UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais PPGE3M

TIAGO ROSALEN SCHARDOSIM DE MATOS

RESÍDUOS DE FONES DE OUVIDO: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E DECREPITAÇÃO POR H2 DE IMÃS DE TERRAS RARAS

TIAGO ROSALEN SCHARDOSIM DE MATOS

RESÍDUOS DE FONES DE OUVIDO: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E DECREPITAÇÃO POR H₂ DE IMÃS DE TERRAS RARAS

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

Coorientador: Dr. Lucas Bonan Gomes

TIAGO ROSALEN SCHARDOSIM DE MATOS

RESÍDUOS DE FONES DE OUVIDO: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E DECREPITAÇÃO POR H₂ DOS IMÃS DE TERRAS RARAS

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.

Hugo Marcelo Veit				
Lucas Bonan Gomes				
Aprovada em: 21/10/2021				
BANCA EXAMINADORA				
Prof. Dr. Alvaro Meneguzzi				
Prof ^a . Dra. Feliciane Andrade Brehm				
Dr. Daniel Dotto Munchen				

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao CNPq, CAPES, Finep e à Fapergs pelo suporte ao LACOR.

Sumário

AGRA	ADECIMENTOS	3
LISTA	DE FIGURAS	7
LISTA	A DE TABELAS	. 10
LISTA	DE SIGLAS E SÍMBOLOS	. 11
RESU	JMO	. 12
ABST	RACT	. 14
1.	INTRODUÇÃO	. 16
2.	OBJETIVOS	. 18
2.1 0	bjetivo Geral	. 18
2.2 0	bjetivos Específicos	. 18
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	. 19
3.1 R	EEE	. 19
3.2 Le	egislação	. 21
3.3 Te	erras Raras	. 22
3.4 Fo	ones de ouvido	. 26
3.5 ĺm	nãs	. 29
3.5.1	Ímãs de NdFeB	. 29
Fabrio	cação	. 30
3.5.2	Ímãs de Ferrite	. 31
3.6 M	étodos de reciclagem de imãs de TR	. 32
3.6.1	Processos Hidrometalúrgicos	. 32
a)	Lixiviação	. 32
b)	Precipitação Seletiva	. 33
c)	Extração por solventes	. 34
3.6.2	Processos Pirometalúrgicos	. 34
a)	Refino por electroslag	. 35
b)	Extração líquido-líquido	. 36
c)	Extração em fase gasosa	. 36

d)	Fusão direta	37
3.6.3	Processamento por hidrogênio	37
a)	Decrepitação por hidrogênio	38
b)	HDDR (hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação)	41
4.	PROCEDIMENTOEXPERIMENTAL	42
4.1 D	esmontagem manual	44
4.2 C	aracterização dos componentes poliméricos	44
4.3 C	aracterização dos componentes metálicos	44
4.4 C	aracterização dos imãs	44
4.5 P	rocessamento por hidrogênio	46
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 D	esmontagem Manual	48
5.2	Caracterização dos componentes poliméricos	52
5.2.1	Revestimento dos fios	52
5.2.2	Estrutura polimérica	53
5.3 C	aracterização dos componentes metálicos	54
5.3.1	Conectores	54
5.3.2	Fios metálicos	56
5.3.3	Estrutura metálica	56
5.4	lmãs	57
5.4.1	Desmagnetização térmica	57
5.4.2	Relações mássicas	59
5.4.3	Espectroscopia de emissão optica por plasma acoplado (ICP-OES)	60
5.4.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)	62
5.4.5	Difratometria de raios X (DRX)	65
5.5 R	esumo da etapa de caracterização	67
5.6 P	rocessamento por hidrogênio	68
5.7 R	ota de processamento proposta	72
6.	CONCLUSÕES	75
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	'9
9. ANEXOS	34
9.1 Anexo 1	15
9.2 Anexo 2	6
9.3 Anexo 3	37
9.4 Anexo 4	18
9.5 Anexo 5	19
9.6 Anexo 6	0
9.7 Anexo 7	1
9.8 Anexo 8	12
9.9 Anexo 9 – Folhas de dados para os fones de ouvido mode SHL5000/00 e SBCHL140/10	
9.10 Anexo 11 – Folha de dados para o fone de ouvido modelo SHE3010BL/009	14
9.11 Anexo 12 – Folha de dados para o fone de ouvido modelo SHQ1250TBK/009	15
9.12 Anexo 13 – Folha de dados para o fone de ouvido SHS3300WT/109)6

LISTA DE FIGURAS

Figura 15 - Espectroscopia por FTIR na estrutura polimérica de fones de ouvido. O resultado da
análise caracteriza um polímero do tipo policarbonato (PC) Imagem em alta qualidade disponível no anexo 2
Figura 16 – Conectores de diferentes marcas e modelos analisados por FRX. Pode-se verificar
diferentes geometrias de conexões e revestimentos de cor dourada e prateada, indicando
diferentes materiais para o revestimento
Figura 17 - Composição química dos fios metálicos analisados por FRX
Figura 18 – Composição química das estruturas metálicas analisadas por FRX 57
Figura 19 - Distribuição percentual entre imãs de Terras Raras e de Ferrite na amostra obtida nesse trabalho
Figura 20 - Caracterização morfológica de imãs Nd de fones do tipo interno e externo antes de
cominuídas utilizando aumento de 5700x e tensão de aceleração de 15 keV: à esquerda, obtida
de um fone do tipo interno e, à direita, obtida de um fone do tipo externo
Figura 21 - Imagens por MEV e espectros de EDS para área total da imagem; amostras de fones
cominuídos a 325 mesh com aumento de 380x, tensão de aceleração de 15 keV (Fonte: Autor)64
Figura 22 - Difratogramas de raios x para diferentes marcas de fones de ouvido comerciais do tipo
interno e mistura de 14 fones de diferentes marcas e modelos
Figura 23 - Difratogramas de raios x para diferentes modelos de fones do tipo interno sem nenhum
tipo de identificação do fabricante
Figura 24 - Difratogramas de raios x para diferentes marcas de fones do tipo externo 66
Figura 25 - Resumo dos elementos químicos usados como matéria prima em fones de ouvidos
caracterizados neste trabalho
Figura 26 - Matriz com resultados iniciais da decrepitação por hidrogênio em imãs fraturados: a cor
vermelha indica que os imãs não reagiram ao hidrogênio; a cor amarela indica que a decrepitação
foi parcial (reação incompleta), restando uma parte do imã rígido magnetizado; a cor verde indica
a decrepitação total
Figura 27 - Amostras de imãs fraturados: (a) sem reação, (b) decrepitação incompleta, (c)
decrepitação total
Figura 28 - Amostra de fone do tipo externo decrepitada por hidrogênio (2h, 170°C, 8 bar) 70
Figura 29 - Difratograma de raios X para o pó decrepitado de imãs de Nd2Fe14B com H2 a 170°C,
2h e 8 bar
Figura 30 – Fones para extração e processamento
Figura 31- Tampa frontal contendo a estrutura metálica e imãs para processamento

Figura 32 - Fluxograma das etapas descritas na rota de processamento proposta para a recuperação de um pó hidrogenado partindo de resíduos sólidos de fones de ouvido
Figura 33 - Espectroscopia obtida por FTIR: preto representa o resultado do ensaio e o azul representa o padrão encontrado no banco de dados utilizado como referência
Figura 34 – Espectroscopia obtida por FTIR: preto representa o resultado do ensaio e o azul representa o padrão encontrado no banco de dados utilizado como referência
Figura 35 - Espectroscopia obtida por FTIR: preto representa o resultado do ensaio e o azul representa o padrão encontrado no banco de dados utilizado como referência
Figura 36 – Espectroscopia obtida por FTIR: preto representa o resultado do ensaio e o azul representa o padrão encontrado no banco de dados utilizado como referência
Figura 37 – Espectroscopia obtida por FTIR: preto representa o resultado do ensaio e o azul representa o padrão encontrado no banco de dados utilizado como referência
Figura 38 – Espectroscopia obtida por FTIR: preto representa o resultado do ensaio e o azul representa o padrão encontrado no banco de dados utilizado como referência
Figura 39 – Espectroscopia obtida por FTIR: preto representa o resultado do ensaio e o azul representa o padrão encontrado no banco de dados utilizado como referência
Figura 40 – Espectroscopia obtida por FTIR: preto representa o resultado do ensaio e o azul representa o padrão encontrado no banco de dados utilizado como referência
Figura 41 - Folha de dados obtida no site da Philips para o modelo SHL5000/00 mostrando Imãs em Neodímio e conecor folheado em ouro
Figura 42 - Folha de dados obtida no site da Philips mostrando imãs manufaturados em ferrites e conector cromado
Figura 43 - Folha de dados obtida no site da Philips mostrando imãs em neodímio e conector niquelado
Figura 44 - Folha de dados obtida no site da Philips de um modelo esportivo mostrando conector folhados a ouro
Figura 45 - Folha de dados para um fone de ouvido obtido no site da Philips mostrando imãs em neodímio e conectores banhados a ouro

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Meta percentual de REEE a ser coletada e destinada anualmente conforme cronog estabelecido pelo decreto nº 10240 de 2020	
Tabela 2 - Composição em massa dos principais minérios de TR (%). Adaptado [26]	. 23
Tabela 3 – Comparativo de propriedades de imãs produzidos por solidificação rápida e metal do pó convencional. Fonte: Sagawa (1984, apud Mossa, 2016), Croat (1984, apud Mossa, 2 [44].	2016)
Tabela 4 – Composição química dos revestimentos dos conectores de cor prata analisado: FRX (% massa)	-
Tabela 5 – Composição química dos revestimentos dos conectores de cor dourada analisado FRX (% massa)	•
Tabela 5 - Relações mássicas entre fones de ouvido e os ímãs que cada um contém	. 59
Tabela 7 - Relações mássicas de imãs de Nd encontrados em fones e HDs	. 60
Tabela 8 – Composição química dos imãs do tipo interno por ICP-OES (% massa)	. 61
Tabela 9 - Composição química dos imãs do tipo externo por ICP-OES (% massa)	. 61

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

ABS - Acrilonitrila-butadieno-estireno

DRX – Difração de Raios X

TR - Terras Raras

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva

FRX – Espectroscopia de Fluorescência de Raios X

FTIR – Espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de

Fourier

ICP-OES – Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado

ICSD - Inorganic Crystal Structure Database

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

HDDR - Hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação

HDs - Hard Disk

NdFeB - Neodímio-ferro-boro

FeBaO-Ferrita de Bário

SrBaO- Ferrita de Estrôncio

GLP - Gás Liquefeito de Petróleo

NiMH – Níquel-metal-hidreto

PC - Policarbonato

PVC – Policloreto de Vinila

PNRS - Política Nacional de Resíduos Sólidos

REEE - Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos

EEE – Equipamentos Eletroeletrônicos

RoHS – Restriction of certain Hazardous Substances

MPI - Moldagem de pós por injeção

RESUMO

A grande maioria dos imãs de fones de ouvido comerciais possuem em sua composição neodímio (Nd), elemento químico pertencente ao grupo dos Lantanídeos. Para cada tonelada de Terras Raras (TR) produzida a partir de minérios, uma quantidade superior de resíduos tóxicos incluindo material radioativo são gerados, causando elevado impacto ambiental. Assim, a busca por fontes secundárias de elementos TR tem crescido nos últimos anos. Neste trabalho, objetivando avaliar os diferentes materiais presentes, resíduos sólidos de fones de ouvido, de diferentes marcas e modelos, foram coletados, desmontados e inicialmente avaliados por diferentes técnicas: difratometria de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP/OES) e microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS). Os imãs de Terras Raras foram desmagnetizados termicamente à 320°C, a fim de viabilizar a sua análise, e permitir uma estimativa da proporção de imãs de TR presentes na amostra obtida de resíduos sólidos de fones de ouvido. De acordo com os resultados, 80% dos imás analisados na etapa de caracterização foram manufaturados com TR.

A partir dos resultados obtidos na primeira etapa, verificou-se a presença da fase $Nd_2Fe_{14}B$, com uma elevada concentração de Nd (22,27%) e Fe (62,65%), além da presença de outros materiais interessantes economicamente, como o cobre presente na fiação e bobinas. Isso evidencia a necessidade da recuperação destes metais, visando à obtenção de novos produtos e a recuperação de metais, especialmente o Nd para outras aplicações.

Na segunda etapa desse trabalho, um processo de recuperação de imãs contendo elementos terras raras foi estudado, empregando o hidrogênio como agente de decrepitação em resíduos sólidos de fones com o objetivo de transformar os imãs em pó e posteriormente sugerir uma possível rota de recuperação. Partindo dos parâmetros utilizado por diversos autores uma matriz de planejamento de experimento foi construída. Nesse contexto, foram estudados três parâmetros de decrepitação: tempo, temperatura e pressão. Além disso, foram estudadas duas condições de processamento de imãs: imãs fraturados em duas partes e imãs íntegros revestidos. Os resultados iniciais dessa dissertação

demonstram que os imás com revestimento não reagiram ao hidrogênio, apenas imás fraturados decrepitaram nas mesmas condições testadas em imás revestidos. Ademais, os dados preliminares mostram que imás de diferentes marcas e modelos podem reagir de maneira diferente em mesmas condições de tempo, temperatura e pressão. Isso, pode ser resultado de diferentes composições químicas desses materiais entre outros fatores apontados nesse trabalho.

Palavras chaves: Resíduos Sólidos de Fones de Ouvido, Caracterização, Terras Raras, Neodímio, Decrepitação por Hidrogênio.

ABSTRACT

The vast majority of commercial headphone magnets have neodymium (Nd) in their composition, a chemical element belonging to the Lanthanide group. For every ton of Rare Earths Elements (REE) produced from ores, a higher amount of toxic waste including radioactive material is generated, causing a high environmental impact. Thus, the search for secondary sources of REE has grown in recent years. In this work, aiming to evaluate the different materials present, solid residues of headphones, of different brands and models, were collected, disassembled and initially evaluated by different techniques: X-ray diffractometry (XRD), X-ray fluorescence (XRF), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP/OES) and scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy (SEM/EDS). The REE magnets were thermally demagnetized at 320°C, in order to enable their analysis, and allow an estimate of the proportion of REE magnets present in the sample obtained from solid waste from headphones. According to the results, 80% of the magnets analyzed in the characterization step were manufactured with REE.

From the results obtained in the first step, the presence of the $Nd_2Fe_{14}B$, phase was verified, with a high concentration of Nd (22.27%) and Fe (62.65%), in addition to the presence of other economically interesting materials, such as copper present in wiring and coils. This highlights the need for recovery of these metals, aiming to obtain new products and the recovery of metals, especially Nd for other applications.

In the second stage of this work, a process for the recovery of magnets, containing rare earth elements, was studied using hydrogen as a decrepit agent in solid headphones waste, with the objective of transforming the magnets into powder and then suggesting a possible recovery route. From the parameters used by several authors, an experiment planning matrix was built. In this context, three decrepitation parameters were studied: time, temperature and pressure. In addition, two magnet processing conditions were studied: two-part fractured magnets and intact coated magnets. The initial results of this dissertation

demonstrate that coated magnets did not react to hydrogen, only fractured magnets decrepit under the same conditions tested on coated magnets. Furthermore, preliminary data show that magnets of different brands and models can react differently under the same conditions of time, temperature and pressure. This may be the result of different chemical compositions of these materials, among other factors pointed out in this work.

Keywords: Solid Waste of Earphones, Characterization, Neodymium, Rare earths, Hydrogen Decreption.

1. INTRODUÇÃO

Fones de ouvido podem ser definidos como um dispositivo capaz de converter energia elétrica em energia sonora. A Primeira patente de um fone de ouvido foi concedida em 1891 [1], no entanto em 1910 Nathaniel Baldwin inventou o que se tornou os fones de ouvido modernos [2], já algumas décadas depois os fones tornaram-se um sucesso com a chegada dos *Walkmans*. Atualmente, são considerados um acessório indispensável aos *smartphones e tablets*. Por isso, um fone auricular acompanha quase todo *smartphone e tablet* vendidos.[3]

De maneira simplificada, os fones de ouvido podem ser divididos em dois grupos: internos e externos. Nesse contexto, os fones internos são encaixados ou inseridos no canal auditivo, enquanto que os externos são encaixados sobre as orelhas.[4]

Existiam em 2017 mais de quatro bilhões de *smartphones* em todo o mundo [5], consequentemente também um grande número de fones de ouvido. Espera-se que esses números aumentem na próxima década, enquanto o custo deverá diminuir drasticamente.

Em 2020, o número de aparelho *smartphones* deve ter alcançado 6 bilhões em todo o planeta [6], e quase todos devem vir acompanhados de um fone de ouvido. Além de acompanhar a maioria dos smartphones, existem outras fontes possíveis para a geração de resíduos de fones de ouvido, como por exemplo: empresas de ônibus e aéreas costuma fornecer gratuitamente para os seus passageiros; entusiastas de música e de jogos eletrônicos costumam comprar diversos tipos de fones; trabalhadores da área de segurança costumam usar fones de ouvido no exercício das suas funções; entre outras situações.

A grande maioria dos imãs de fones de ouvido comerciais possuem em sua composição neodímio, elemento químico pertencente ao grupo dos lantanídeos e conhecido como elemento das TR [7].

O uso de imãs de TR cresceu nas últimas décadas devido ao fato de que possuem elevada coercitividade, boa remanência, elevado produto de energia máxima [8] e ainda temperatura de desmagnetização de aproximadamente 313°C[9] . Imãs de TR possuem maior produto de energia máximo quando comparados a outros imãs, isso fornece um comparativo de desempenho entre eles. Nesse sentido, quanto maior o produto de energia máxima de um imã,

menor será o volume de material necessário para se produzir este campo ou indução magnética [8].

Os impactos ambientais causados pela produção primária de TR e a crescente demanda por produtos tecnológicos que utilizam esses metais tem atraído diversos pesquisadores na busca pela recuperação e reprocessamento desses elementos. Nesse contexto, destaca-se o neodímio (Nd), considerado um elemento crítico pelo departamento de energia dos Estados Unidos da América do Norte [10] e pela União Europeia [11], devido à grande concentração das reservas desse metal pelos chineses [12].

Aliado a isso, a extração primária de TR resulta em produtos tóxicos do processo de lixiviação ácida, além do que, os minérios estão quase sempre misturados com elementos radioativos como o Tório e o Urânio [13], [14]. Assim, para cada tonelada de metais TR produzida uma quantidade superior de resíduos tóxicos incluindo material radioativo são gerados [15] [14] [13].

O processo de decrepitação por hidrogênio, além de ser utilizado na produção primária de imãs de TR, está sendo estudado principalmente na reciclagem de imãs de discos rígidos de computadores. O objetivo principal é recuperar um pó pronto ou quase pronto para a fabricação de novos imãs.

Nesse tema, esse trabalho pretende contribuir para a reciclagem de materiais eletrônicos, especialmente na caracterização e recuperação de imãs de TR, pelo estudo da técnica de decrepitação seletiva por H₂.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estabelecer uma rota de recuperação dos elementos TR, em especial o neodímio, de ímãs provenientes de resíduos de fones de ouvidos.

2.2 Objetivos Específicos

- a. Caracterização de diferentes modelos de fones de ouvido objetivando identificar os diferentes materiais presentes;
- b. Caracterização dos ímãs qualitativamente e quantitativamente;
- Avaliar condições de pré-processamento de imãs para a etapa de decrepitação;
- d. Obter uma possível rota de processamento de fones de ouvido danificados e obsoletos para a recuperação de imãs utilizando o hidrogênio.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 REEE

Nos termos do Art. 3° da diretiva 2012/96 do Parlamento Europeu, Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (EEE) podem ser definidos como todos os equipamentos cujo correto funcionamento depende de correntes elétricas ou campos magnéticos, como também os equipamentos para geração, transferência e medição dessas correntes e campos fabricados para utilização com uma tensão nominal não superior a 1000 V para corrente alternada e 1500 V para correntes contínuas. Já os Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (REEE) são definidos como todos os componentes, subconjuntos e materiais consumíveis que fazem parte desses equipamentos no momento que em que são descartados [16].

