metais da zona intermediária, para as frações A e B estes metais apresentaram queda leve na eficiência de lixiviação quando a reação aumentou de 15 para 30 minutos. Na fração C os metais apresentaram a mesma eficiência para os dois tempos, próxima de 100%, indicando que a cinética da reação é rápida e este intervalo de tempo não interfere no resultado.

O neodímio, metal de interesse, apresentou eficiência de lixiviação média de 94,58% para as três frações, com desvio padrão de 4,14%, o que indica que ácido sulfúrico é eficiente como agente lixiviante, uma boa homogeneidade e reprodutibilidade dos resultados.

5.2.2 Precipitação seletiva

Percebeu-se inicialmente que o precipitado adquiriu coloração branca, a qual permaneceu após a secagem de 1h. Ao analisar os espectros, apresentados na Figura 22, observou-se que as três amostras mostraram configurações onde os picos foram aproximadamente similares. Assinalados com asteriscos estão os picos que apresentaram compatibilidade com a fase do composto $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Os picos não compatíveis pertencem a outras fases, contendo possivelmente praseodímio ou ferro, ou ruídos e interferências. Para as três amostras, a contagem de picos compatíveis superou a quantidade de 90%, o que indica uma boa representatividade amostral.

Figura 22 - Espectro do precipitado por meio de DRX



6. CONCLUSÕES

Ao comparar HDs de desktop e laptops constatou-se a diferença entre as massas médias, 481,6 g e 107,0 g, respectivamente, o que reflete também na massa dos ímãs utilizados por estes HDs, cuja diferença foi superior a 38%. Verificou-se que os ímãs de HDs de desktop apresentaram maior variabilidade na amostragem, principalmente em função do maior intervalo de datas de fabricação, de 1993 a 2008, o que configura uma evolução tecnológica bem desenvolvida.

As análises qualitativas comprovaram a existência da fase tetragonal $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, representativa da liga de neodímio-ferro-boro, que possui as características magnéticas tão importantes para a aplicação em HDs. Nesta análise foi possível observar também que os ímãs provenientes de HDs de desktop e laptop são bastante similares.

Quantitativamente, corroborando a análise qualitativa, observou-se que os ímãs de HDs de desktops e laptops são semelhantes também quanto à composição, apresentando 19,4% e 69,7% em massa de neodímio e ferro, respectivamente, para desktops. Para laptops, os valores foram 18,9% e 68,4% em massa de neodímio e ferro, respectivamente. Estes resultados foram similares aos apresentados nas referências bibliográficas. Portanto, os ímãs podem ser processados em conjunto de forma homogênea na etapa hidrometalúrgica.

A quantidade de neodímio contida nos ímãs, 21,4% em média em massa, é superior à quantidade presente nos minerais como a bastnasita e a monazita, que apresentam média de 13,6% em massa, portanto a recuperação deste elemento torna-se favorável. Além de evitar danos ambientais reduzindo a exploração dos minérios, também tornaria o neodímio um elemento não crítico, inibindo o monopólio chinês e valorizando a PNRS.

A desmagnetização por meio de aquecimento mostrou-se eficiente para as amostras de ímãs utilizados. Ao atingir a temperatura de Curie teórica de 312 °C, o campo magnético foi inibido e as ligas magnéticas puderam ser cominuídas sem que houvesse aglomeração de partículas.

A fração C, de partículas menores, apresentou maior eficiência de lixiviação dos metais neodímio e praseodímio em relação às frações A e B, tanto para 15 quanto

para 30 minutos. As frações A e B apresentaram resultados similares, mostrando que a divisão em três frações não é necessária.

A menor quantidade de material não lixiviado, 6,25%, foi obtida na fração C com temperatura de 70 °C, razão sólido/líquido 1:20 e 30 minutos. Os outros bons resultados, 8,36% e 9,91% de material não lixiviado para a fração C, aconteceram com temperaturas também em 70 °C. Para a fração B, 8,58% e 9,52% de material não lixiviado aconteceram em 25 °C e 70 °C, respectivamente. Entretanto, a fração A apresentou quantidades de material não lixiviado superiores a 21%, em função da maior quantidade de níquel detectada nesta fração, o qual não é lixiviado pelo ácido sulfúrico.

A precipitação seletiva foi capaz de separar o neodímio da solução, formando o duplo sal $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, independentemente da variação dos parâmetros, porém o composto gerado necessita de uma etapa adicional para a obtenção do óxido de neodímio, que é a matéria prima para novos ímãs de neodímio-ferro-boro.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Otimizar a etapa de cominuição e assim reduzir as perdas no moinho de facas, pois 21% apresentou-se como uma quantidade significativa.

Ampliar o estudo da etapa de lixiviação, estudando outros intervalos de tempo e temperatura, bem como outras concentrações de ácido sulfúrico e outros ácidos lixivantes.

Estudar outros métodos de recuperação do neodímio da fase lixiviada.

Estudar métodos para obtenção do óxido de neodímio.