Os REEE possuem grande parte da tabela periódica, incluindo materiais perigosos e metais valiosos. Por isso, depositá-los em aterros implica na perda de metais valiosos e a disposição inadequada pode resultar em prejuízos para o meio ambiente e para a saúde humana [17].

Segundo Baldé et al.(2017), os REEE abrangem seis categorias: (1) equipamentos de refrigeração e congelamento (ar condicionado, refrigeradores, freezes); (2) Telas, monitores (televisores, notebook, laptops, tablets); (3) Lâmpadas (fluorescentes, lâmpadas de descarga de alta intensidade, LED); (4) Grandes equipamentos (maquinas de lavar louças, lavadoras e secadoras de roupas, painéis fotovoltaicos); (5) equipamentos pequenos (micro-ondas, calculadoras, brinquedos elétricos, ferramentas elétricas, torradeiras, câmeras de vídeo); (6) pequenos equipamentos de TI e telecomunicação (smartphones, GPS, computadores pessoais, impressoras, roteadores). Nesse contexto, cada produto das seis categorias possui diferentes ciclos de vida, valor econômico e impacto à saúde e ao meio ambiente se reciclados inadequadamente [18].

Atualmente, níveis mais altos de renda, urbanização e industrialização estão levando a um consumo crescente de equipamentos eletroeletrônicos e, consequentemente, a geração de maiores quantidades desse tipo de resíduo. As

redes e serviços de telefonia celular e banda larga, por exemplo, alcançaram 3,6 bilhões de pessoas em 2017, levando a internet a aproximadamente metade da população mundial, e os serviços pré-pagos tornaram-se acessíveis na maioria dos países. Nesse contexto, os preços dos serviços continuam caindo, ao mesmo tempo, que os preços dos equipamentos de TI, como computadores, periféricos, TVS, *laptops* e *smartphones* também se tornam mais acessíveis. O número de pessoas que possuem vários dispositivos incluindo *smartphones*, *laptops*, *tablets* e leitores de livros eletrônicos também está crescendo e os consumidores trocam seus dispositivos com uma frequência cada vez maior para acompanhar as mudanças tecnológicas [18]. Na Figura 1 se ilustra a tendência das pessoas em possuírem múltiplos equipamentos eletroeletrônicos.



Figura 1 – Uma pessoa, vários EEE. Adaptado: The Global E-waste Monitor – 2017 [18].

Em 2016, a quantidade total estimada de REEE gerado no planeta foi de 44,7 milhões de toneladas. O Brasil foi o segundo maior produtor de REEE nas Américas com 1,5 milhões de toneladas, atrás apenas dos EUA que produziu 6,3 milhões de toneladas [18].

Em 2019, novamente o Brasil foi o segundo maior gerador de REEE nas américas produzindo cerca 10,2 Kg de REEE por pessoa, cerca de 2,14 milhões de toneladas de REEE. No topo, encontra-se os EUA que produziu cerca de 6,91 milhões de toneladas de REEE em 2019 [19].

Infelizmente, os percentuais de reciclagem para este tipo de resíduos ainda

são quase inexpressivos. Em 2021 o Brasil deve alcançar um percentual de reciclagem de apenas 1% [20].

3.2 Legislação

De acordo com o artigo 4° da Diretiva 2002/95/CE, conhecida como (RoHS), equipamentos elétricos e eletrônicos colocados no mercado europeu não podem conter, ou possuem limites estabelecidos de, chumbo, mercúrio, cádmio, cromo hexavalente, polibromobifenilo (PBB) e/ou éter de difenilopolibromado (PBDE) [21].

Já a Diretiva europeia 2002/96/CE estabelece um sistema de logística reversa, possibilitando ao consumidor final a entrega de REEE sem encargos aos fabricantes que garantirão um destino correto aos resíduos [22].

No Brasil, a regulamentação (Lei 12035/2010) estabelece a política nacional de resíduos sólidos. Segundo o Art. 33º todos os fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes são obrigados a estruturar e implantar sistemas de logística reversa para: produtos eletroeletrônicos e seus componentes (REEE); lâmpadas fluorescentes, de vapor de sódio e mercúrio e de luz mista; óleos lubrificantes, seus resíduos e embalagens; pneus; pilhas e baterias; agrotóxicos, seus resíduos e embalagens [23].

Em 2020, a legislação do Brasil avançou com o decreto nº 10240 que regulamenta alguns pontos da (Lei 12035/2010), como exemplo o Art. 33º, e complementa o decreto nº 9177 de 2017, quanto à implementação do sistema de logística reversa de REEE e seus componentes de uso residencial [20] [24].

O Anexo I do decreto nº 10240 estabelece uma ampla lista de REEE objeto do sistema de logística reversa. De acordo com a regulamentação de fone de ouvido à geladeira terão um destino adequado como também outros REEE. Conforme o decreto segue alguns exemplos dos objetos abrangidos: abridor de vinho elétrico, abridor elétrico de latas, adaptador wireless usb (universal serial bus), adaptadores em geral, adega, amplificador de áudio, antena digital, aparador de barba, aparador de grama, aparelho de aquecimento elétricos para ambiente, aparelho de ar condicionado de janela, aparelho de ar condicionado

portátil, aparelho de ar condicionado split, aparelho de barbear, aparelho de depilar e aparar pelos, aparelho de massagem e outros aparelhos para o cuidado do corpo, aparelho de rádio e sistemas de som, aparelho de televisão, aspirador, fone de ouvido, microcomputador, micro-ondas, autofalante, torneira elétrica, torradeira [20].

A meta do governo federal é de levar até 2025 a logística reversa utilizando ecopontos de coleta de REEE para 400 cidades. Em 2021, já contam com ecopontos 5 cidades (Florianópolis, Campo Grande, Vitória, Manaus, Maceió). Além disso, outras 9 cidades serão contempladas com pontos de coleta ainda em 2021. Portanto, será de responsabilidade dos fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes manter a logística reversa dos itens descartados, consequentemente, eles deverão fazer a manutenção do espaço utilizado, como também contratar empresas e cooperativas de reciclagem [25]. A Tabela 1 estabelece um cronograma e meta percentual de REEE a ser coletado e destinado anualmente pelo sistema de logística reversa nacional conforme decreto nº 10240 de 2020.

Tabela 1 - Meta percentual de REEE a ser coletada e destinada anualmente conforme cronograma estabelecido pelo decreto nº 10240 de 2020

ANO 1 - 2021	ANO 2 - 2022	ANO 3 - 2023	ANO 4 - 2024	ANO 5 - 2025
1%	3%	6%	12%	17%

3.3 Terras Raras

Os elementos de TR são: Lantânio (La), Cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), Promécio (Pr), Samário (Sm), Európio (Eu), Gadolínio (Gd), Térbio (Tb), Disprósio (Dy), Hólmio (Ho), Érbio (Er), Túlio (Tm), Itérbio (Yb), Lutécio (Lu), Escândio (Sc), Ítrio (Y). São um grupo de elementos químicos que possuem propriedades físico-químicas semelhantes e encontrados em pequenas concentrações. Originalmente, são conhecidos como "terras-raras" pela sua ocorrência em óxidos ou "terras" na terminologia arcaica. No entanto, não são relativamente raros, já que o elemento túlio, o mais raro dos TR é mais comum que outros metais não considerados raros como o arsênio (As), cádmio (Cd),

mercúrio (Hg) e selênio (Se) [26] [27].

A mineração, beneficiamento e separação desses metais resultam em produtos tóxicos do processo de lixiviação ácida e os minérios estão quase sempre misturados com elementos radioativos como o Tório e o Urânio [13], [14]. Em decorrência deste fato, para cada tonelada de TR produzida a partir de minérios, uma quantidade superior de resíduos tóxicos incluindo material radioativo são gerados [15].

Os principais minérios explorados comercialmente são: a monazita, um fosfato de formula química (TR)PO₄, que é um mineral com 50-78% de TR leves (Nd, Ce, La) e com a presença de tório e urânio; Bastnaesita que é um fluorcarbonato de fórmula (TRCO₃F) de TR leves (60-70%) e ítrio; Xenotima que é um fosfato de ítrio e de TR pesadas (54-65%) [26].

Na Tabela **2** se apresenta a composição em massa dos principais minérios de TR explorados comercialmente.

Tabela 2 - Composição em massa dos principais minérios de TR (%). Adaptado [26]

	Monazita	Bastnaesita	Xenotima
Pr ₆ 0 ₁₁	5	2,94	0,8
Nd_2O_3	15	0,5	2,8
La ₂ O ₃	22	25,7	3,2
CeO ₂	44	49,8	4,4
Y2O ₃	2	0,2	60
ThO ₂	9	0,1	0,5
Outros	3	20,76	28,3

A China é o país com maior influência quanto à oferta mundial de elementos de TR, fornecendo 95% (média de 2010-2014) da produção do planeta. Nesse contexto, a taxa de dependência da UE para esses elementos é de 100%. Por isso, são considerados críticos pela UE quase todos os elementos TR: disprósio, érbio, európio, gadolínio, hólmio, lutécio, térbio, túlio, itérbio, ítrio, lantânio, cério, praseodímio, neodímio, samário [11].

De acordo com Mancheri et. al, os Chineses continuam controlando este mercado com mais de 90% do fornecimento global de TR, sendo o maior

exportador, produtor e consumidor desses elementos. Nesse contexto, o sistema de extração de TR dos Chineses é incomparável, possuindo uma grande capacidade de produção, infraestrutura e canais de distribuição, além de muita experiência de extração [28].

O departamento de energia dos Estados Unidos considera crítico alguns elementos de TR: neodímio, disprósio, európio, térbio, ítrio. Pois, a dependência de TR dos chineses pode afetar a implantação de tecnologias de energia limpa que utilizam esses metais, como por exemplo turbinas eólicas e veículos elétricos. O lantânio e o cério são algumas das TR mais disponíveis, mas ainda podem se tornar críticos em alguns anos. Eles são utilizados pela indústria do refino do petróleo, no craqueamento catalítico. O lantânio também é utilizado em baterias de veículos elétricos e iluminação [10].

Já o neodímio tem sido utilizado nos imãs de motores elétricos, discos rígidos de computadores (HDs), turbinas eólicas, alto-falantes, [29] e fones de ouvido. Em 2015, a produção primária do óxido de neodímio para fabricação de imãs foi de 44761 toneladas e 5392 toneladas para o óxido de disprósio, um aumento de 54% na produção de neodímio e de 77% do disprósio em relação à produção de 2010 [29].

Na Figura 2 se ilustra a matriz de criticidade de metais (2015-2025) elaborada pelo departamento de energia dos EUA fornecendo uma classificação de importância para a energia limpa e para o risco de escassez.

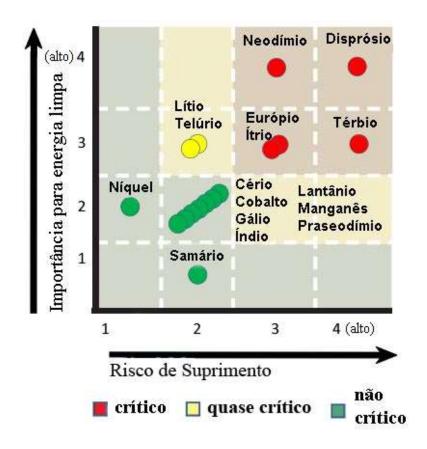


Figura 2 - Matriz de criticidade de metais elaborada pelo departamento de energia dos Estados Unidos da América do Norte fornecendo uma classificação de importância para a energia limpa e para o risco de escassez (2015-2025).

Fonte: Critical Materials Strategy, U.S. Department of Energy 2011 [10]. (Tradução: Autor)

Os riscos de escassez associado à concentração da produção desses metais é agravado pela grau reduzido de elementos que podem substituí-los e pelas baixas taxas de reciclagem desses materiais [11]. No entanto, estes elementos críticos podem ser encontrados, com potencial para reciclagem, em produtos usados massivamente, como: imãs NdFeB (Pr, Nd, Dy) usados largamente em fones de ouvido e HDs, baterias de níquel-metal-hidreto (Pr, Nd) e lâmpadas fluorescentes (Eu, Tb, Y) [30].

Embora exista uma grande quantidade de estudos em escala de laboratório sobre a reciclagem de REEE, até 2011 menos de 1% dos TR presentes nos REEE foi reciclado [31].

Em 2016, menos de 1% dos TR presentes nos REEE ainda eram

3.4 Fones de ouvido

Headphones, earphones, earbuds, ou simplesmente fones de ouvido, podem ser definidos como um dispositivo capaz de converter energia elétrica em energia sonora. A primeira patente de um fone de ouvido foi concedida em 1891 [1], no entanto em 1910 Nathaniel Baldwin inventou o que se tornou os fones de ouvido modernos [2], já algumas décadas depois os fones tornaram-se um sucesso com a chegada dos Walkmans. Atualmente, são considerados um acessório indispensável aos smartphones e tablets. Por isso, um fone auricular acompanha quase todo smartphone e tablet vendidos. Além disso, seguem a tendência de incorporar novas funções, como por exemplo, a de microfone.

Podem ser classificados de muitas formas, mas de uma maneira bem simplificada podem ser divididos em apenas dois grupos: internos e externos. Nesse contexto, os fones internos são encaixados ou inseridos no canal auditivo, enquanto que os externos são encaixados sobre as orelhas[4] [33]

Na Figura **3** se mostra os componentes típicos de um fone de ouvido comercial desde o conector até a estrutura metálica em que os imãs ficam fixados. Na sequência, estão as descrições dos principais componentes de um fone de ouvido.



Figura 3 - Fone de ouvido desmontado com indicação dos principais componentes (Fonte: Autor)

3.4.1 Bobinas

Trata-se de fios de cobre muitos finos enrolados. Nos fones, encontramse posicionadas ao redor de um imã, transformando-se em um imã temporário quando recebe energia elétrica. Desse modo, de acordo com a polaridade, consegue ser atraído ou repelido pelo imã fazendo o diafragma vibrar. Quanto mais fios, maior será a vibração dentro dos fones e melhor será a qualidade do som [34].

3.4.2 Diafragma

Cada fone de ouvido possui um diafragma que é colado à bobina. Tratase de um filme polimérico muito fino que possui a função de vibrar e produzir ondas sonoras [34].

3.4.3 Cabos

Os cabos são fios de cobre com revestimento polimérico que transportam os sinais elétricos de um dispositivo até os fones de ouvido [34].

3.4.4 **Ímãs**

Também conhecidos como "drivers", os imãs são os "motores" dos fones de ouvido. Em conjunto com as bobinas, os imãs fazem o diafragma dos fones vibrar [34].

3.4.5 Conexões

A função das conexões é intuitiva, isto é, conectar os fones a um dispositivo[34]. Suspeita-se que, por algum tempo, elas foram responsáveis pela obsolescência programada de muitos fones. Desse modo, cada fabricante utilizava o seu próprio padrão que ainda era alterado quase que a cada novo dispositivo lançado.

3.4.6 Placa de circuito impresso

Os fones seguem a tendência de incorporar um microfone. Para isso, um microfone encontra-se inserido em uma PCI que controla o acionamento do

microfone quando um botão é acionado [34].

3.5 Ímãs

3.5.1 Ímãs de NdFeB

Imãs contemporâneos são manufaturados com TR, que se ligam ao boro possibilitando a fabricação de imãs menores e de maior produto de energia máxima [35]. Esses imãs estão presentes em motores de veículos híbridos, carros elétricos, turbinas eólicas [10], discos rígidos de computadores (HDs) [36] e fones de ouvidos.

Em 1970, logo após a descoberta dos imãs SmCo os laboratórios de pesquisa da General Motors (GM) passaram a buscar um substituto mais barato e de melhores propriedades magnéticas, permitindo uma redução do tamanho dos imãs. Na teoria, utilização de imãs menores teria um efeito multiplicador, já que poderia reduz o tamanho do subconjunto do qual os imãs fazem parte. Nesse contexto, a redução da perda de massa dos componentes também poderia aumentar a economia de combustível dos veículos [37].

Os imãs NdFeB surgiram em 1984 como substitutos dos imãs SmCo₅ pela Sumitomo Special Metals Co no Japão e pela General Motors Corp nos EUA. Além de possuírem propriedades magnéticas superiores esses imãs apresentam menores custos de fabricação, já que o ferro (Fe) é mais barato que cobalto (Co) e o neodímio (Nd) é mais barato que o samário (Sm)[38].

Segundo Kronmüller (1987, apud Barbosa, 2005) imás permanentes devem ser compostos por duas fases, uma fase não magnética e a outra ferromagnética. Desse modo, a fase não magnética deverá isolar os grãos magnéticos uns dos outros [39].

De acordo com Fu et al.(2013), verifica-se na microestrutura da liga neodímio-ferro-boro a fase ferromagnética $Nd_2Fe_{14}B$ em grãos uniaxiais e uma fase rica em neodímio ($NdFe_4B_4$) isolando os grãos ferromagnéticos [40].

Outros elementos químicos também são encontrados nesses imãs: Al, Co, Cu, Dy, , Ni, Pr, Tb [41]. Esses metais são adicionados com o objetivo de alterar propriedades como a coercitividade, temperatura de Curie, temperatura na qual uma determinada liga metálica perde suas características magnéticas,

remanescência ou ainda melhorar a resistência à corrosão da liga.

Revestimentos protetores contra a corrosão para imãs de TR vêm sendo estudados desde o nascimento das ligas (Nd-Pr)Fe-B. Desde 1990 os revestimentos de Ni, Zn (Zn e suas ligas) e Cr aplicados por eletrodeposição ou deposição química, ou ainda revestimentos à base de resina epóxi passaram a ser utilizados como revestimentos protetores de imãs permanentes. Atualmente, as patentes estão voltadas para o desenvolvimento de ligas magnéticas de maior resistência à corrosão por meio da adição de elementos como Ga, Al, Dy, Ho, Ni e Co [42].

A principal desvantagem destes imãs é que eles perdem seu magnetismo permanente em aproximadamente 312 °C (temperatura de Curie) [43], logo não são recomendados para aplicações em altas temperaturas. Isso resulta em uma dependência forte de temperatura das propriedades magnéticas [38].

Fabricação

Em 1983, quase que simultaneamente, os imãs NdFeB surgiram pela Sumitomo Special Company no Japão e pela General Motors Corp nos EUA. No entanto, diferentes processos de fabricação foram utilizados. A rota de processamento utilizada pela Sumitomo é um método de metalurgia do pó convencional para produção de imãs anisotrópicos sinterizados. Já o processamento utilizado pela General Motors Corp utiliza solidificação rápida para obtenção de imãs isotrópicos. Enfim, o produto de energia máximo (BH) dos imãs manufaturados por solidificação rápida era muito menor do que os produzidos por metalurgia do pó convencional [44]. A Tabela 3 compara as propriedades de imãs produzidos por metalurgia do pó convencional e solidificação rápida.

Tabela 3 – Comparativo de propriedades de imãs produzidos por solidificação rápida e metalurgia do pó convencional. Fonte: Sagawa (1984, apud Mossa, 2016), Croat (1984, apud Mossa, 2016) [44].

Propriedades	Metalurgia do pó convencional	Solidificação rápida
Remanência (Bt)	1,23 T	0,82 T
Coercitividade intrínseca (Hci)	969 kAm ⁻¹	1194 kAm ⁻¹
Coercitividade (HcB)	880 kAm ⁻¹	557 kAm ⁻¹
Produto de energia máxima (BH)	290 kJ/m³	114 kJ/m³
Densidade	7,4 g/cm³	7,55 g/cm³
Dureza	600 HV	600 HV

Atualmente, também são fabricados ímãs NdFeB compósitos, fabricados por pós aglomerados numa matriz polimérica por meio de técnicas como solidificação rápida, mas possuem propriedades magnéticas inferiores aos obtidos por sinterização devido à presença da fase polimérica. Apesar de possuírem propriedades inferiores, podem ser fabricados por injeção e por alguns processos de conformação mecânica como por exemplo a laminação, permitindo a obtenção de peças com maior complexidade geométrica quando comparados aos magnetos sinterizados [45].

A escolha do processo de fabricação estará ligada a aplicação que o imã terá, pois por meio da metalurgia do pó convencional é possível obter maior energia (BH), mas possui limitação de formato e processo de fabricação. Já os imãs compósitos podem ser fabricados com uma maior variabilidade geométrica, mas com propriedades magnéticas inferiores devido a presença da fase polimérica.

3.5.2 Ímãs de Ferrite

Imãs de ferrite podem ser definidos como compostos magnéticos que utilizam Estrôncio ou Bário, com óxido de ferro. São imãs de gerações anteriores quando comparados aos imãs de TR.

A hexaferrite (SrFe₁₂O₁₉) do tipo M foi descoberta na década de 50 pelos laboratórios da Philips. [46]

Possuem propriedades magnéticas inferiores, como o produto de energia máxima, no entanto possuem temperatura de Curie superior aos compostos magnéticos de TR. Ferrite de estrôncio (SrFe₁₂O₁₉) possui temperatura de Curie de 464°C [47], enquanto que a ferrita de Bário (BaFe₁₂O₁₉) possui temperatura de Curie de 453°C [48].

3.6 Métodos de reciclagem de imãs de TR

A seguir serão apresentadas as principais técnicas/processos que tem sido objeto de estudos para a recuperação e reciclagem de elementos TR.

3.6.1 Processos Hidrometalúrgicos

Os processos hidrometalúrgicos consistem na dissolução/lixiviação de metais em ácidos ou bases para posterior recuperação por diferentes processos: precipitação (química ou física), extração por solventes, entre outros. São processos originalmente utilizados na produção primária de metais e que passaram a ser utilizados/adaptados na recuperação de metais de resíduos eletrônicos.

a) Lixiviação

A etapa de lixiviação pode ser definida como um processo de extração de metais envolvendo reações de dissolução em meio aquoso. Na mineração, a lixiviação é um processo aplicado tradicionalmente na extração de ouro, alumínio, urânio, cobre, terras raras e outros.

Normalmente, a etapa de lixiviação inicia com a dissolução das sucatas de TR obtidas de REEE em ácidos ou bases: HNO₃, H₂SO₄, HCI [49] e NaOH [50]. Segundo Lee (2013, apud Peelman, 2014) a escolha do ácido depende da operação unitária subsequente: H₂SO₄ para precipitação seletiva e HCl para extração por solventes. Já o ácido nítrico é evitado devido à formação de efluentes com nitratos que são difíceis de tratar quando comparados a outros efluentes [51].

A lixiviação de metais de TR é bastante eficiente com ácido sulfúrico e clorídrico [51], [52], [54] podendo atingir mais de 95% de eficiência para o Nd.

Diferentes parâmetros de lixiviação de ímãs de neodímio de discos rígidos com diferentes ácidos têm sido testados por alguns autores, entre eles, Munchen (2016), que estudou a lixiviação com ácido sulfúrico e obteve os melhores resultados com temperatura de 70°C, razão sólido/líquido 1:20 e 30 min [41].

As equações abaixo apresentam as reações do neodímio com o ácido sulfúrico durante a etapa de lixiviação. O ferro, neodímio e o boro entram na solução na forma de Fe(II), Nd(III) e B(III), respectivamente [53].

Nd (s) +
$$H_2SO_4$$
 (aq) \to Nd³⁺ (aq) + H_2 (g) + SO_4 ⁻ (aq) (1)

Fe (s) +
$$H_2SO_4$$
 (aq) \rightarrow Fe²⁺ (aq) + H_2 (g) + SO_4 (aq) (2)

$$B(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow B^{3+}(aq) + H_2(g) + SO_4(aq)$$
 (3)

Já Périgo et al.(2015), patentearam um processo de reciclagem desses imãs em meio ácido utilizando processos de lixiviação com soluções de ácido clorídrico, ácido nítrico e precipitação seletiva como oxalato de neodímio e a conversão do óxido de neodímio por tratamento térmico [54].

b) Precipitação Seletiva

No contexto hidrometalúrgico, a precipitação pode ser definida como uma etapa de extração seletiva de metais.

Na mineração primária, os métodos tradicionais de precipitação de metais de TR de outros elementos são: precipitação dos hidróxidos, dos oxalatos e dos fluoretos [26].

Lyman & Palmer (1992) patentearam um processo de recuperação de metais de TR na forma de duplo sal de sulfato, utilizando um hidróxido de um elemento alcalino (Na ou K) ou amônio para precipitação em solução de ácido sulfúrico [55].

Munchen (2016) estudou a precipitação seletiva do Nd na forma de duplo sal NaNd(SO₄)₂.H₂O do ácido Sulfúrico com NaOH, no entanto uma etapa posterior é necessária para a obtenção do óxido de Nd utilizado na manufatura

de ímãs NdFeB [53].

Depois de estudar parâmetros na etapa de lixiviação de imãs, Munchen (2021) utilizou técnica de precipitação para obter elementos TR utilizado um ácido orgânico, ácido oxálico, e ferro (Fe) com hidróxido de sódio (NaOH) em diferentes métodos.[56]

Metais de TR também podem ser precipitados de solução como oxalato ou fluoreto por meio da adição de ácido oxálico ou HF [49]. A equação abaixo demonstra a obtenção do oxalato de neodímio por meio do uso do ácido oxálico e clorídrico: [53].

$$2NdCl_3 + 3H_2C_2O_4 (s) \rightarrow Nd_2(C_2O_4)_3 (s) + 6HCl (aq)$$
 (4)

c) Extração por solventes

Trata-se de um processo em que metais na fase aquosa reagem com um reagente orgânico formando um complexo organometálico.

Em 1942, a extração por solventes foi utilizada pela primeira vez no contexto hidrometalúrgico durante o projeto Manhattan para a produção da bomba atômica, em que se desejava obter o nitrato de Uranila de alta pureza utilizando éter como solvente em solução de ácido nítrico. Posteriormente, foi utilizada para obtenção de outros metais como Co, Cu, Ga, Ge, Hf, Mo, Ni, Nb, W, Ta, TR, U, V, Zn, Zr, e os metais do grupo da platina [57].

Atualmente, a extração por solventes é a operação unitária mais utilizada na separação de metais de TR de minérios. No passado, esses metais eram separados por sucessivas recristalizações e precipitações [58].

Padhan et al. (2017), estudaram a extração de neodímio e disprósio a partir de imãs NdFeB utilizando o solvente orgânico Cyanex 302 variando o pH a fim de extrair inicialmente o disprósio e após o neodímio. Na sequência, os autores avaliaram o ácido clorídrico, sulfúrico e nítrico como soluções extratoras. O ácido sulfúrico foi a solução extratora mais eficiente e o ácido nítrico a solução extratora menos eficiente [59].

3.6.2 Processos Pirometalúrgicos

Trata-se do principal método de obtenção de metais. Consiste no

tratamento de minérios e concentrados a altas temperaturas.

Os processos tradicionais de pirometalurgia baseiam-se na concentração de metais em uma fase metálica e a rejeição dos materiais indesejados em outra (escória).

Dentro da temática da recuperação de TR de imãs destacam-se os seguintes processos: refinamento por electroslag, extração líquido-líquido, fusão direta e extração por fase gasosa [53].

Processos pirometalúrgicas foram desenvolvidas como uma alternativa às rotas hidrometalúrgicas. Os processos pirometalúrgicos possuem a vantagem de possuírem menos de etapas quando comparados aos processos hidrometalúrgicos. Além disso, outras vantagens são: aplicáveis a todos os tipos de composições magnéticas; possibilidade de obtenção de elementos de TR em estado metálico; não geração de efluentes. Mas, possuem como desvantagens: alto custo de investimento em fornos; os elementos de TR precisam ser extraídos das escórias; os elementos de TR são obtidos como misturas e é necessária uma separação adicional [31].

Rotas pirometalúrgicas de reprocessamento de imãs permitem a refusão das ligas de elementos TR (fusão direta) ou extração dos elementos de TR no estado metálico (extração de metal líquido). Outras processos pirometalúrgicos são mais apropriados para ligas de elementos de TR oxidados (refinação por electroslag ou pelo método da escória de vidro) [31].

a) Refino por electroslag

O refino por electroslag é um método de reprocessamento promissor para a reciclagem de grandes volumes de imãs, mas apresentam algumas desvantagens: não é muito eficaz em materiais granulados devido ao pequeno tamanho de partícula e níveis altos de contaminação; não separa elementos de TR de metais de transição; necessidade de matéria prima (ímãs) sem contaminação [49].

O princípio básico de separação de elementos de TR pelo refino por electroslag trata-se de diferença de densidade. Inicialmente, nesse processo os imãs são fundidos na forma de um ânodo consumível ou por adição a um banho fundido. Na sequência, um fluxo reativo (mistura fundida de CaCl₂, CaF, à qual

um fluoreto de TR pode ser adicionado opcionalmente) é usado para remover carbono (C), nitrogênio (N), oxigênio (O) e impurezas metálicas, como o lítio (Li), sódio (Na) e alumínio (Al) [49]. Após o processo de redução, o metal é transferido do cadinho para um molde refrigerado, deixando as impurezas (escória) na parte superior do metal fundido [31].

b) Extração líquido-líquido

A técnica de extração de metal líquido pode ser comparada com a tradicional extração por solventes líquido-líquido, mas utilizando solventes de metais líquidos. Desse modo, esse processo consiste na dissolução seletiva da liga de TR por um sistema de ligas líquidas [31].

Ellis et al.(1995), patentearam um método de recuperação de metais de TR, que consiste na fundição da liga de TR e a utilização de um extrator líquido pertencente ao Grupo II A, como por exemplo, Mg, Ca ou Ba, no qual a terra rara é solúvel no estado fundido, utilizando temperatura e tempo efetivo para extrair o metal desejado para o extrator líquido fundido. Na última etapa, o metal de TR é separado do metal de extração por sublimação a vácuo ou destilação [60].

O neodímio pode ser extraído dos imãs NdFeB utilizando magnésio (Mg) na forma líquida, já que ele é solúvel nesse metal líquido e o ferro (Fe) insolúvel. Portanto, uma mistura líquida de neodímio (Nd) e magnésio (Mg) é formada e pode ser extraída. Então, o Nd é removido da liga NdMg por destilação à vácuo, sendo o magnésio utilizado no processo reciclado [31],[60].

c) Extração em fase gasosa

Trata-se de um método para separação de lantanídeos utilizando o transporte químico com AlCI. Nesse método, os imãs são atacados com HCI e transformados em cloretos voláteis e separados com base na diferença de volatilidade.[61]

Este processo apresenta um consumo de grandes quantidades de cloro gasoso. Além disso, o cloreto de alumínio utilizado no processo é muito corrosivo [31].

d) Fusão direta

A técnica de fusão direta de imãs NdFeB é relativamente pouco eficiente, pois os elementos de TR oxidam e acabam na escória formada. Além disso, o processo não consegue remover o carbono presente e essa impureza resulta em uma liga de propriedades magnéticas inferiores [31].

3.6.3 Processamento por hidrogênio

A utilização de hidrogênio vem sendo estudada na reciclagem de TR com foco na possibilidade de obtenção de um pó hidrogenado pronto, ou quase pronto, para manufatura de novos imãs, diferente dos processos hidrometalúrgicos, em que deseja-se extrair TR dos imãs para que sejam utilizados como matérias primas na fabricação de novos imãs, necessitando que todos os outros componentes (Fe, B, Co, Tb, Al, Cu, Dy) sejam adicionados novamente [36].

A utilização de hidrogênio na reciclagem de compostos magnéticos permitiu também a extração do neodímio por processos menos agressivos ambientalmente, não envolvendo a utilização de ácidos, como a patente de Alberto et al.(2013), em que o óxido de neodímio é obtido a partir de um pó de imã hidratado por um processo que emprega o uso de oxidação com água oxigenada [62].

a) Decrepitação por hidrogênio

Trata-se de um processo de transformação de imãs rígidos de TR em pó por uma reação química denominada de decrepitação por hidrogênio. Nesse processo, deseja-se obter um pó de baixa granulometria eliminando as etapas de moagem e de desmagnetização térmica.

Ao reagir com o hidrogênio, imãs NdFeB tornam-se desmagnetizados [63]. A absorção de hidrogênio pela liga não representa prejuízo ao pó obtido em termos de propriedades magnéticas, já que o hidrogênio será eliminado na etapa de sinterização de novos imãs [36].

O hidrogênio é absorvido por esses imãs devido à afinidade química entre o neodímio e o hidrogênio, que consegue entrar na fase ligante (rica em neodímio) descolando os grãos e ocupando posições intersticiais na fase granular (NdFeB) levando à hidrogenação da liga ($NdFeBH_X$) que causa uma expansão da estrutura cristalina e microestrutura que transforma a liga em pó [64].

Na equação 5 se ilustra o processo de hidrogenação para a fase matriz:

$$TR_2Fe_{14}B + xH_2 \to TR_2Fe_{14}BH_X + \Delta H$$
 (5)

O processo de hidrogenação para a fase rica em neodímio pode ser descrito pela equação:

$$Nd + xH_2 \to NdH_X + \Delta H \tag{6}$$

Na Figura 4 pode-se verificar uma ilustração do processo de decripitação por hidrogênio. No início, o material magnético é formado por duas fases: uma rica em neodímio (de cor vermelha na figura) e outra de cor amarela (NdFeB). No entanto, com a exposição do ímã ao hidrogênio a fase rica em neodímio que liga os grãos NdFeB, acaba absorvendo o hidrogênio por conta de sua afinidade química. Portanto, pode-se verificar o colapso do material magnético conforme ilustração na Figura 4.

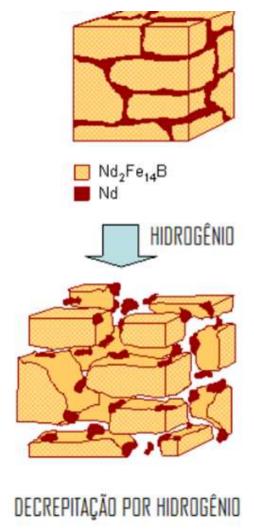


Figura 4 – Ilustração do colapso do material magnético por meio do processo de decrepitação por hidrogênio. Fonte: [65]. Adaptado por (Carvalho, M. A.) [45]

Harris et al. patentearam um processo de decrepitação por hidrogênio em 1978 referindo-se a uma rota de obtenção de pós SmCo [66]. Em 1983, assim que os imãs NdFeB foram anunciados, iniciaram-se os estudos da absorção de hidrogênio por essas novas ligas [63].

McGuiness et al. produziram imãs de TR por uma rota de decrepitação por hidrogênio e moagem por atrito utilizando pressões de 40 bar e temperatura ambiente na etapa de decrepitação [67].

McGuiness et al.(1988), estudaram o processo de absorção e dessorção de hidrogênio por ligas de TR, verificando que para a estequiometria $Nd_2Fe_{14}B$ a absorção de hidrogênio só pode ser alcançada em temperaturas elevadas, não

reagindo em temperatura ambiente [68]. Segundo Harris (1987, apud Carvalho, 2013) foi necessário aquecer essa liga até 160°C para que a reação do hidrogênio com os imãs ocorresse [45].

Walton et al. obtiveram a eficiência de extração de cerca de 90 ± 5% utilizando o método de decrepitação e processamento mecânico em imãs de discos rígidos de computadores (HDs), fraturados previamente, e depois processados por tambores rotativos por 2 horas à temperatura ambiente e 2 bar com rotação por 50 min a 60 rpm [36].

O processo utilizado por Walton também pode ser utilizado em outros produtos obsoletos como fones de ouvido. Walton explica que para que 100% dos imãs íntegros (não fraturados) de HDs reagissem ao hidrogênio a uma pressão de 10 bar, os ímãs precisavam ser aquecidos acima de 170° C ou ter o revestimento removido antes do processamento por hidrogênio [36].

Xia et al.(2017) decrepitaram imãs passivados (com película protetora que oferece resistência à corrosão com pressão de 4,5 bar, 2 horas e temperatura ambiente. Eles demonstraram um método de reciclagem que combina decrepitação por hidrogênio de imãs NdFeB sinterizados com o processo *Press-Less*, em que o pó é sinterizado em cadinhos podendo produzir imãs isotrópicos e anisotrópicos sem qualquer adição de novo material [69].

Carvalho (2013) utilizou temperaturas entre 160°C e 180°C e pressão de aproximadamente 1 bar na decrepitação de imãs NdFeB. O pó obtido foi ainda cominuído (moagem fina) para processamento por moldagem de pós por injeção (MPI), uma técnica capaz de fabricar componentes sinterizados com geometrias complexas. O autor conclui que é possível obter imãs anisotrópicos de TR por meio desse processo [45].

Zakotnik et al.(2009), estudaram à reciclagem de imãs de neodímio presentes em HDs, reciclando-os até 4 vezes utilizando decrepitação por hidrogênio, moagem, alinhamento magnético, prensagem e resinterização. Os parâmetros de decrepitação utilizados por ele foram: 1 bar e temperatura ambiente. Os autores verificaram queda progressiva na densidade e nas propriedades magnéticas a cada ciclo de reciclagem. No entanto, a adição de 1% de neodímio em cada ciclo de reciclagem foi suficiente para manter a densidade e as propriedades magnéticas até o último ciclo [70].

b) HDDR (hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação)

Normalmente, a decrepitação por hidrogênio corresponde a primeira etapa (hidrogenação) do processo conhecido como HDDR (hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação). Na etapa de hidrogenação a absorção de H_2 leva a uma expansão da rede cristalina transformando a liga em pó. Após a decrepitação do material, ocorre a desproporção da fase matriz. Em temperaturas de 600 a 900°C, sob atmosfera de hidrogênio, a fase matriz (NdFeB) absorve hidrogênio e se decompõe $(2TRH_{2+X} + 12Fe + Fe_2B)$. Na dessorção Fe2B, Fe e TRHx se recombinam. Desse modo, grãos grosseiros podem ser refinados resultando em um pó altamente coercivo [63].

Na equação abaixo se ilustra o processo HDDR:

$$TR_2Fe_{14}B + xH_2 \to TR_2Fe_{14}BH_X \xrightarrow{\sim 800^{\circ}c} 2TRH_{2+X} + 12Fe + Fe_2B \to TR_2Fe_{14}B + xH_2$$
 (7)

Segundo Takeshita et al.(1989, apud RAGG, 1997) o processo HDDR converte grão grosseiros (~ 100 μm) do material inicial, em pós constituídos por grãos ultra finos (~ 0,3 μm). Os grãos ultra finos obtidos por essa técnica possuem o tamanho aproximado de um domínio magnético resultando em um pó de alta coercitividade[71]. A técnica HDDR é utilizada para fabricação de imãs altamente coercitivos [39].

4. PROCEDIMENTOEXPERIMENTAL

Para a realização da etapa de caracterização, obteve-se uma amostra de resíduos sólidos com 115 fones de ouvido comerciais descartados. Depois de realizada a etapa de caracterização, uma nova amostra de resíduos sólidos foi coletada para a etapa de decrepitação por hidrogênio.

Na Figura 5 se ilustra a classificação utilizada nessa dissertação, em que (A) representa um fone do tipo externo, (B) um auricular do tipo interno e (C) um intra-auricular do tipo interno.



Figura 5 – Classificação de fones de ouvido utilizada nesse trabalho (Fonte: Autor)

Na primeira etapa do trabalho foi realizada a caracterização dos materiais presentes nos fones de ouvido. O procedimento experimental adotado para a caracterização está ilustrado na Figura 6 e consiste na desmontagem manual com posterior caracterização dos principais componentes dos fones por diferentes técnicas: difratometria de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP/OES) e microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS).

Após a etapa de caracterização estudou-se o processo de decrepitação por hidrogênio avaliando os parâmetros: tempo, temperatura, pressão e o tipo de pré-tratamento usado nos imãs.