Realizar balanço de massa do processo a fim de determinar a eficiência global.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] F. Cucchiella, I. D'Adamo, S. C. Lenny Koh, e P. Rosa, "Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 51, p. 263–272, nov. 2015.
- [2] H. M. Veit e A. M. Bernardes, "Electronic Waste: Generation and Management", in *Electronic Waste*, H. M. Veit e A. Moura Bernardes, Orgs. Cham: Springer International Publishing, 2015, p. 3–12.
- [3] U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, "Critical Materials Strategy", DOE/PI-0009, Dezembro 2011.
- [4] USGS, "Mineral Commodities Summaries", 2015.
- [5] K. Binnemans, P. T. Jones, B. Blanpain, T. Van Gerven, Y. Yang, A. Walton, e M. Buchert, "Recycling of rare earths: a critical review", *J. Clean. Prod.*, vol. 51, p. 1–22, jul. 2013.
- [6] X. Du e T. E. Graedel, "Global Rare Earth In-Use Stocks in NdFeB Permanent Magnets", *J. Ind. Ecol.*, vol. 15, nº 6, p. 836–843, dez. 2011.
- [7] J. H. Rademaker, R. Kleijn, e Y. Yang, "Recycling as a Strategy against Rare Earth Element Criticality: A Systemic Evaluation of the Potential Yield of NdFeB Magnet Recycling", *Environ. Sci. Technol.*, p. 130903123155005, set. 2013.
- [8] A. Jordens, Y. P. Cheng, e K. E. Waters, "A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals", *Miner. Eng.*, vol. 41, p. 97–114, fev. 2013.
- [9] Philipp Stuhlpfarrer, Stefan Luidold, e Helmut Antrekowitsch, "Recycling of Nd₂Fe₁₄B-Magnets", in *Proceedings of EMC 2015*, p. 925–938.
- [10] J. Gambogi, "Rare Earths Minerals Yearbook 2011", USGS, Setembro 2013.
- [11] C. K. Gupta e N. Krishnamurthy, *Extractive metallurgy of rare earths*. Boca Raton, Fla: CRC Press, 2005.
- [12] V. Zepf, *Rare Earth Elements*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [13] C. K. Gupta e N. Krishnamurthy, *Extractive metallurgy of rare earths*. Boca Raton, Fla: CRC Press, 2005.
- [14] F. Habashi, "Extractive metallurgy of rare earths", *Can. Metall. Q.*, vol. 52, nº 3, p. 224–233, jul. 2013.
- [15] S. B. Castor e J. B. Hedrick, "Rare earth elements", *Ind. Miner. Vol. 7th Ed. Soc. Min. Metall. Explor. Littleton Colo.*, p. 769–792, 2006.
- [16] B. Sprecher, R. Kleijn, e G. J. Kramer, "Recycling Potential of Neodymium: The Case of Computer Hard Disk Drives", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, nº 16, p. 9506–9513, ago. 2014.
- [17] T. G. Goonan, *Rare Earth Elements—end Use and Recyclability*. US Department of the Interior, US Geological Survey, 2011.
- [18] United Nations Environment Programme (UNEP), "Global Waste Management Outlook", 2015.
- [19] K. M. Habib Al Razi, "Resourceful recycling process of waste desktop computers: A review study", *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 110, p. 30–47, jul. 2016.
- [20] B. H. Robinson, "E-waste: An assessment of global production and environmental impacts", *Sci. Total Environ.*, vol. 408, nº 2, p. 183–191, dez. 2009.
- [21] H.-Y. Kang e J. M. Schoenung, "Electronic waste recycling: A review of U.S. infrastructure and technology options", *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 45, nº 4, p. 368–400, dez. 2005.