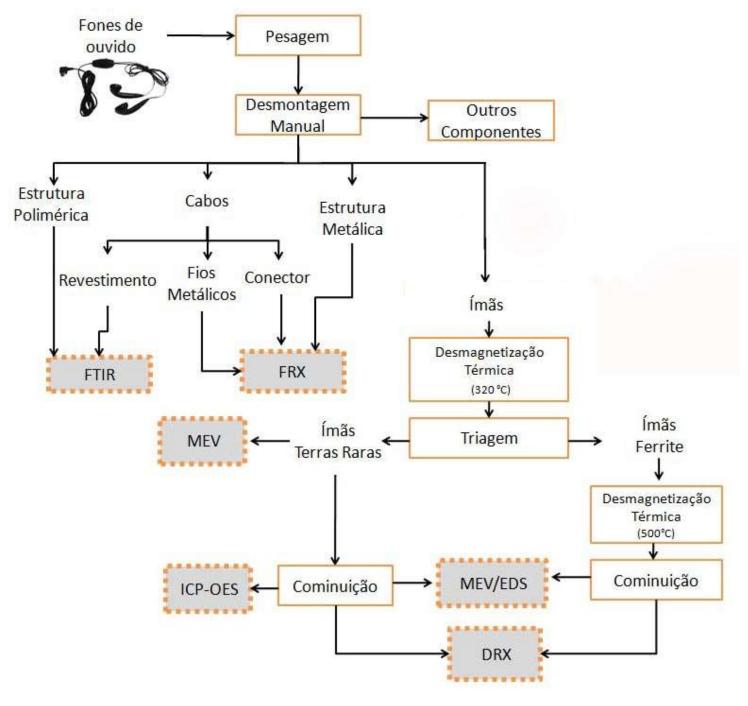


Figura 6 - Fluxograma de caracterização dos resíduos sólidos de fones de ouvido utilizado nesse trabalho que ilustra todas as etapas do processo

4.1 Desmontagem manual

Os fones de ouvido foram desmontados manualmente e seus componentes foram pesados para a avaliação mássica de cada constituinte.

Após a etapa de desmontagem, os principais componentes foram caracterizados de acordo com a técnica mais apropriada para cada material.

4.2 Caracterização dos componentes poliméricos

A estrutura polimérica e o revestimento dos fios e do conector foram analisados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) utilizando o equipamento de marca Perkin Elemer e modelo Spectrum 100. Foram realizadas análises FTIR na estrutura polimérica de 10 amostras e no revestimento dos fios de 16 amostras a fim de identificar todos os possíveis polímeros utilizados.

4.3 Caracterização dos componentes metálicos

A estrutura metálica, fios e os conectores foram caracterizados pelo método de fluorescência de raios X (FRX) com a utilização do equipamento portátil Niton (XL3t gold) equipado com tubo de ânodo fixo de prata e suporte de bancada.

O revestimento polimérico dos cabos e do conector foram removidos previamente em capela com maçarico e chama de GLP para, além de expor o metal, fornecer uma estimativa da quantidade de metal presente nos cabos. Foram analisados 5 cabos com seus respectivos conectores e 12 estruturas metálicas escolhidas aleatoriamente.

4.4 Caracterização dos imãs

Inicialmente, além da desmontagem, os ímãs foram desmagnetizados em forno elétrico do tipo Mufla da marca Sanchis. Com o objetivo de fornecer uma estimativa do número de imãs TR presentes, 115 imãs de fones do tipo interno foram submetidos a um processo de aquecimento de um a cinco minutos até

aproximadamente 320°C, temperatura de Curie dos imãs NdFeB. Nessas temperaturas, os imãs de neodímio perdem seu magnetismo permanente até que sejam remagnetizados (submetidos a um campo elétrico ou magnético capaz de magnetizá-los novamente). Dessa forma, além de desmagnetizar foi possível diferenciá-los dos imãs do tipo ferrite, cuja temperatura de desmagnetização é mais elevada.

Os imãs de ferrite foram posteriormente submetidos à um processo de desmagnetização à 500°C. Após, todos os imãs foram cominuídos individualmente em gral e pistilo a 325 *mesh* e caracterizados.

Com o objetivo de fornecer relações mássicas entre os imãs, 20 fones do tipo auricular interno e 20 fones do tipo intra-auricular foram pesados. Ademais, todos os imãs de fones externos obtidos foram pesados.

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em microscópio de marca Phenom, modelo Pro-X utilizando-se tensão de aceleração de 15 keV acoplado com analisador de energia dispersiva de raios X (EDS).

As análises por ICP foram realizadas com amostras cominuídas a 325 *mesh* e digeridas em água régia a uma razão sólido/líquido 1:200 por 15 minutos à 100°C. Imãs de ferrite demonstraram-se resistentes à digestão em água régia, portanto não foram realizadas análises por ICP nesses magnetos.

As análises por difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro de raios X marca Siemens (BRUKER AXS), modelo D-5000 (θ - θ) equipado com tubo de ânodo fixo de Cu (λ = 1.5406 Å), operando a 40 kV e 40 mA no feixe primário e monocromador curvado de grafite no feixe secundário. As amostras foram analisadas no intervalo angular de 5 a 80° 2 θ em passo de 0,05°/1s utilizando-se fendas de divergência e anti-espalhamento de 1° e 0.6 mm no detector.

4.5 Processamento por hidrogênio

Fones de ouvido do tipo intra-auricular idênticos (sem qualquer identificação do fabricante) aparentemente mesmo modelo foram selecionados para a etapa de decrepitação por H_2 e seus imãs separados das demais estruturas. O critério de escolha utilizado foi selecionar os fones aparentemente idênticos e em maior quantidade com imãs de TR armazenados naquele momento.

A decrepitação por H_2 foi realizada em um reator de pressão fabricado em aço inox 316, conforme ilustrado na Figura 7. O item de número 1 da Figura 7 corresponde ao recipiente em que as amostras foram inseridas; número 2 corresponde à tampa com rosca com entradas para válvula e manômetro; número 3 corresponde ao sistema de travamento com rosca.

O reator foi inserido em óleo de silicone e aquecido de acordo com a matriz de planejamento de experimentos (Figura 8).

Para todos os experimentos, o reator contendo as amostras foi pressurizado com H_2 (6 - 10 bar) e despressurizado rapidamente (2 bar) com objetivo de remoção do ar contido no reator. Esse procedimento de pressurização de despressurização foi repetido três vezes.

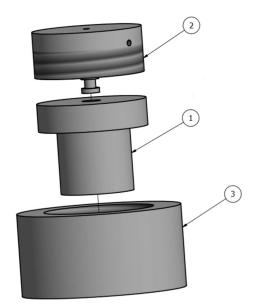


Figura 7 – Desenho mecânico do reator de pressão utilizado nos ensaios de decrepitação de imãs de TR.

(Fonte: Autor)

A matriz de planejamento de experimentos foi montada com os parâmetros utilizados pelos pesquisadores abaixo:

- a) Walton et al.(2015) estudaram o uso do hidrogênio para extrair os imãs de discos rígidos em pó, utilizaram 2 horas à temperatura ambiente e pressão de 2 bar para imãs de TR fraturados de discos rígidos de computadores, ou 10 bar e tratamento prévio à 170 °C para imãs revestidos [36].
- b) Xia et al.(2017) utilizaram 4,5 bar, 2 horas e temperatura ambiente em imãs de TR passivados, o pó obtido foi utilizado na fabricação de novos imãs [69].
- c) Zakotinik et al.(2009) utilizaram 1 bar e temperatura ambiente em imãs de TR obtidos de discos rígidos de computadores, o pó obtido foi utilizado na fabricação de novos imãs [70].
- d) Carvalho (2013) utilizou temperaturas entre 160° C e 180° C e pressão de aproximadamente 1 bar na decrepitação de imãs NdFeB, o pó obtido fui utilizando na manufatura de imãs compósitos [45].

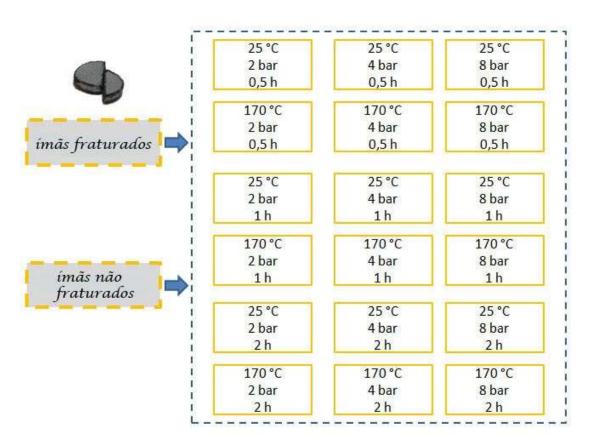


Figura 8 - Matriz de planejamento de experimentos dos imãs fraturados e não fraturados proposta para os testes de decrepitação por hidrogênio com imãs TR

A Figura 8 ilustra a matriz de planejamento dos experimentos para os imãs estudados: fraturados (divididos em duas partes) e não fraturados (sem nenhum tipo de pré-processamento).

Além das condições previstas na matriz de planejamento de experimentos, a condição inicial testada para imãs não fraturados foi: 10 bar, 170° C e 2h, pois Walton et al. utilizaram esse parametro para imãs não fraturados de discos rígidos [36].

Após a realização dos experimentos previstos na Figura 8, alguns testes foram realizados com imãs de diferentes marcas e modelos de fones do tipo interno e externo, utilizando as melhores condições obtidas nos experimentos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Desmontagem Manual

A etapa de desmontagem demonstrou a existência de diversas identificações nos fones de ouvido, desde tradicionais fabricantes de eletrônicos até companhias aéreas, além de muitos fones de ouvido sem qualquer tipo de identificação.

Muitos fones apresentaram a simbologia indicando que o resíduo que não deve ser descartado no lixo comum. No entanto, é comum o descarte deste tipo de resíduo junto ao lixo comum. A Figura 9 ilustra um conector com esta simbologia.

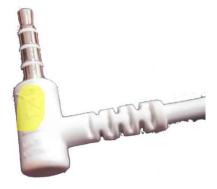


Figura 9 - Conector com simbologia que indica que não deve ser descartado em lixo comum, imagem duplicada e ampliada com realce sobre o símbolo

Na Figura 10 se mostra o resultado da desmontagem manual apresentando os diferentes tipos de imãs encontrados em fones de ouvido, cada número representa uma amostra de uma marca diferente. Os imãs de número

(1), (2), (3) e (13) representam imãs de fones do tipo auricular. Os números de (4), (5), (6), (7), (8), (9) representam imãs de fones do tipo intra-auricular. Por fim, os números (10), (11) e (12) representam imãs de fones do tipo externo. (1) e (4) não foram removidos da estrutura metálica em que são fixados; (3) e (13) encontram-se quebrados.

Depois da desmontagem manual, pode-se observar que os imãs não foram projetados considerando o fim de sua vida. A existência de imãs rebitados na estrutura metálica, como o de número (1) da Figura 10 utilizado por alguns fabricantes, dificulta a reutilização desse material, já que será difícil removê-lo da estrutura metálica sem fraturar o imã.



Figura 10 - Diferentes tipos de imãs de fones de ouvido após a etapa de desmontagem manual, ilustrando diferentes geometrias de imãs, tamanhos, cores de restimento dos imãs, como também variações de projeto (imãs colados ou rebitados) na estrura metálica do fone de ouvido

A Figura 11 ilustra uma estimativa da composição mássica (em percentual e em gramas) para duas amostras de fones de ouvido do tipo interno, selecionados aleatoriamente: uma contendo imãs de TR(amostra 1) e outra contendo imãs de Ferrite (amostra 2).

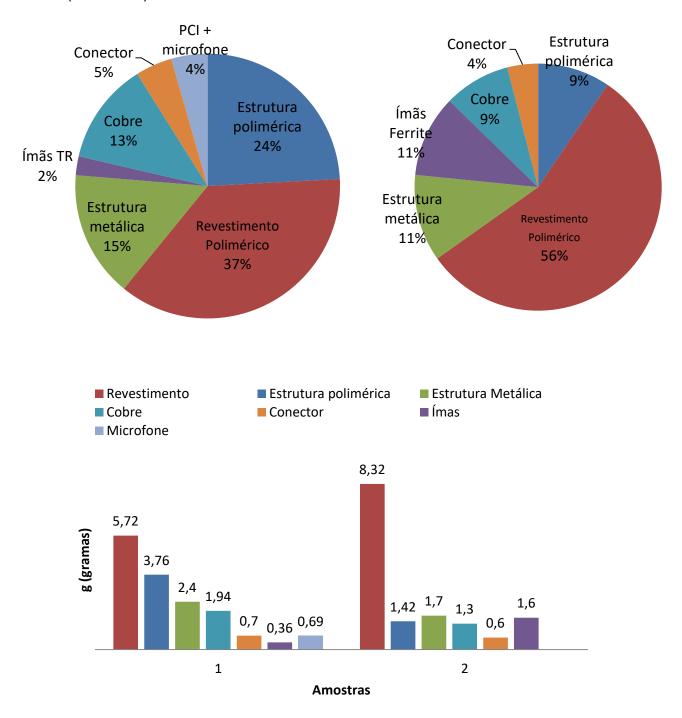


Figura 11 - Composição estimada de dois fones de ouvido do tipo interno selecionados aleatoriamente

Como mostrado na Figura 11, os polímeros representam a maior fração mássica dos fones. Pode-se observar que o principal constituinte dos fones de ouvido é o revestimento dos cabos. O fone utilizado na amostra 2 (Figura 11) não possui microfone, por isso uma massa inferior de estrutura polimérica.

Outro dado importante é o percentual do imã de ferrite frente ao imã de TR na massa de um fone de ouvido. Isso ocorre porque imãs do tipo ferrite possuem propriedades magnéticas inferiores, portanto precisam de massas superiores quando comparados aos imãs de TR[72] [73] [74] . Além do imã de TR, o cobre presente também possui interesse econômico na reciclagem. A maior parte do cobre encontra-se nos cabos e nas bobinas.

.

5.2 Caracterização dos componentes poliméricos

5.2.1 Revestimento dos fios

Foram analisados 16 amostras escolhidas aleatoriamente de diferentes fios encontrados nos fones de ouvido e o padrão encontrado indica que os cabos são revestidos por Policloreto de Vinila (PVC) ou um elastômero termoplástico (TPR 2900 e SANTOPRENE 201-64). Na Figura 12 e a Figura 13 se mostra alguns dos espectros obtidos para duas amostras, elastômero e PVC respectivamente. O espectro preto representa o resultado do ensaio e o azul representa o padrão encontrado no banco de dados utilizado como referência.

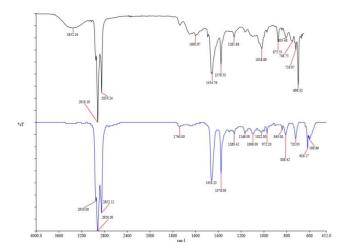


Figura 12 – Espectroscopia por FTIR no revestimento de cabos de fones de ouvido. O resultado da análise caracteriza um elastómero termoplástico (TPR 2900). Imagem em alta qualidade no ANEXO 4

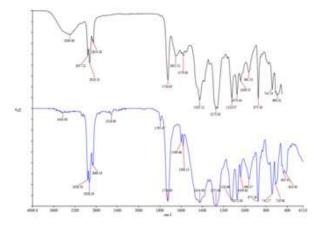


Figura 13 – Espectroscopia por FTIR no revestimento de cabos de fones de ouvido. O resultado da análise caracteriza o polímero policloreto de vinila(PVC).

Imagem em alta qualidade disponível no ANEXO 9.

5.2.2 Estrutura polimérica

Foram encontrados estruturas em ABS (acrilonitrila butadieno estireno), policarbonato (PC) e poliestireno (PS). Assim, 70% dos fones analisados apresentaram estrutura em ABS, 20% PS, 10% PC. A Figura 14 e a Figura 15 ilustram os espectros obtidos para duas amostras. O espectro preto representa o resultado do ensaio e o azul representa o padrão encontrado no banco de dados utilizado como referência.

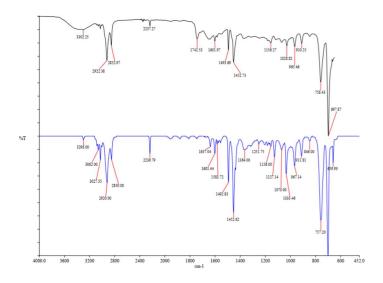


Figura 14 - Espectroscopia por FTIR na estrutura polimérica de fones de ouvido. O resultado da análise caracteriza o polímero acrilonitrilo-butadieno-estireno(ABS). Imagem em alta qualidade disponível no anexo 3.

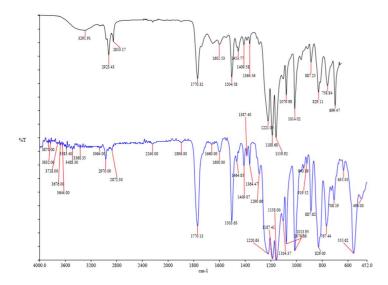


Figura 15 - Espectroscopia por FTIR na estrutura polimérica de fones de ouvido. O resultado da análise caracteriza um polímero do tipo policarbonato (PC) Imagem em alta qualidade disponível no anexo 2.

De acorco com a literatura, materiais termoplásticos como o PVC são comumente utilizados na fabricação de cabos elétricos [75].

5.3 Caracterização dos componentes metálicos 5.3.1 Conectores



Figura 16 – Conectores de diferentes marcas e modelos analisados por FRX. Pode-se verificar diferentes geometrias de conexões e revestimentos de cor dourada e prateada, indicando diferentes materiais para o revestimento. Fonte: Autor

Na Figura 16 se mostra alguns dos conectores analisados. Foram encontrados muitos fones com conexões obsoletas, podendo-se suspeitar que elas foram responsáveis pela obsolescência programada desses equipamentos levando esse material ao descarte assim que novos aparelhos com novas conexões foram lançados.

Os conectores são majoritariamente de cor prateada, apenas cinco amostras de cor dourada foram obtidas.

De acordo com os resultados da Tabela 4, a maioria dos conectores são fabricados com latão niquelado. Apenas duas amostras, das 20 analisadas de cor prata, mostraram resultados diferentes. As amostras 19 e 20 indicam conectores de aço inoxidável devido a presença dos elementos Fe, Mn e Cr (amostra 19) e Fe, Ni, Cr (amostra 20).

Tabela 4 – Composição química dos revestimentos dos conectores de cor prata analisados por FRX (% massa)

Amostra	Zn	Cu	Ni	Fe	Mn	Cr	Outros
1	25,08	46,78	26,53	0,17	0,03	0,00	1,41
2	30,70	51,74	16,56	0,11	0,00	0,00	0,91
3	29,61	52,84	17,02	0,03	0,00	0,00	0,50
4	27,83	47,69	23,44	0,15	0,00	0,00	0,89
5	31,69	51,27	15,85	0,12	0,00	0,00	1,08
6	27,69	43,96	25,03	0,39	0,03	0,00	2,90
7	24,31	46,86	27,72	0,05	0,00	0,00	1,05
8	29,54	52,36	10,78	0,24	0,00	0,00	7,09
9	36,50	56,91	4,68	0,21	0,00	0,00	1,70
10	35,40	54,42	7,63	0,23	0,00	0,00	2,32
11	21,23	44,26	32,79	0,06	0,00	0,00	1,66
12	28,49	48,88	21,77	0,09	0,00	0,00	0,78
13	28,65	48,12	21,98	0,19	0,00	0,00	1,06
14	27,21	48,86	21,61	0,07	0,00	0,00	2,24
15	21,95	37,56	37,49	0,25	0,00	0,00	2,75
16	25,87	47,25	20,54	0,06	0,51	0,00	5,78
17	25,82	45,53	21,03	0,06	0,50	0,00	7,06
18	12,06	38,68	48,16	0,04	0,86	0,00	0,20
19	0,06	0,58	0,84	72,60	11,63	13,66	0,63
20	0,30	2,03	26,39	47,54	0,95	15,32	7,47

Tabela 5 – Composição química dos revestimentos dos conectores de cor dourada analisados por FRX (% massa)

Amostra	Au	Zn	Cu	Ni	Outros	
1	2,35	22,65	45,12	28,6	1,3	
2	2,44	22,66	45,12	28,5	1,29	
3	1,63	26,17	46,86	23,9	1,45	
4	1,62	28,55	48,59	19,33	1,91	
5	1,43	25,8	45,2	25,78	1,79	

De acordo com os resultados da Tabela 5, todos os conectores de cor dourada analisados apresentaram ouro (Au) e níquel (Ni) como revestimento. Isso mostra, que esses metais já são utilizados há algum tempo inclusive para conectores diferentes do padrão P3 (3,5 mm) que atualmente é utilizado na maioria dos fones de ouvido comerciais.

Os resultados confirmam as especificações fornecidas por alguns

fabricantes, que afirmam que revestem seus conectores em ouro, como por exemplo a Philips conforme folhas de dados (anexo 10, anexo 11 e anexo 12)

5.3.2 Fios metálicos

Conforme a Figura 17, todas as análises dos fios metálicos apresentaram cobre de alta pureza.

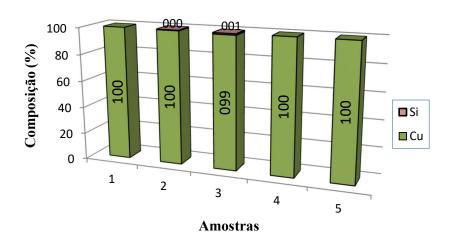


Figura 17 - Composição química dos fios metálicos analisados por FRX

5.3.3 Estrutura metálica

Segundo a Figura 18, a estrutura metálica onde os imãs são fixados é fabricada em aço, em sua maioria galvanizados para diferentes modelos de fones e fabricantes.

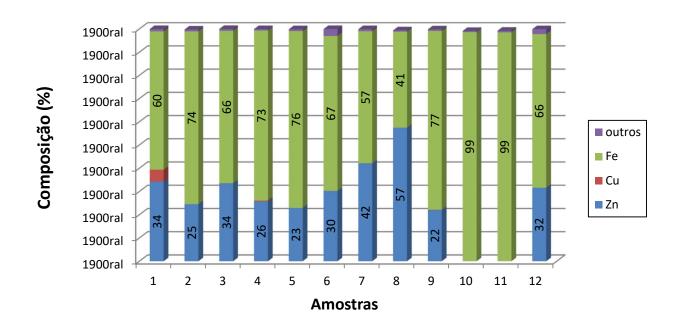


Figura 18 – Composição química das estruturas metálicas analisadas por FRX

5.4 Imãs

5.4.1 Desmagnetização térmica

Foram testados a permanência dos imãs de 1 a 5 min na temperatura de curie (320°C), concluindo-se que a permanência dos imãs por 1 minuto nessa temperatura é suficiente para desmagnetizá-los e realizar a triagem. O estado de desmagnetização dos imãs foi confirmado por um simples teste de aproximação a uma barra de aço.

Utilizando esseprocedimento foi possível distinguir previamente quais ímãs eram produzidos com Nd ou Ferrites, pois os imãs de neodímio perdem seu magnetismo permanente quando atingem a temperatura de curie (aproximadamete 313°C). A Figura 19 ilustra o resultado da desmagnetização térmica à 320°C, mostrando que 80% das amostras utilizadas neste trabalho continham imãs de TR. Salienta-se o percentual obtido para os imãs de TR de 80% referem-se apenas a amostra obtida, não sendo possível extrapolar esse percentual obtido e afirmar que 80% dos imãs em fones de ouvido são de TR, ou ainda que 80% das marcas utilizam imãs de TR. Portanto, para obter-se uma estimativa do percentual de imãs de TR em fones de ouvido uma metodologia mais sofisticada deve ser utilizada em trabalhos futuros. Além disso, de acordo com os resultados imãs de Ferrite

aparecem com uma frequência muito maior em fones que não apresentam nenhum tipo de identificação do seu fabricante. Entre todas as 20 marcas de fones do tipo interno analisadas, ímãs do tipo ferrite foram encontrados apenas em três.

Salienta-se que imãs de TR também podem ser encontrados em fones sem nenhum tipo de identificação do fabricante, portanto não se pode relacionar a ausência de marca com imãs do tipo ferrite.

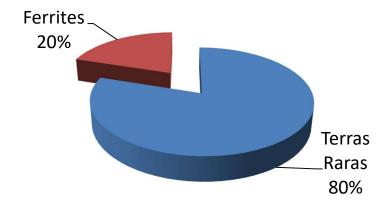


Figura 19 - Distribuição percentual entre imãs de Terras Raras e de Ferrite na amostra obtida nesse trabalho

5.4.2 Relações mássicas

Nessa etapa, investigou-se a relação mássica entre os fones de ouvido e os ímãs que cada um contém. Em primeiro lugar, destaca-se a diferença entre as massas dos fones do tipo interno e externo: os fones de ouvido de uso externo apresentam dimensões maiores em todos os componentes.

Fones com imãs fabricados em Ferrite possuem dimensões e massas maiores quando comparados aos fabricados em imãs NdFeB. Em massa, de acordo com os resultados, imãs de ferrite chegam até 13% de um fone do tipo interno enquanto NdFeB no máximo a 5,5%. A Tabela 6 apresenta as relações mássicas:

Tabela 6 - Relações mássicas entre fones de ouvido e os ímãs que cada um contém

-		Interno (g)	Externo* (g)
		og p	
	Máxima	19,64	179,26
Fones	Mínima	10,54	68,93
rones	Média	13,43	143,57
	Desvio Padrão	1,98	41,62
	Máxima	0,72	2,66
Ímãs TR	Mínima	0,22	2,62
IIIIas IK	Média*	0,38	2,64
	Desvio Padrão	-	0,02
	Máxima	1,72	4,44
Ímãs Ferrite	Mínima	1,40	3,41
illias Ferrite	Média	1,60	4,03
	Desvio Padrão	0,10	0,38

De acordo com a Tabela 6, as médias das massas para fones interno e externo foram de 13,43g e 143,57g respectivamente. A média mássica de ímãs TR foi de 0,38g para fones internos e 2,64g para externos utilizando a razão: massa de imãs NdFeB pelo número de amostras contendo imãs NdFeB.

A média para imãs TR de fones do tipo interno apresentado na Tabela 6 foi ponderada 50% para fones intra e 50% para auriculares, conforme os dados da Tabela 7, representando a proporção de fones obtidos. Por isso, o desvio padrão não está presente na Tabela 6, podendo ser obtido na Tabela 7.

Tratando-se de Ferrites a média foi de 1,60g para internos e 4,03g para

externos.

Salienta-se que neste trabalho apenas 6 fones do tipo externo foram coletados e todos foram analisados, sendo que 2 continham imás de TR e 4 Ferrites. Fones internos do tipo intra-auricular possuem imás de massa e dimensões muito menores quando comparados com os fones auriculares. A Tabela 7 ilustra as relações mássicas para imás de Nd de fones e compara com os contidos em imás de discos rígidos de computadores (maior uso de imás de TR).

Tabela 7 - Relações mássicas de imãs de Nd encontrados em fones e HDs

Ímãs NdFeB	HDDs Laptop	Fones Intra	Fones Auriculares		
Média	3,09	0,29 g	0,47 g		
Desvio padrão(g)	0,65	0,17 g	0,14 g		

Fonte: Adaptado (massa HDs) [41]

5.4.3 Espectroscopia de emissão óptica por plasma acoplado (ICP-OES)

A Tabela **8** mostra os resultados das análises ICP realizadas em amostras de imãs TR de fones do tipo interno. É possível verificar a presença de elevadas concentrações de neodímio (Nd) e praseodímio (Pr).

Imãs de discos rígidos de computadores possuem em média 21,48% de Nd, 3,31% de Pr e 1,37% de Dy [41]. Nesse contexto, os imãs de fones do tipo interno destacam-se por possuírem em média concentrações de terras raras superior à encontrada em discos rígidos de computadores.

Tabela 8 – Composição química dos imãs do tipo interno por ICP-OES (% massa)

	Al	В	Со	Cu	Dy	Fe	Nd	Ni	Pr	Tb
Marca A	0,69	1,15	0,30	0,69	0,49	63,74	27,14	0,14	5,49	0,18
Marca B	1,37	1,03	0,16	0,28	0,09	61,42	26,36	0,02	8,80	0,47
Marca C	0,53	1,11	0,61	0,68	2,39	62,79	28,30	0,16	3,26	0,16
Média	0,86	1,10	0,35	0,55	0,99	62,65	27,27	0,11	5,85	0,27
Desvio Padrão	0,37	0,05	0,19	0,19	1,00	0,95	0,80	0,06	2,27	0,14

A Tabela 9 mostra a composição química de um fone de ouvido do tipo externo de um dos maiores fabricantes de fones comerciais. Segundo os resultados, os fones do tipo externo possuem concentração de neodímio superior aos fones do tipo interno. Além disso, apresenta praseodímio em concentração muito inferior às marcas apresentadas na Tabela 8.

Tabela 9 - Composição química dos imãs do tipo externo por ICP-OES (% massa)

	ΑI	В	Со	Cu	Dy	Fe	Nd	Ni	Pr	Tb
Marca X	0,70	1,22	0,00	0,52	0,95	60,95	35,52	0,02	0,13	0,13

A presença de praseodímio pode ser esperada em imãs NdFeB, uma vez que praseodímio e o neodímio apresentam número atômico de 59 e 60, respectivamente, propriedades físicas muito similares e na natureza podem encontrarem-se misturados. Portanto, não se faz necessário separar o neodímio do praseodímio para fabricação de imãs.

Outros elementos encontrados podem ter sido utilizados como aditivos ou serem fragmentos do revestimento. O níquel (Ni), cobre (Cu) e o alumínio (Al) são metais utilizados em revestimentos de ímãs.

A adição de disprósio (Dy) e térbio (Tb) é utilizada para aumentar a resistência a desmagnetização (coercitividade). No entanto, resulta em uma redução da remanência [76].

Pequenas adições de alumínio (Al) melhoram a capacidade dos grãos de se aproximarem uns dos outros (molhabilidade) [70].

Os elementos cobalto (Co) e disprósio (Dy) podem ser utilizados para aumentar a temperatura de Curie [77], [78].

A adição combinada de cobre e cobalto permite que mais cobalto seja adicionado sem perda considerável de coercitividade [78].

Além disso, pode-se verificar na Tabela 8 e na Tabela 9 que o processo de peneiramento a 325 *mesh* demonstrou-se capaz de reter o revestimento de níquel, separando-o dos imãs cominuídos, visto que restaram em média 2,26 ppm de níquel nas amostras de fones de ouvido do tipo interno que utilizaram esse processo para caracterização.

5.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

A Figura 20 apresenta a microestrutura de duas amostras de imãs Nd (antes de cominuidas) utilizando aumento de 5700x e tensão de aceleração de 15 keV: à esquerda, obtida de um fone do tipo interno e, à direita, obtida de um fone do tipo externo. Comparando-se com a microestrutura apresentada segundo Fu e seus colaboradores (2013), verifica-se a liga neodímio-ferro-boro com a fase ferromagnética $Nd_2Fe_{14}B$ em grãos uniaxiais. Uma fase rica em neodímio ($NdFe_4B_4$) também pode estar presente e é caracterizada por pequenas esferas mais claras [40].

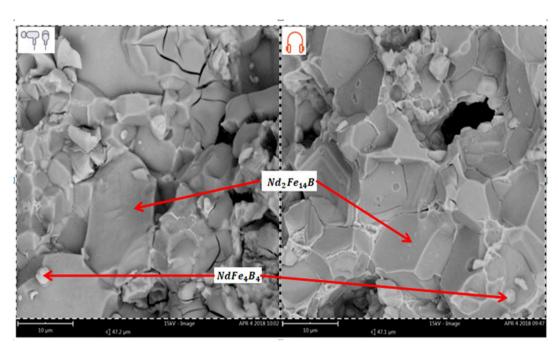


Figura 20 - Caracterização morfológica de imãs Nd de fones do tipo interno e externo antes de cominuídas utilizando aumento de 5700x e tensão de aceleração de 15 keV: à esquerda, obtida de um fone do tipo interno e, à direita, obtida de um fone do tipo externo

Nos imãs cominuídos foram realizadas análises de MEV/EDS tanto em imãs de Nd como em imãs de Ferrite. As imagens da Figura 21 mostram partículas irregulares sobrepostas entre si. Os espectros obtidos confirmam a presença de imãs de Nd e de ferrites, tanto de bário quanto de estrôncio.

Salienta-se que, o elemento boro (B) presente na liga dos imãs de Nd não é detectável pelas características e limitação da técnica de EDS [79].

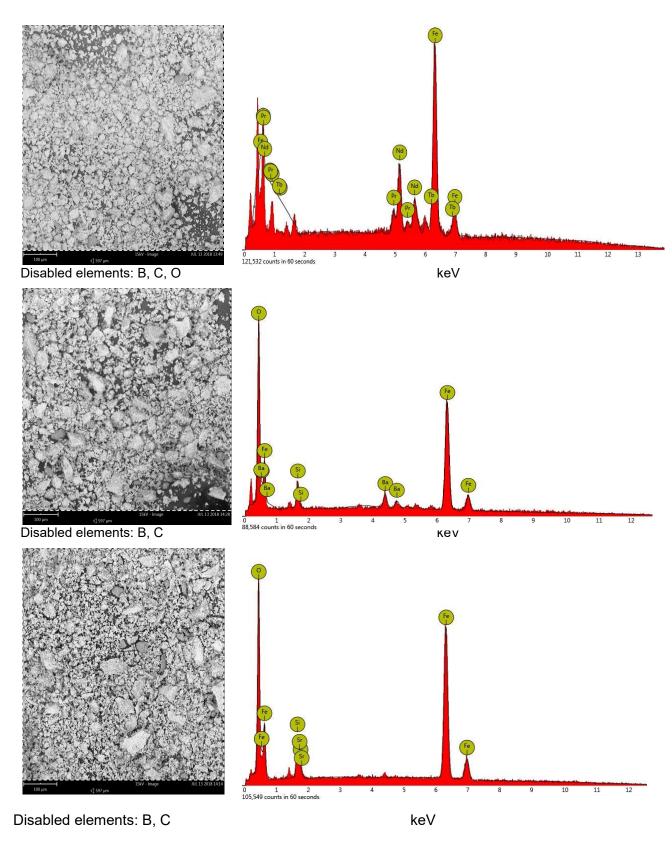


Figura 21 - Imagens por MEV e espectros de EDS para área total da imagem; amostras de fones cominuídos a 325 *mesh* com aumento de 380x, tensão de aceleração de 15 keV (Fonte: Autor)

5.4.5 Difratometria de raios X (DRX)

De acordo com os resultados da Figura 22, diferentes marcas de fones de ouvido comerciais utilizam imãs caracterizado pela fase $Nd_2Fe_{14}B$ com simetria tetragonal (P42/mnm), indexada pela ficha cristalográfica ICSD 01-089-3632. Isso mostra que os principais fabricantes de fones de ouvido utilizam os mesmos tipos de imãs.

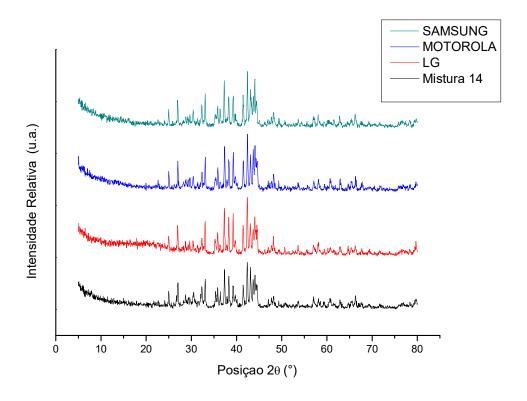


Figura 22 - Difratogramas de raios x para diferentes marcas de fones de ouvido comerciais do tipo interno e mistura de 14 fones de diferentes marcas e modelos

A Figura 23 apresenta difratogramas para diferentes modelos de fones sem nenhum tipo de identificação do seu fabricante. Pode-se verificar que estes fones utilizam imãs de ferrite. O tipo de ferrite que aparece com mais frequência é a ferrita de estrôncio caracterizada pela fase $Sr(Fe_{12}O_{19})$ com simetria hexagonal (P63/mmc), indexada pela ficha cristalográfica ICSD 01-079-1411. O primeiro difratograma da Figura 23 é caracterizado pela fase $Ba(Fe_{12}O_{19})$ com simetria hexagonal (P63/mmc), indexada pela ficha cristalográfica ICSD 00-039-1433.

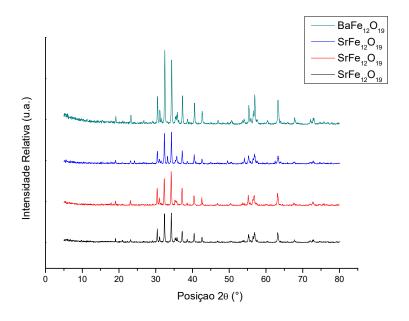


Figura 23 - Difratogramas de raios x para diferentes modelos de fones do tipo interno sem nenhum tipo de identificação do fabricante

A Figura 24 mostra dois difratogramas de fones do tipo externo de grandes marcas. O difratograma de cor preta representa um imã caracterizado pela fase $Nd_2Fe_{14}B$ e o outro, de cor vermelha, representa uma Ferrite de estrôncio. Isso mostra que imãs de ferrite também podem ser encontrados em fones do tipo externo de importantes marcas, o que novamente reforça a ideia de que não é possível associar marcas com o tipo de imã utilizado.

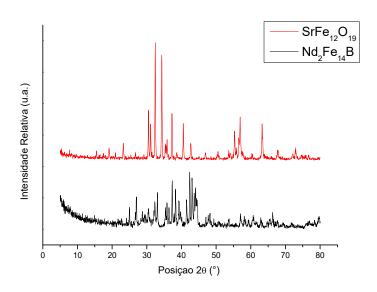


Figura 24 - Difratogramas de raios x para diferentes marcas de fones do tipo externo

5.5 Resumo da etapa de caracterização

A Figura 25 resume de forma qualitativamente todos os elementos químicos encontrados nos resíduos de fones de ouvidos. O hidrogênio (H), carbono (C), oxigênio (O) e cloro (Cl) estão presentes nos componentes poliméricos. Zinco (Zn), cobre (Cu), níquel (Ni), ferro (Fe), manganês (Mn), cromo (Cr), ouro (Au), estanho (Sn), antimônio (Sb), chumbo (Pb), fósforo (P), enxofre (S) e titânio (Ti) foram encontrados nos conectores. Apresença de chumbo pode estar relacionada a existência de solda entre o cabo e o conector. Cobre (Cu) e silício (Si) estão presentes nos fios metálicos. Já praseodímio (Pr), neodímio (Nd), térbio (Tb), disprósio (Dy), boro (B), ferro (Fe), alumínio (Al), níquel (Ni) e cobre (Cu) estão presentes nos imãs de TR. Outros elementos como estrôncio (Sr), bário (Ba), ferro (Fe) e oxigênio (O) podem ser encontrados em fones com imãs do tipo ferrite.

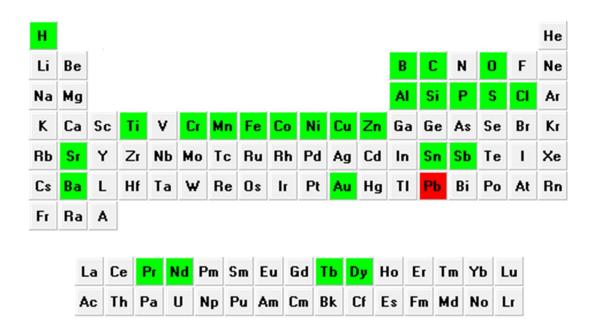


Figura 25 – Resumo dos elementos químicos usados como matéria prima em fones de ouvidos caracterizados neste trabalho.