- [22] R. Wang e Z. Xu, “Recycling of non-metallic fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review”, *Waste Manag.*, vol. 34, nº 8, p. 1455–1469, ago. 2014.
- [23] F. O. Ongondo, I. D. Williams, e T. J. Cherrett, “How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes”, *Waste Manag.*, vol. 31, nº 4, p. 714–730, abr. 2011.
- [24] Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial – ABDI, “Logística Reversa de Equipamentos Eletroeletrônicos - Análise de Viabilidade Técnica e Econômica”, Brasília - DF, 2013.
- [25] S. Mueller, *Upgrading and repairing PCs*, 15th anniversary ed. Indianapolis, IN: Que, 2004.
- [26] S. Pan, *Rare earth permanent-magnet alloys’ high temperature phase transformation: in-Situ and dynamic observation and its application in material design*. New York: Springer, 2013.
- [27] A. J. Durrant, “The effect of microstructure and composition on HDDR processing of scrap magnets”, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham, 2014.
- [28] J. F. Herbst e J. J. Croat, “Neodymium-iron-boron permanent magnets”, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 100, nº 1–3, p. 57–78, nov. 1991.
- [29] D. Jiles, *Introduction to magnetism and magnetic materials*, 2. ed. London [u.a]: Chapman & Hall, 1998.
- [30] Y. Yang, “Recovery of rare earth metals from end-of-life permanent magnet scrap: an overview”, apresentado em First European Rare Earth Resources Conference, Milos, Grécia, 2014, p. 445–462.
- [31] A. Saguchi, K. Asabe, T. Fukuda, W. Takahashi, e R. O. Suzuki, “Recycling of rare earth magnet scraps: Carbon and oxygen removal from Nd magnet scraps”, *J. Alloys Compd.*, vol. 408–412, p. 1377–1381, fev. 2006.
- [32] J. Jiang, T. Ozaki, K. Machida, e G. Adachi, “Separation and recovery of rare earths via a dry chemical vapour transport based on halide gaseous complexes”, *J. Alloys Compd.*, vol. 260, p. 222–235, 1997.
- [33] K. Murase, K. Machida, e G. Adachi, “Recovery of rare metals from scrap of rare earth intermetallic material by chemical vapour transport”, *J. Alloys Compd.*, vol. 217, p. 218–225, 1995.
- [34] M. Itoh, K. Miura, e K. Machida, “Novel rare earth recovery process on Nd–Fe–B magnet scrap by selective chlorination using NH₄Cl”, *J. Alloys Compd.*, vol. 477, nº 1–2, p. 484–487, maio 2009.
- [35] C.-H. Lee, Y.-J. Chen, C.-H. Liao, S. R. Popuri, S.-L. Tsai, e C.-E. Hung, “Selective Leaching Process for Neodymium Recovery from Scrap Nd-Fe-B Magnet”, *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 44, nº 13, p. 5825–5833, dez. 2013.
- [36] S. T. Abrahams, Y. Xiao, e Y. Yang, “Rare-earth elements recovery from post-consumer hard-disc drives”, *Miner. Process. Extr. Metall.*, vol. 124, nº 2, p. 106–115, jun. 2015.
- [37] D. Voßenkaul, S. Kruse, e B. Friedrich, “Recovery of rare earth elements from small scale consumer scrap magnets”, in *Proceedings of EMC 2013*, 2013, p. 1–6.
- [38] J. W. Lyman e G. R. Palmer, *Selectively dissolving mixture of alloy particles, froth flotation, separation*. Google Patents, 1993.
- [39] W. Lai, M. Liu, C. Li, H. Suo, e M. Yue, “Recovery of a composite powder from NdFeB slurry by co-precipitation”, *Hydrometallurgy*, vol. 150, p. 27–33, dez. 2014.

- [40] T. Vander Hoogerstraete, B. Blanpain, T. Van Gerven, e K. Binnemans, "From NdFeB magnets towards the rare-earth oxides: a recycling process consuming only oxalic acid", *RSC Adv*, vol. 4, n° 109, p. 64099–64111, nov. 2014.
- [41] T. Elwert, D. Goldmann, e F. Römer, "Separation of Lanthanides from NdFeB Magnets using Alkyl Phosphonic Acid PC-88A", in *Proceedings of EMC 2015*, 2015, p. 673–688.
- [42] A. Rout, J. Kotlarska, W. Dehaen, e K. Binnemans, "Liquid–liquid extraction of neodymium(iii) by dialkylphosphate ionic liquids from acidic medium: the importance of the ionic liquid cation", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, n° 39, p. 16533, 2013.
- [43] S. Peelman, Z. H. I. Sun, J. Sietsma, e Y. Yang, "Leaching of rare earth elements: past and present", in *REES2014: 1st European Rare Earth Resources Conference. Milos. p*, 2014, p. 446–456.
- [44] J. W. Lyman e G. R. Palmer, *Recycling of neodymium iron boron magnet scrap*. US Department of the Interior, Bureau of Mines, 1993.
- [45] V. S. Kislik, *Solvent extraction: classical and novel approaches*, 1st ed. Amsterdam ; Boston: Elsevier, 2012.
- [46] B. Kronholm, C. G. Anderson, e P. R. Taylor, "A Primer on Hydrometallurgical Rare Earth Separations", *JOM*, vol. 65, n° 10, p. 1321–1326, out. 2013.
- [47] F. Xie, T. A. Zhang, D. Dreisinger, e F. Doyle, "A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions", *Miner. Eng.*, vol. 56, p. 10–28, fev. 2014.
- [48] M. Matsumiya, Y. Kikuchi, T. Yamada, e S. Kawakami, "Extraction of rare earth ions by tri-n-butylphosphate/phosphonium ionic liquids and the feasibility of recovery by direct electrodeposition", *Sep. Purif. Technol.*, vol. 130, p. 91–101, jun. 2014.
- [49] B. de Barros Neto, I. S. Scarminio, e R. E. Bruns, *Como fazer experimentos pesquisa e desenvolvimeno na ciência e na indústria*. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.
- [50] L. Schultz, A. . El-Aziz, G. Barkleit, e K. Mummert, "Corrosion behaviour of Nd–Fe–B permanent magnetic alloys", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 267, n° 2, p. 307–313, jul. 1999.
- [51] M. Zakotnik, I. R. Harris, e A. J. Williams, "Multiple recycling of NdFeB-type sintered magnets", *J. Alloys Compd.*, vol. 469, n° 1–2, p. 314–321, fev. 2009.