(Fonte: Autor)

5.6 Processamento por hidrogênio

A Figura 26 reproduz a matriz de planejamento dos experimentos (Figura 8) com os resultados iniciais dos testes de decrepitação para imãs fraturados de mesma marca e modelo. A cor vermelha indica que os imãs não reagiram ao hidrogênio; a cor amarela indica que a decrepitação foi parcial (reação incompleta), restando uma parte do imã rígido magnetizado; a cor verde indica a decrepitação total.

Apenas imãs fraturados reagiram ao hidrogênio. Nem mesmo nas condições utilizadas por Walton em imãs não fraturados de discos rígidos de computadores (10 bar, 2h, 170°C) [36] os imãs de fones não fraturados reagiram ao hidrogênio.

Os resultados das figuras 26 e 27 indicam que apenas em condições extremas, as mais agressivas (170°C, 8 bar e 2 horas), foi possível decrepitação completa dos imãs de fones previamente fraturados. Esse resultado indica a necessidade da realização de mais estudos, com um número maior de amostras e em outras condições, para podermos definir uma condição apropriada para a decrepitação dos imãs de fones de ouvido.

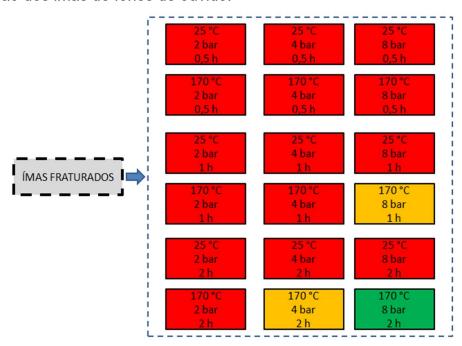


Figura 26 - Matriz com resultados iniciais da decrepitação por hidrogênio em imãs fraturados: a cor vermelha indica que os imãs não reagiram ao hidrogênio; a cor amarela indica que a decrepitação foi parcial (reação incompleta), restando uma parte do imã rígido magnetizado; a cor verde indica a decrepitação total

De acordo com os resultados da Figura 26 é necessário temperatura, tempo e pressões no mínimo moderadas para que o ocorra a reação de decrepitação nos imãs dos fones. Os resultados estão de acordo com os encontrados por Harris [68], que estudou a absorção de hidrogênio pelas ligas $Nd_2Fe_{14}B$ e $Nd_{15}Fe_{77}B_8$, mostrando que as ligas $Nd_2Fe_{14}B$ não reagem ao hidrogênio a temperatura ambiente, diferente do comportamento da liga $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ que consegue absorve-lo.

A Figura 27 ilustra o resultado para três amostras de imãs fraturados: a primeira (a) não reagiu ao hidrogênio, a segunda (b) reagiu restando pedaços rígidos magnetizados (170°C, 8 bar, 1h), e a terceira (c) reagiu ao hidrogênio passando na malha de 325 *mesh* (170°C, 8 bar, 2h).



Figura 27 – Amostras de imãs fraturados: (a) sem reação, (b) decrepitação incompleta, (c) decrepitação total

A Figura 28 representa uma amostra de fone de ouvido do tipo externo também decrepitada utilizando: 8 bar, 170°C, 2h. O resultado da decrepitação dessa amostra apresenta flocos extremamente frágeis que foram cominuídos a 325 *mesh* apenas com a agitação mecânica do peneiramento.



Figura 28 - Amostra de fone do tipo externo decrepitada por hidrogênio (2h, 170°C, 8 bar)

Conforme os resultados iniciais, pode-se sugerir que a decrepitação por hidrogênio na reciclagem de imãs fraturados em duas partes e magnetizados de fones deve utilizar preferencialmente condições superiores à: 8 bar, 170°C, 2h.

A partir dos melhores resultados obtidos (figura 26), alguns imãs de diferentes fabricantes foram fraturados e submetidos aos testes de decrepitação. A condição inicial foi a 170°C, 8 bar e 2h. Após, foram testados tempo e pressão menor: (170°C, 8 bar, 1h), (170°C, 4 bar, 2h). Os resultados iniciais mostram um comportamento irregular na decrepitação para imãs de diferentes marcas e modelo. De acordo com os resultados iniciais, a melhor condição para imãs de diferentes marcas e modelos foi a mais severa (170°C, 8 bar, 2h).

A irregularidade na decrepitação pode estar relacionada a diferentes processos de fabricação utilizados, já que os imãs podem ser fabricados por solidificação rápida ou metalurgia do pó tradicional. Além disso, também podem ser utilizados diferentes métodos de processamentos de pós na etapa de manufatura resultando em diferentes microestruturas. Ou ainda, pode ser resultado das diferentes composições químicas encontradas conforme demonstrado na Tabela 8 e Tabela 9.

A diferença no processo de fabricação altera a morfologia dos imãs [71]. Segundo Barbosa (2005), quando os imãs são produzidos por solidificação rápida, os grãos cristalinos formados têm um tamanho em torno de 50nm e são isolados por uma fase amorfa. Já para os imãs produzidos por sinterização, o tamanho dos grãos varia de 10-50µm e são isolados por uma fase rica em TR, cristalina, mas

não magnética. Quando usa-se a técnica de HDDR, os grãos tem cerca de 0,3μm (semelhante a um domínio magnético) e praticamente não existe a fase rica em TR nos contornos de grão [39].

Além disso, a fase rica em neodímio em imãs TR é complexa podendo existir até duas fases ricas em imãs de TR [80].

A irregularidade na decrepitação pode também estar relacionada a presença de estequiometrias diferentes da $Nd_2Fe_{14}B$, como a liga $Nd_{15}Fe_{77}B_8$. Como demonstrado por Harris [68], diferentes estequiometrias reagem de maneira diferente ao hidrogênio.

A Figura 29 representa o resultado da difração de raios x para o pó decrepitado à 170°C, 2h, 8 bar. É possível verificar a presença da fase $Nd_2Fe_{14}B_{1,86}$ indexado pela ficha cristalográfica ICSD 01-089-6917 com simetria tetragonal(P4/mnm).

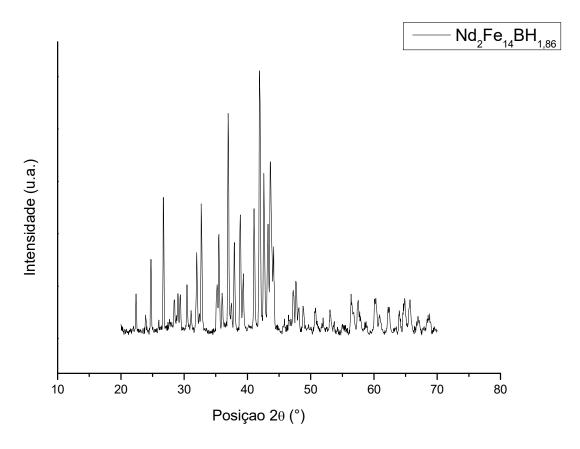


Figura 29 - Difratograma de raios X para o pó decrepitado de imãs de Nd₂Fe₁₄B com H₂ a 170°C, 2h e 8 bar.

5.7 Rota de processamento proposta

Baseado na caracterização realizada e na etapa de decrepitação estudada, uma possível rota de processamento de fones de ouvido danificados/obsoletos é proposta abaixo.

1 – Extração dos fones (Figura 30) ou extração da estrutura metálica contendo o imã e a tampa polimérica frontal (Figura 31). Nessa etapa, destaca-se a utilização de qualquer tipo de ferramenta, como por exemplo, alicate e chave de fenda, ou ainda ferramentas desenvolvidas para essa aplicação;



Figura 30 – Fones para extração e processamento



Figura 31- Tampa frontal contendo a estrutura metálica e imãs para processamento

- 2 Utilização de nitrogênio líquido com o objetivo de fragilizar a estrutura polimérica (etapa opcional);
- 3 Processamento mecânico, ou seja, qualquer forma de processamento a fim de quebrar as estruturas metálica e polimérica (moinho de facas, bolas, rolos);

- 4 Separação magnética ou eletrostática (etapa opcional) com o objetivo de separar metais de polímeros;
- 5 Desmagnetização térmica, de 1 à 5 min, acima da temperatura de Curie dos imãs do tipo Ferrite (500°C) objetivando que o pó decrepitado não fique retido nos imãs magnetizados de ferrite que podem estar misturados nesse tipo de resíduo;
- 6 Decrepitação dos resíduos em um reator por H₂ utilizando condições superiores à: 170°C, 2h, 8 bar. Já que a partir dos dados da etapa de decrepitação não foi possível afirmar uma condição de tempo, temperatura e pressão válida para decrepitar todo e qualquer imã fabricado independente da composição química, fases presentes, tamanho, processo de fabricação utilizado, préexposição ao ar (tempo, temperatura e umidade). Logo, sugere-se uma temperatura superior a melhor condição testada.
- 7 Extração do pó obtido (por peneiramento ou tambor poroso rotativo), preferencialmente utilizando malhas de 200 à 325 *mesh*.



Figura 32 - Fluxograma das etapas descritas na rota de processamento proposta para a recuperação de um pó hidrogenado partindo de resíduos sólidos de fones de ouvido

6. CONCLUSÕES

Os fones de ouvido do tipo interno são compostos por materiais metálicos (cobre, aço e latão), materiais poliméricos (especialmente ABS, PVC) e imãs. Em termos de massa, o constituinte mais representativo é o revestimento polimérico dos cabos.

Os fones estudados são fabricados com ímãs de neodímio ($Nd_2Fe_{14}B$) ou ferrite de bário (BaFe₁₂O₁₉) e estrôncio (SrFe₁₂O₁₉).

A maior parte dos fabricantes de fones comerciais utilizam imãs de Nd na forma $Nd_2Fe_{14}B$. Imãs de Ferrite aparecem com uma frequência muito maior em fones que não apresentam nenhum tipo de identificação do seu fabricante. Entre todas as 20 marcas de fones do tipo interno analisadas, ímãs do tipo ferrite foram encontrados apenas em três. Além disso, em média, quando presentes, os imãs NdFeB de fones sem nenhum tipo de identificação possuem massa e tamanho menor quando comparados com fones de grandes marcas comerciais.

Nenhum fone de ouvido analisado apresentou algum tipo de identificação do material que é fabricado. A ausência dessa identificação dificulta a reciclagem. Processos diferentes de reciclagem poderiam ser estudados considerando a triagem e o processamento adequado desse material.

Muitos fones apresentaram a simbologia (Figura 9) que indica que se trata de um resíduo que não deve ser descartado no lixo comum. No entanto, é comum o descarte deste tipo de resíduo junto ao lixo comum.

Os imãs de fones de ouvido apresentam grande variação mássica (desvio padrão de 0,17g para fones intra auriculares e 0,14g para fones auriculares) e de geometria. Além disso, foram encontradas variações de projeto (imãs rebitados, imãs colados) para um mesmo modelo de fone e fabricante. A partir da desmontagem manual concluiu-se que a existência de imãs rebitados na estrutura metálica prejudica a reutilização desse material, já que é difícil remover o imã sem fraturá-lo.

De acordo com os resultados, 80% dos 115 fones de ouvido analisados por desmagnetização térmica possuem imãs compostos por neodímio, ferro e boro.

O tratamento térmico de desmagnetização dos imãs mostrou-se eficiente para descolar o revestimento e fragmentá-lo em pequenos flocos. Além disso, o processo de peneiramento a 325 *mesh* demonstrou-se capaz de reter o

revestimento, separando-o dos imãs cominuídos. Restaram em média 2,26 ppm de níquel nas amostras que utilizaram esse processo.

O tratamento térmico de desmagnetização a 320°C demonstrou-se um método eficiente e rápido para diferenciar imãs do tipo TR de Ferrites.

Os fones de ouvido contendo imãs de neodímio (Nd) possuem em média 27,27% Nd, 5,85% Pr e 0,99% Dy. Em percentual, a concentração desses metais presentes nos fones de ouvido é superior à encontrada em imãs de discos rígidos de computadores.

Embora os imãs de TR de fones do tipo interno representem em média menos de 3% em massa, esse material é importante para reciclagem devido à fácil obtenção, desmontagem e recompensa ambiental.

Em relação a metalurgia primaria, a quantidade de neodímio presente nos imãs de fones de ouvido também é superior a encontrada nos principais mineiras de TR explorados comercialmente como a monazita e a bastaenazita.

Com relação ao processamento com H₂, verificou-se inicialmente que os imãs de TR contidos nos fones, sem nenhum tipo de processamento (não fraturados) não reagem ao hidrogênio sendo necessária alguma etapa de préprocessamento (processamento mecânico ou tratamento térmico) para a remoção do revestimento.

Outra conclusão é que imãs de TR de diferentes marcas e modelos podem reagir de maneiras diferentes ao hidrogênio em mesmas condições de temperatura e pressão. No entanto, pode-se sugerir que diferentes marcas de fones e fabricantes podem ser decrepitados utilizando condições superiores à: 170°C, 8 bar, 2 h.

Isso, sugere que diferentes marcas podem utilizar processos diferentes de fabricação de imãs (metalurgia do pó convencional ou solidificação rápida) ou ainda pelo processamento dos pós na etapa de manufatura (decrepitação por hidrogênio ou HDDR). Além disso, pode ser resultado da variação da composição química dos imãs, como mostra a Tabela 8 e a Tabela 9. Ainda, pode-se suspeitar da presença de diferentes estequiometrias para os imãs, que conforme estudado por McGuiness & Harris [68] apresentam comportamentos diferentes em mesmas condições de tempo, temperatura e pressão.

Por fim, com os resultados da etapa de caracterização e os dados preliminares da etapa de decrepitação estudada sugere-se uma possível rota de

processamento de resíduos sólidos de fones de ouvido compostas pelas etapas: extração dos fones, utilização de nitrogênio líquido com o objetivo de fragilizar a estrutura polimérica (opcional), processamento mecânico (moinho de facas, bolas, rolos), separação magnética ou eletrostática (opcional), desmagnetização térmica e decrepitação por hidrogênio.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Considerar o tempo de pré-exposição ao ar (temperatura e umidade) para os imãs fraturados, pois diferentes imãs podem ser sensíveis a temperatura e umidade.
- Utilização de hidrogênio ou um gás nobre para a remoção do ar contido no reator.
- Explorar diferentes fontes de obtenção de TR, preferencialmente com grandes massas desses elementos: Ex: Aerogeradores, motores elétricos.
- Encontrar uma rota de recuperação de TR para fones de ouvido mais econômica e mais simples do que a rota proposta nesse trabalho.
- Testar diferentes parâmetros de tempo, temperatura e pressão para a etapa de decrepitação por hidrogênio.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E. Mercadier, "BI-TELEPHONE," US454138A, Jun. 16, 1891 Accessed: Oct. 16, 2018. [Online]. Available: https://patents.google.com/patent/US454138
- [2] S. Gibbs, "10 most influential headphones in pictures," *The Guardian*, Mar. 17, 2017. Accessed: Oct. 16, 2018. [Online]. Available: https://www.theguardian.com/technology/gallery/2017/mar/17/most-influential-headphones-in-pictures
- [3] "Entenda por que ter um fone de ouvido melhor (e mais caro) não é frescura." https://www.uol.com.br/tilt/noticias/redacao/2017/07/27/entenda-por-que-ter-um-fone-de-ouvido-melhor-e-mais-caro-nao-e-frescura.htm (accessed Oct. 23, 2021).
- [4] "Confira diferenças entre os modelos de fones de ouvido e escolha o seu," *TechTudo*. http://www.techtudo.com.br/listas/noticia/2016/03/confira-diferencas-entre-os-modelos-defones-de-ouvido-e-escolha-o-seu.html (accessed Oct. 23, 2021).
- [5] R. Möller et al., "Ericsson Mobility Report June 2017," p. 36.
- [6] C. Price, R. Maor, and H. Shachaf, "Using smartphones for monitoring atmospheric tides," *J. Atmospheric Sol.-Terr. Phys.*, vol. 174, pp. 1–4, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.jastp.2018.04.015.
- [7] T. de Matos, L. Bonan Gomes, and H. Veit, "Caracterização Química, Morfológica e Estrutural de Imãs de Diferentes Marcas de Fones de Ouvido Comerciais," Jan. 2019.
- [8] E. P. Soares, "Caracterização Magnética e Microestrutural de Imãs Sinterizados de Pr-Fe-B Processados pela Técnica de Transferência de Pós e Utilizando Decrepitação por Hidrogênio," p. 92.
- [9] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, and Y. Matsuura, "New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe," *Journal of Applied Physics*, vol. v.55, 1984.
- [10] US Department of Energy, "Critical Materials Strategy." https://www.energy.gov/sites/prod/files/2016/12/f34/2011%20Critical%20Materials%20Strategy %20Report.pdf (accessed Sep. 07, 2018).
- [11] European Commission, "Critical Raw Materials List for the EU." https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52017DC0490&from=EN (accessed Sep. 07, 2018).
- [12] "Terras-raras: o minério da vez." http://www.senado.gov.br/noticias/Jornal/emdiscussao/terras-raras/contexto/terras-raras-o-minerio-da-vez.aspx (accessed Oct. 31, 2021).
- [13] A. Jordens, Y. P. Cheng, and K. E. Waters, "A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals," *Miner. Eng.*, vol. 41, pp. 97–114, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.mineng.2012.10.017.
- [14] Z. Zhu, Y. Pranolo, and C. Y. Cheng, "Separation of uranium and thorium from rare earths for rare earth production A review," *Miner. Eng.*, vol. 77, pp. 185–196, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.mineng.2015.03.012.
- [15] T. Smith, "Rare Earthenware: a journey to the toxic source of luxury goods," *The Guardian*, Apr. 15, 2015. Accessed: Mar. 30, 2018. [Online]. Available: http://www.theguardian.com/environment/gallery/2015/apr/15/rare-earthenware-a-journey-to-the-toxic-source-of-luxury-goods
- [16] "EUR-Lex 32002L0096 PT," Jornal Oficial nº L 037 de 13/02/2003 p. 0024 0039; https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32002L0096:PT:HTML (accessed Sep. 07, 2018).
- [17] H. M. Veit, "Reciclagem de cobre de sucatas de placas de circuito impresso," 2005, Accessed: Oct. 16, 2018. [Online]. Available: https://lume.ufrgs.br/handle/10183/6530
- [18] C. P. Baldé, V. Forti, V. Gray, R. Kuehr, and p. Stegmann, "The Global E-waste Monitor 2017, United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA)." Accessed: Nov. 04, 2018. [Online]. Available: https://www.itu.int/en/ITU-D/Climate-Change/Pages/Global-E-waste-Monitor-2017.aspx
- [19] V. Forti, C. P. Baldé, R. Kuehr, and G. Bel, "The Global E-waste Monitor 2020," p. 120.
- [20] I. Nacional, "Decreto Nº 10.240, de 12 de Fevereiro de 2020 DOU Imprensa Nacional." https://www.in.gov.br/web/dou (accessed Nov. 01, 2021).
- [21] "Directiva 2002/95/CE do Parlamento Europeu e do Conselho," *Jornal Oficial nº L 037 de 13/02/2003 p. 0019 0023;* https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/HTML/?uri=CELEX:32002L0095&from=PT (accessed Oct. 16, 2018).

- [22] "Directiva 2002/96/CE do Parlamento Europeu e do Conselho," *Jornal Oficial nº L 037 de 13/02/2003 p. 0024 0039;* https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/HTML/?uri=CELEX:32002L0096&from=PT (accessed Oct. 16, 2018).
- [23] "Lei 12305 / 2010." http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm (accessed Sep. 07, 2018).
- [24] "Logística reversa avança no Brasil e contribui para a preservação ambiental," *Governo do Brasil.* https://www.gov.br/pt-br/noticias/meio-ambiente-e-clima/2021/08/logistica-reversa-avanca-no-brasil-e-contribui-para-a-preservacao-ambiental (accessed Nov. 01, 2021).
- [25] "Do fone de ouvido à geladeira, lixo eletroeletrônico do DF terá ecopontos para descarte," Ministério do Meio Ambiente. https://www.gov.br/mma/pt-br/noticias/do-fone-de-ouvido-a-geladeira-lixo-eletroeletronico-do-df-tera-ecopontos-para-descarte (accessed Nov. 01, 2021).
- [26] A. Abrão, Química e Tecnologia Das Terras-Raras. CETEM, 1994.
- [27] Usos e aplicações de terras raras no Brasil: 2012-2030. Brasília, DF: CGEE, 2013.
- [28] N. A. Mancheri, B. Sprecher, G. Bailey, J. Ge, and A. Tukker, "Effect of Chinese policies on rare earth supply chain resilience," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 142, pp. 101–112, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.resconrec.2018.11.017.
- [29] S. Constantinides, "The Demand for Rare Earth Materials in Permanent Magnets," presented at the 51st Annual Conference of Metallurgists, 2012.
- [30] A. Rollat, D. Guyonnet, M. Planchon, and J. Tuduri, "Prospective analysis of the flows of certain rare earths in Europe at the 2020 horizon," *Waste Manag.*, vol. 49, pp. 427–436, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.wasman.2016.01.011.
- [31] K. Binnemans *et al.*, "Recycling of rare earths: a critical review," *J. Clean. Prod.*, vol. 51, pp. 1–22, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.jclepro.2012.12.037.
- [32] R. Eggert *et al.*, "Rare Earths: Market Disruption, Innovation, and Global Supply Chains," *Annu. Rev. Environ. Resour.*, vol. 41, no. 1, pp. 199–222, 2016, doi: 10.1146/annurev-environ-110615-085700.
- [33] "Como usar fones intra-auriculares corretamente?" https://www.tecmundo.com.br/fone-de-ouvido/47978-como-usar-fones-intra-auriculares-corretamente-.htm (accessed Nov. 02, 2021).
- [34] "Como funciona um fone de ouvido [infográfico]." https://www.tecmundo.com.br/infografico/11639-como-funciona-um-fone-de-ouvido-infografico-.htm (accessed Oct. 23, 2021).
- [35] R. Fischer and H. Kronmüller, "The role of grain boundaries in nanoscaled high-performance permanent magnets," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 184, no. 2, pp. 166–172, Apr. 1998, doi: 10.1016/S0304-8853(97)01139-6.
- [36] A. Walton et al., "The use of hydrogen to separate and recycle neodymium-iron-boron-type magnets from electronic waste," J. Clean. Prod., vol. 104, pp. 236–241, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.jclepro.2015.05.033.
- [37] J. J. Croat, *Rapidly Solidified Neodymium-Iron-Boron Permanent Magnets*. Woodhead Publishing, 2017.
- [38] B. D. Cullity and C. D. Graham, Introduction to Magnetic Materials. WILEY, 2009.
- [39] L. P. Barbosa, "Estudo das Propriedades e Microestrutura de İmãs permanentes de Pr-Fe-B-(Co,Nb) Preparados pelo Processo de Hidrogenação, Desproporção, Dessorção E Recombinação (HDDR)," p. 154.
- [40] X. Fu, X. Han, Z. Du, H. Feng, and Y. Li, "Microstructural investigation of Nd-rich phase in sintered Nd-Fe-B magnets through electron microscopy," *J. Rare Earths*, vol. 31, no. 8, pp. 765–771, Aug. 2013, doi: 10.1016/S1002-0721(12)60355-X.
- [41] D. D. München and H. M. Veit, "Neodymium as the main feature of permanent magnets from hard disk drives (HDDs)," *Waste Manag.*, vol. 61, pp. 372–376, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2017.01.032.
- [42] C. Santos, Y. Guimarães, and Z. Panossian, "Corrosão e proteção de ímãs de terras raras: revisão de patentes," vol. 1, no. 5, p. 14, Aug. 2017.
- [43] J. F. Herbst and J. J. Croat, "Neodymium-iron-boron permanent magnets," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 100, no. 1, pp. 57–78, Nov. 1991, doi: 10.1016/0304-8853(91)90812-O.
- [44] I. S. Moosa, "Hydrogen Decrepitation (HD), History and Applications in the Production of Permanent magnets," p. 8.

- [45] M. A. Carvalho, "Metodologia de Obtenção de Ímãs à Base de Nd-Fe-B via Moldagem de Pós por Injeção," p. 93. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2013
- [46] J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter, and G. W. van Oosterhout, "Hexagonal Iron-Oxide Compounds as Permanent-Magnet Materials," *Phys. Rev.*, vol. 86, no. 3, pp. 424–425, May 1952, doi: 10.1103/PhysRev.86.424.2.
- [47] Z. F. Zi, Y. P. Sun, X. B. Zhu, Z. R. Yang, J. M. dai, and W. H. Song, "Structural and magnetic properties of SrFe12O19 hexaferrite synthesized by a modified chemical co-precipitation method," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, no. 21, pp. 2746–2751, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.jmmm.2008.06.009.
- [48] B. Boyanov, "Synthesis and Determination of Curie Temperature of Ferrites from the Systems BaO-CoO-ZrO2-Fe2O3 AND BaO-NiO-ZrO2-Fe2O3," p. 4, 2006.
- [49] T. W. Ellis, F. A. Schmidt, and L. L. Jones, "Methods and opportunities in the recycling of rare earth based materials," presented at the The Metallurgical Society (TMS) conference on high performance composites, EUA, 1994. Accessed: Nov. 23, 2018. [Online]. Available: https://www.osti.gov/biblio/10190438-methods-opportunities-recycling-rare-earth-based-materials
- [50] C.-H. Lee, Y.-J. Chen, C.-H. Liao, S. R. Popuri, S.-L. Tsai, and C.-E. Hung, "Selective Leaching Process for Neodymium Recovery from Scrap Nd-Fe-B Magnet," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 44, no. 13, pp. 5825–5833, Dec. 2013, doi: 10.1007/s11661-013-1924-3.
- [51] S. Peelman, Z. H. I. Sun, J. Sietsma, and Y. Yang, "Leaching of Rare Earth Elements: Past and Present," p. 11.
- [52] D. Assumpção Bertuol, "Recuperação de Níquel, Cobalto e Terras Raras de Baterias Níquel Metal Hidreto," Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- [53] D. MÜNCHEN, "Recuperação de Neodímio a partir de Ímãs de Neodímio-FerroBoro por meio de Processos Mecânicos e Hidrometalúrgico," Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016. [Online]. Available: http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/149837
- [54] É. A. PERIGO et al., "Reciclagem de Imãs NDFEB em Meio Ácido," BR 102013032773-5 A2 Accessed: Nov. 22, 2018. [Online]. Available: https://patentimages.storage.googleapis.com/25/96/ae/bde08f2a70485c/WO2015089608A1.pd f
- [55] "US5129945A Scrap treatment method for rare earth transition metal alloys Google Patents." https://patents.google.com/patent/US5129945A/en (accessed Dec. 14, 2018).
- [56] D. D. München, "Estudo comparativo entre rotas de recuperação de elementos terras raras contidos em ímãs permanentes de neodímio-ferroboro (NdFeB) de hard disk drives," Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metálurgia de Minas e Materiais (PPGE3M)), 2021. Accessed: Oct. 23, 2021. [Online]. Available: https://lume.ufrgs.br/handle/10183/230151
- [57] "Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants ScienceDirect." https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022328X04009519 (accessed Dec. 06, 2018).
- [58] M. Nascimento, Y. M. Vera, B. M. Valverde, and R. C. Gomes, "Estudo da Separação de Terras Raras Usando Sistemas Extratantes Organofosforados," in *Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Florianópolis, Brasil, Feb. 2015, pp. 16405–16412. doi: 10.5151/chemeng-cobeq2014-2058-16070-171290.
- [59] E. Padhan, A. K. Nayak, and K. Sarangi, "Recovery of neodymium and dysprosium from NdFeB magnet swarf," *Hydrometallurgy*, vol. 174, pp. 210–215, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.hydromet.2017.10.015.
- [60] T. W. Ellis and F. A. Schmidt, "United States Patent: 5437709 Recycling of rare earth metals from rare earth-transition metal alloy scrap by liquid metal extraction," 5437709, Aug. 01, 1995 Accessed: Nov. 23, 2018. [Online]. Available: http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnetahtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=5437709.PN.&OS=PN/5437709&RS=PN/5437709
- [61] G. Adachi, K. Shinozaki, Y. Hirashima, and K. Machida, "Rare earth separation using chemical

- vapor transport with LnCl,-AlCl, gas phase complexes", Accessed: Nov. 28, 2018. [Online]. Available: https://ac.els-cdn.com/002250889190225S/1-s2.0-002250889190225S-main.pdf?_tid=25cab53d-2935-4662-a292-ba8303b36f16&acdnat=1543368298 2289bcb327de7e807d2d1c6f4c4fdc06
- [62] É. Périgo et al., "Recuperação de Neodímio de Imãs ND-FE-B," BR 10 2013 032776 0 A2 Accessed: Sep. 07, 2018. [Online]. Available: https://gru.inpi.gov.br/pePI/servlet/PatenteServletController?Action=detail&CodPedido=968758 &SearchParameter=%20RECUPERA%C7%C3O%20DE%20NEOD%CDMIO%20DE%20IM%C3S%20ND-FE-B%20%20%20%20%20%20%20&Resumo=&Titulo=
- [63] I. R. Harris and P. J. McGuiness, "Hydrogen: its use in the processing of NdFeB-type magnets," *J. Common Met.*, vol. 172–174, pp. 1273–1284, Jan. 1991, doi: 10.1016/S0022-5088(06)80037-8.
- [64] O. Gutfleisch, M. Matzinger, J. Fidler, and I. R. Harris, "Characterisation of solid-HDDR processed Nd16Fe76B8 alloys by means of electron microscopy," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 147 (1995) 320-330, 1994, [Online]. Available: https://ac.els-cdn.com/0304885395000267/1-s2.0-0304885395000267-main.pdf?_tid=77ce778f-7869-4fbb-853a-133211113ab2&acdnat=1543544470 2b6a3d9a286e3dc27dff72aeb85c414e
- [65] Coey, J. M. D., Rare-earth iron permanent magnets. Oxford University Press, 1996.
- [66] I. R. Harris, J. Evans, and S. Nyholmp, "UK Patent 1554384"
- [67] P. J. McGuiness, I. R. Harris, E. Rozendaal, J. Ormerod, and M. Ward, "The production of a Nd-Fe-B permanent magnet by a hydrogen decrepitation/attritor milling route," *J. Mater. Sci.*, vol. 21, no. 11, pp. 4107–4110, Nov. 1986, doi: 10.1007/BF00553476.
- [68] P. J. McGuiness and I. R. Harris, "The use of hydrogen in the production and characterization of NdFeB magnets," *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 10, pp. 5308–5310, Nov. 1988, doi: 10.1063/1.342401.
- [69] M. Xia, A. B. Abrahamsen, C. R. H. Bahl, B. Veluri, A. I. Søegaard, and P. Bøjsøe, "Hydrogen Decrepitation Press-Less Process recycling of NdFeB sintered magnets," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 441, pp. 55–61, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.jmmm.2017.01.049.
- [70] M. Zakotnik, I. R. Harris, and A. J. Williams, "Multiple recycling of NdFeB-type sintered magnets," *J. Alloys Compd.*, vol. 469, no. 1, pp. 314–321, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.01.114.
- [71] O. M. Ragg, G. Keegan, H. Nagel, and I. R. Harris, "The HD and HDDR processes in the production of Nd-Fe-B permanent magnets," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 22, no. 2, pp. 333– 342, Feb. 1997, doi: 10.1016/S0360-3199(96)00174-7.
- [72] "A primeira etapa do superímã." https://revistapesquisa.fapesp.br/a-primeira-etapa-do-superima/ (accessed Oct. 31, 2021).
- [73] M. F. de Campos, D. Rodrigues, and J. A. de Castro, "Replacement of NdFeB by Ferrite Magnets," *Materials Science Forum. Trans Tech Publications, Ltd.*, vol. 912, Jan. 2018.
- [74] M. de Campos and J. A. de Castro, "Magnetic Materials employed in Electric Vehicles," May 2019, vol. 13, pp. 103–118. Accessed: Oct. 31, 2021. [Online]. Available: https://www.flogen.org/sips2019/paper-13-207.html
- [75] A. Rodolfo Junior, L. R. Nunes, and W. Ormanji, *Tecnologia do PVC*. São Paulo (SP): Braskem, 2006.
- [76] K. Hirota, H. Nakamura, T. Minowa, and M. Honshima, "Coercivity Enhancement by the Grain Boundary Diffusion Process to Nd–Fe–B Sintered Magnets," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 42, no. 10, pp. 2909–2911, Oct. 2006, doi: 10.1109/TMAG.2006.879906.
- [77] M. Zakotnik, C. O. Tudor, L. T. Peiró, P. Afiuny, R. Skomski, and G. P. Hatch, "Analysis of energy usage in Nd–Fe–B magnet to magnet recycling," *Environ. Technol. Innov.*, vol. 5, pp. 117–126, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.eti.2016.01.002.
- [78] A. Ahmad and I. R. Harris, "Magnetic Properties, Curie Temperature and Microstructures of RFeB Based Magnets With Additives by Blending," p. 4.
- [79] D. D. Coimbrão, Amorfização e Cristalização da Liga Fe68Cr8Mo4Nb4B16: Caracterização através de Técnicas Avançadas de Microscopia Eletrônica," Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2019. [Online]. Available: https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/12001/DDCoimbr%C3%A3o%20-

- %20Disserta%C3%A7%C3%A3o.pdf?sequence=1&isAllowed=y [80] "Influence of oxygen on the structure of Nd-rich phase in the sintered Nd15Fe77B8 magnet -ScienceDirect." https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/030488539290210F (accessed Sep. 13, 2018).

9. ANEXOS

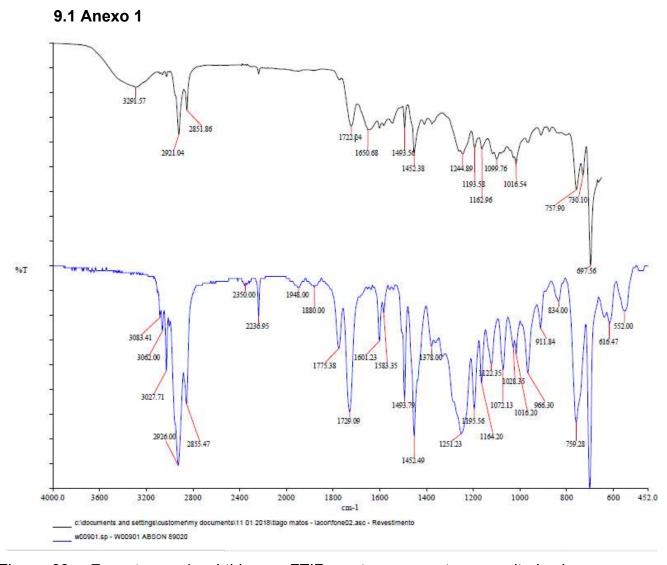


Figura 33 - Espectroscopia obtida por FTIR: preto representa o resultado do ensaio e o azul representa o padrão encontrado no banco de dados utilizado como referência.

9.2 Anexo 2

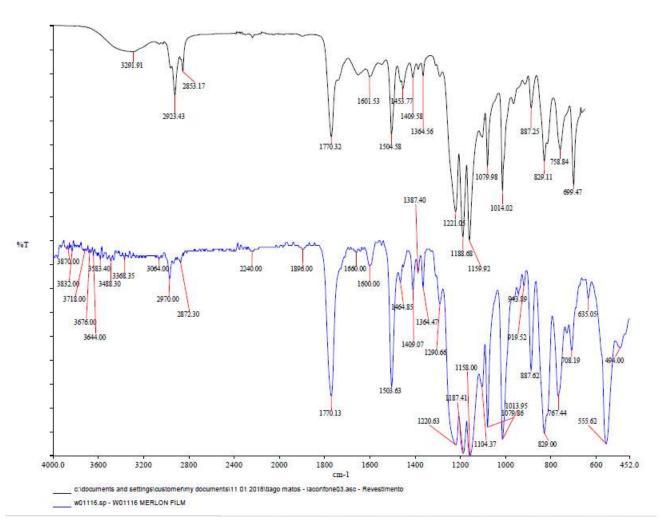


Figura 34 — Espectroscopia obtida por FTIR: preto representa o resultado do ensaio e o azul representa o padrão encontrado no banco de dados utilizado como referência.

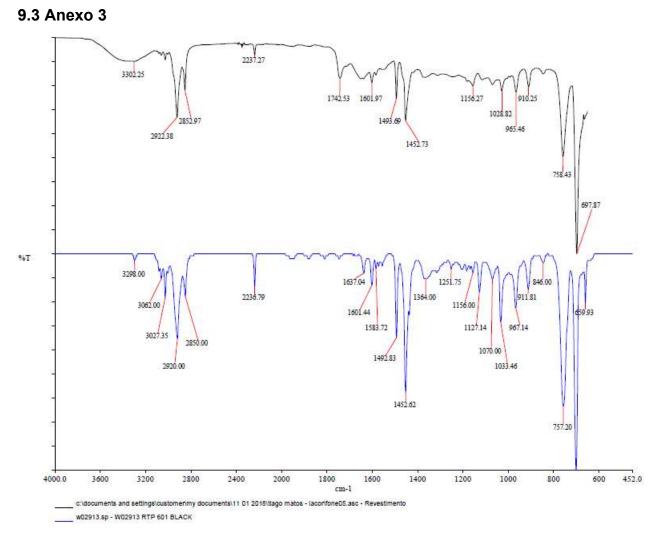


Figura 35 - Espectroscopia obtida por FTIR: preto representa o resultado do ensaio e o azul representa o padrão encontrado no banco de dados utilizado como referência.

9.4 Anexo 4

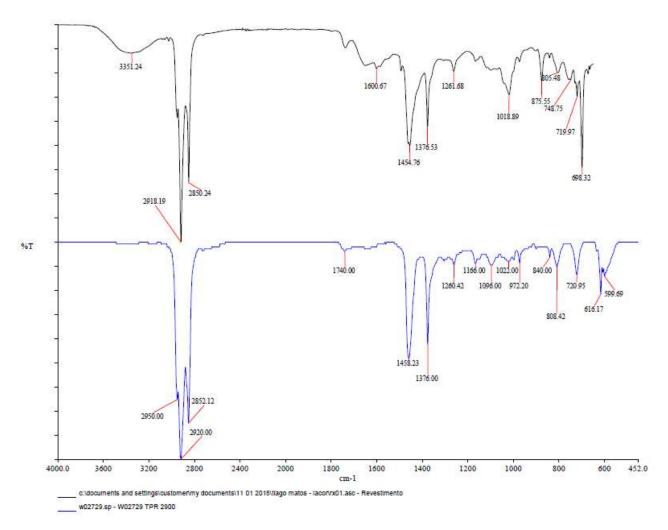


Figura 36 — Espectroscopia obtida por FTIR: preto representa o resultado do ensaio e o azul representa o padrão encontrado no banco de dados utilizado como referência.

9.5 Anexo 5

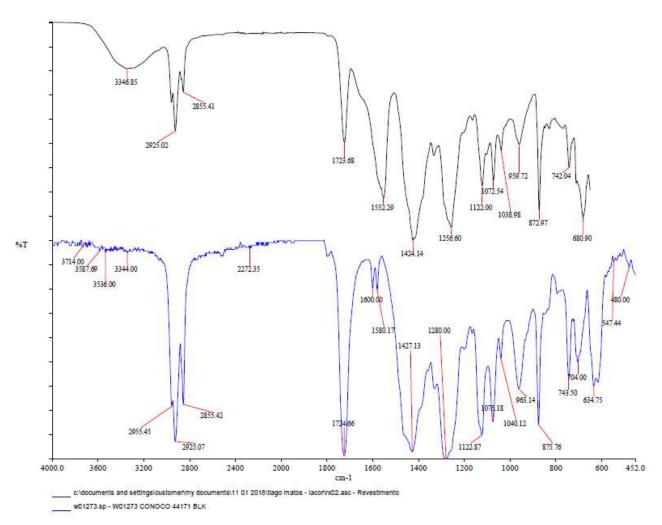


Figura 37 — Espectroscopia obtida por FTIR: preto representa o resultado do ensaio e o azul representa o padrão encontrado no banco de dados utilizado como referência.

9.6 Anexo 6

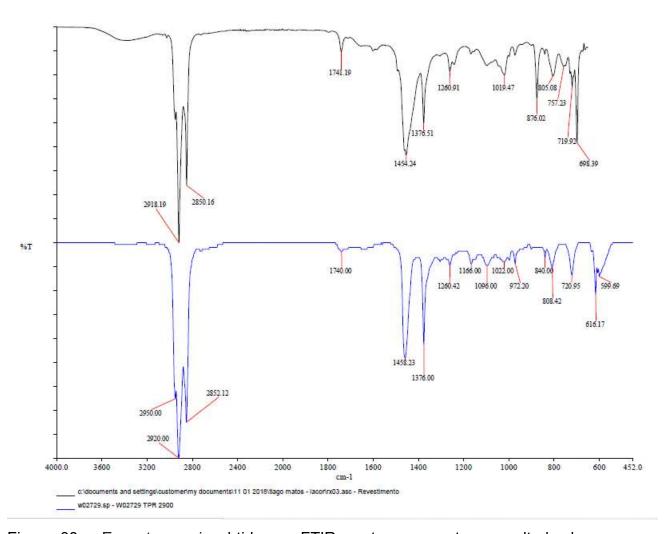


Figura 38 — Espectroscopia obtida por FTIR: preto representa o resultado do ensaio e o azul representa o padrão encontrado no banco de dados utilizado como referência.

9.7 Anexo 7

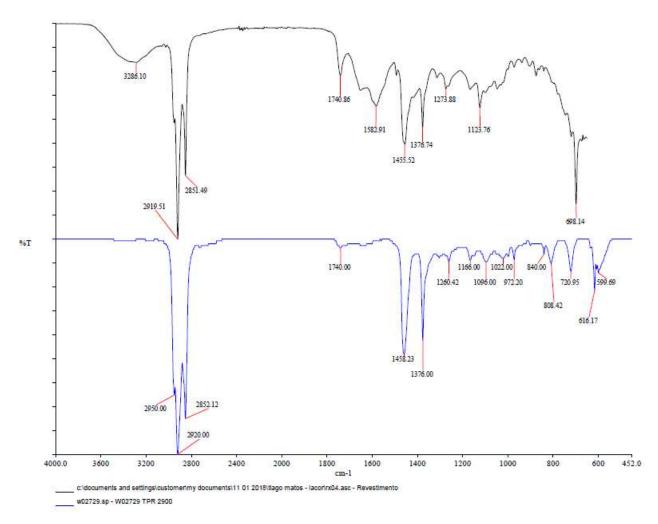


Figura 39 — Espectroscopia obtida por FTIR: preto representa o resultado do ensaio e o azul representa o padrão encontrado no banco de dados utilizado como referência.

9.8 Anexo 8

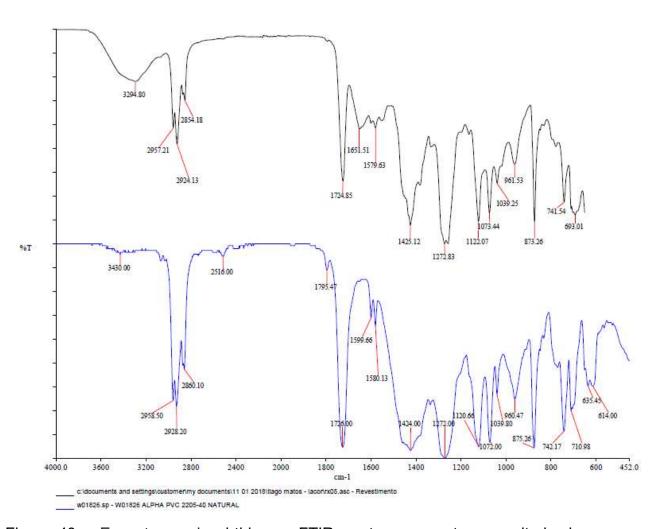


Figura 40 — Espectroscopia obtida por FTIR: preto representa o resultado do ensaio e o azul representa o padrão encontrado no banco de dados utilizado como referência.

9.9 Anexo 9 – Folhas de dados para os fones de ouvido modelo

SHL5000/00 e SBCHL140/10

Fones de ouvido

Drivers/tipo concha de 32 mm Supra-auricular On-ear, Espumas auriculares macias, Design plano dobrável

Especificações

Som

- Sistema acústico: Fechado
- · Tipo de ímã: Neod
- Bobina de voz: CCAW
- · Diafragma: Cúpula de mylar
- Resposta em frequência: 9 a 24.000 Hz
 Impedância: 24 Ohm
- Entrada de energia máxima: 40 mW
- · Sensibilidade: 104 dB
- · Diâmetro da caixa acústica: 32 mm · Inserir: Dinâmico

Conectividade

- Conexão por cabo: 2 paralelos, simétricos
 Comprimento do cabo: 1,2 m
- · Conector: 3.5 mm estéreo
- Acabamento do conector: Folheado a ouro 24 k
- · Tipo de cabo: OFC

Embalagem externa

- · Peso bruto: 0,68 kg
- · Peso bruto: 1,499 lb
- · GTIN: 1 48 95185 62365 5
- Embalagem externa (L x L x A):

9,8 x 5 x 8 polegadas

- Embalagem externa (L x L x A): 24.9 x 12.8 x 20.4 cm
- · Peso líquido: 0,357 kg
- · Peso líquido: 0,787 lb
- Número de embalagens para o cliente: 3
 Peso da embalagem: 0,323 kg
- · Peso da embalagem: 0,712 lb

Dimensões da embalagem

- Tipo da embalagem: Embalagem em blister
- · Tipo de colocação em prateleiras: Ambas
- Dimensões da embalagem (L x A x P): 17.2 x 22.5 x 3.6 cm
- Dimensões da embalagem (L x A x P):
- 6,8 x 8,9 x 1,4 polegadas
- EAN: 48 95185 62365 8
- · Peso bruto: 0,169 kg
- Peso bruto: 0,373 lb
- · Peso líquido: 0,263 lb
- Peso líquido: 0,119 kg
- Número de produtos inclusos: 1
 Peso da embalagem: 0,11 lb
- Peso da embalagem: 0,05 kg

SHL5000/00

Destaques

espumas auriculares macias

Almofadas auriculares macias de couro para você ouvir por muito mais tempo suas faixas favoritas.

A alca é fabricada com materiais leves

Design plano dobrável

O fone de ouvido dobra-se para armazenar e transportar facilmente

Isolamento acústico

Almofadas macias que cobrem e se ajustam à orelha para bloquear todo o ruído externo.

Cabo de 1,2 m

Cabo de comprimento ideal: liberdade para deixar seu aparelho de áudio onde você preferir.

Para um encaixe leve em sua cabeça

A alça em aço inoxidável é leve e, ao mesmo tempo, ajustável para se acomodar à sua cabeca com segurança e praticamente sem acrescentar peso

Drivers das Caixas acústicas de 32mm Drivers do alto-falante de 32 mm proporcionam som excelente com base funda

Figura 41 - Folha de dados obtida no site da Philips (philips.com.br) para o modelo SHL5000/00 mostrando Imãs em Neodímio e conecor folheado em ouro. Acesso:Dez/18

Fones de ouvidos leves Supra-auricular On-ear Cinza

Especificações

Dimensões da embalagem

- Dimensões da embalagem (L x A x P): $19.5 \times 22.4 \times 5$ cm
- · Peso líquido: 0,057 kg
- · Peso bruto: 0,117 kg
- Peso da embalagem: 0,06 kg
- EAN: 87 12581 49787 3
- Número de produtos inclusos: 1 Tipo da embalagem: Embalagem em blister
- · Tipo de colocação em prateleiras: Ambas

Embalagem externa

- Embalagem externa (L x L x A): 22 x 22 x 26 cm
- · Peso líquido: 0,342 kg
- · Peso bruto: 1,028 kg
- · Peso da embalagem: 0,686 kg
- EAN: 87 12581 49788 0
- Número de embalagens para o cliente: 6

- · Sistema acústico: aberto
- Tipo de ímã: Ferrita
- Diafragma: Cúpula de mylar
 Bobina de voz: cobre
- Resposta em frequência: 18 a 20.000 Hz
- · Impedância: 32 ohm
- Entrada de energia máxima: 100 mW
 Sensibilidade: 96 dB
- · Diâmetro da caixa acústica: 30 mm
- Inserir: Dinâmico

Conectividade

- · Conexão por cabo: 2 paralelos, simétricos
- · Comprimento do cabo: 1 m
- · Conector: 3,5 mm
- Acabamento do conector: cromado
- · Tipo de cabo: cobre

SBCHL140/10

Destaques

Conexão por cabo reforcada

Uma peça de plástico macio na concha auditiva reduz o esforço no cabo, protege a conexão e evita danos causados por dobras repetitivas.

Alça ultraleve

A alça fina e leve de aço inoxidável é tão leve que você quase esquece que está usando.

Driver de alto-falante de 30 mm

Compacto para oferecer conforto, mas grande o suficiente para emitir som nítido e potente. O driver de alto-falante de 30 mm tem o tamanho perfeito para proporcionar o desempenho máximo em audições sem distorções.

Respiros do Bass Beat

Saídas do Bass Beat permitem a circulação do ar para melhor qualidade de som com graves mais

Figura 42 - Folha de dados obtida no site da Philips (philips.com.br) mostrando imãs manufaturados em ferrites e conector cromado. Acesso:Dez/18

9.10 Anexo 11 - Folha de dados para o fone de ouvido modelo SHE3010BL/00

Fones de ouvido

Traseira aberta/drivers de 14,8mm Fone de ouvido

Especificações

Design

· Cor: Azul

- Sistema acústico: aberto
 Tipo de ima: Neodimio
- · Bobina de voz cobre
- Diafragma: PET
- Impedância: 16 ohm
- Entrada de energia máxima: 25 mW
 Sensibilidade: 107 dB
- · Diâmetro da caixa acústica: 14,8 mm
- · Inserir: Dinâmico
- Resposta em frequência: 9 a 22.000 Hz

Conectividade

- Conexão por cabo: 2 paralelos, simétricos
- Comprimento do cabo: 1 m
- · Conector: 3,5 mm

Dimensões da embalagem

- · EAN: 69 23410 73219 1
- Dimensões da embalagem (L x A x P): 5.2 x 17.5 x 2.8 cm
- Peso bruto: 0,03217 kg

- · Peso líquido: 0,01167 kg
- Número de produtos inclusos: 1
- Tipo da embalagem: Embalagem em blister
 Peso da embalagem: 0,0205 kg
- Tipo de colocação em prateleiras: Ambas

Embalagem interna

- Peso bruto: 0,12351 kg
 GTIN: 2 69 23410 73219 5
- Embalagem interna (L x L x A): 17,9 x 8 x 6 cm Peso líquido: 0,03501 kg
- · Número de embalagens para o cliente: 3
- Peso da embalagem: 0,0885 kg

Embalagem externa

- Peso bruto: 1,21708 kg
- · GTIN: 1 69 23410 73219 8
- Embalagem externa (L x L x A): 34,5 x 19,7 x 16,3 cm
- Peso liquido: 0,28008 kg
- Número de embalagens para o cliente: 24
- Peso da embalagem: 0,937 kg

Dimensões do produto

- Dimensões do produto (L x A x P): 1,6 x 2.1 x 1,25 cm
- · Peso: 0,01167 kg

SHE3010BL/00

Destaques

Uma peça macia e flexível protege a conexão por cabo contra danos que podem ocorrer devido a dobras repetitivas.

Ímãs de neodímio O neodímio é o melhor material para geração de um forte campo magnético que se traduz em maior sensibilidade em uma bobina de voz, melhor resposta de graves e maior qualidade global de som.

Estrutura macia

O fone de ouvido emborrachado transparente se molda ao formato da orelha para garantir uma reprodução confortável.

Alto-falantes de 14,8mm



Os grandes drivers dos alto-falantes de 14,8mm dentro dos fones de ouvido reproduzem som de alta

Tampa frontal emborrachada



Uma tampa frontal emborrachada proporciona uma estrutura totalmente macia para uso confortável

Figura 43 - Folha de dados obtida no site da Philips(philips.com.br) mostrando imãs em neodímio e conector niquelado. Acesso: Dez/18

9.11 Anexo 12 - Folha de dados para o fone de ouvido modelo SHQ1250TBK/00

Fones de ouvido esportivos Drivers de 13,6 mm/gancho para orelha semifechado

Especificações

Design

· Cor: Preto

Som

- Diafragma: Cúpula de mylar
- Bobina de voz: CCAW
- · Sistema acústico: aberto
- Impedância: 32 Ohm
- Entrada de energia máxima: 10 mW
- · Sensibilidade: 106 dB
- · Diâmetro da caixa acústica: 13,6 mm
- Resposta em frequência: 15 a 22.000

Conectividade

- Tipo de cabo: OFC
- · Conexão por cabo: 2 paralelos, simétricos
- · Comprimento do cabo: 1,0 m
- · Conector: 3,5 mm
- Acabamento do conector: Folheado a ouro

Embalagem interna

- · Peso bruto: 0,595 lb
- Peso bruto: 0,27 kg
- · GTIN: 2 69 25970 71194 8
- Embalagem interna (L x L x A): 18,1 x 16,2 x 6,5 cm
- Embalagem interna (L x L x A): 7.1 x 6,4 x 2,6 polegadas • Peso líquido: 0,212 lb
- · Peso líquido: 0,096 kg
- Número de embalagens para o cliente: 6
- Peso da embalagem: 0,174 kg
- · Peso da embalagem: 0,384 lb

Embalagem externa

· Peso bruto: 2.69 lb

- Peso bruto: 1,22 kg GTIN: 1 69 25970 71194 1
- Embalagem externa (L x L x A): 33,3 x 18,9 x 14,2 cm
- Embalagem externa (L x L x A):
- 13,1 x 7,4 x 5,6 polegadas Peso líquido: 0,847 lb
- Peso líquido: 0,384 kg
- Número de embalagens para o cliente: 24
 Peso da embalagen: 0,836 kg
 Peso da embalagen: 1,843 lb

Dimensões da embalagem

- Dimensões da embalagem (L x A x P): 5 x 17.2 x 2,5 cm
- Dimensões da embalagem (L x A x P):
- 2 x 6,8 x 1 polegadas EAN: 69 25970 71194 4
- · Peso bruto: 0,033 kg
- Peso bruto: 0,073 lb
- · Peso líquido: 0,035 lb
- · Peso líquido: 0,016 kg
- Número de produtos inclusos: 1
- Tipo da embalagem: Papelão • Peso da embalagem: 0,037 lb
- Peso da embalagem: 0,017 kg
- · Tipo de colocação em prateleiras: Ambas

Dimensões do produto

- Dimensões do produto (L x A x P):
- 1,4 x 2,4 x 0,8 polegadas

 Dimensões do produto (L x A x P): 3,5 x 6 x 2 cm
- · Peso: 0,035 lb
- · Peso: 0,016 kg

SHQ1250TBK/00

Destaques

semifechado

O gancho para orelha garante estabilidade e conforto de uso.

Design acústico aberto

Além de isolar o som, esses fones de ouvido ActionFit também o mantém seguro e atento ao seu redor, especialmente ao se exercitar ao ar livre. Uma plataforma acústica aberta oferece qualidade sonora sem ignorar o mundo ao seu redor.

Som mais potente

Os eficientes drivers de 13.6 mm oferecem sons com batidas potentes e graves profundos e dinâmicos para mantê-lo motivado e em movimento. Os drivers de excelente qualidade garantem uma experiência sonora vibrante, mantendo sua motivação durante qualquer tipo de atividade física.

Figura 44 - Folha de dados obtida no site da Philips (philips.com.br) de um modelo esportivo mostrando conector folhados a ouro. Acesso: Dez/18

9.12 Anexo 13 - Folha de dados para o fone de ouvido SHS3300WT/10

Fones de ouvido Drivers de 15mm/traseira aberta semifechado

Especificações

Som

- · Sistema acústico: aberto
- Diafragma: Cúpula de mylar
- · Tipo de ima: Neodimio
- Inserir: Dinâmico
- · Bobina de voz: cobre
- Resposta em frequência: 12 a 22.000 Hz
- · Sensibilidade: 102 dB
- · Diâmetro da caixa acústica: 15 mm
- Entrada de energia máxima: 100 mW
- Impedáncia: 32 ohm

Conectividade

- · Tipo de cabo: cobre
- Conexão por cabo: 2 paralelos, assimétricos
- · Comprimento do cabo: 1,2 m
- Conector: 3.5 mm
- Acabamento do conector: folheado a ouro

Conforto

· Modo de utilização: semifechado

Design

· Cor: Branco

Dimensões da embalagem

Tipo da embalagem: Embalagem em blister

- Número de produtos inclusos: 1
- Tipo de colocação em prateleiras: Ambas
- Dimensões da embalagem (L x A x P): 9,5 x 17 x 2,6 cm
- · Peso bruto: 0,0452 kg
- Peso líquido: 0,0175 kg
- · Peso da embalagent: 0,0277 kg
- · EAN: 69 25970 70773 2

Embalagem externa

- Número de embalagens para o cliente: 24
- Embalagem externa (L x L x A): 35,4 x 19,2 x 23,2 cm
- · Peso bruto: 1,74 kg
- · Peso líquido: 0,42 kg
- Peso da embalagem: 1,32 kg
 GTIN: 1 69 25970 70773 9

Embalagem interna

- Número de embalagens para o cliente: 3
- Embalagem interna (L x L x A): 18,2 x 8,6 x 11 cm
- · Peso bruto: 0,1782 kg
- · Peso líquido: 0,0525 kg
- Peso da embalagem: 0,1257 kg
 GTIN: 2 69 25970 70773 6

SHS3300WT/10

Destaques

Driver de alto-falante de 27 mm

Compacto para garantir conforto, mas grande o suficiente para emitir um som nítido e potente. O driver de alto-falante de 27 mm tem o tamanho perfeito para o máximo em audições sem distorções.

Respiros do Bass Beat Saídas do Bass Beat permitem a circulação do ar para melhor qualidade de som com graves mais profundos.

Confortáveis almofadas auriculares

O formato especial e os materiais requintados utilizados nas espumas auriculares garantem o encaixe perfeito e o máximo conforto, evitando a dispersão do áudio e intensificando o desempenho dos graves. As espumas auriculares são modeladas para se alinhar perfeitamente ao redor da orelha do

Gancho anatômico para orelha

A presilha para orelha encaixa-se firmemente atrás da orelha, mesmo quando você está em movimento. Mantém o fone de ouvido confortavelmente no lugar e com som excelente. È a parte que fica em contato com as orelhas e mantém os fones de ouvido no lugar

lmãs de neodímio

O neodímio é o melhor material para geração de um forte campo magnético que se traduz em major sensibilidade em uma bobina de voz, melhor resposta de graves e maior qualidade global de som.

Sistema de cabeamento assimétrico Esta solução simples e eficiente para o embaraço de cabos permite que você pendure o cabo atrás do pescoço, em vez de sob o queixo.

Cabo de 1,2 m

Cabo de comprimento ideal: liberdade para deixar seu aparelho de áudio onde você preferir.

Figura 45 - Folha de dados para um fone de ouvido obtido no site da Philips (philips.com.br) mostrando imãs em neodímio e conectores banhados a ouro.

Acesso: Dez/18