

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE ROTAS DE RECUPERAÇÃO DE ELEMENTOS  
TERRAS RARAS CONTIDOS EM ÍMÃS PERMANENTES DE NEODÍMIO-FERRO-  
BORO (NdFeB) DE HARD DISK DRIVES**

DANIEL DOTTO MÜNCHEN

Porto Alegre

2021

DANIEL DOTTO MÜNCHEN

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE ROTAS DE RECUPERAÇÃO DE ELEMENTOS  
TERRAS RARAS CONTIDOS EM ÍMÃS PERMANENTES DE NEODÍMIO-FERRO-  
BORO (NdFeB) DE HARD DISK DRIVES

Tese 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 parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia, na área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit

Porto Alegre

2021

DANIEL DOTTO MÜNCHEN

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE ROTAS DE RECUPERAÇÃO DE ELEMENTOS  
TERRAS RARAS CONTIDOS EM ÍMÃS PERMANENTES DE NEODÍMIO-FERRO-  
BORO (NdFeB) DE HARD DISK DRIVES

Esta Tese foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais, 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

Aprovada em 03/08/2021

BANCA EXAMINADORA

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Andréa Moura Bernardes – PPGE3M/UFRGS\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Antonio Shigueaki Takimi – PPGE3M/UFRGS\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Daniel Assumpção Bertuol - UFSM \_\_\_\_\_

Dr<sup>a</sup>. Tatiana Scarazzato – DEMAT/UFRGS\_\_\_\_\_

## AGRADECIMENTOS

Foram longos quatro anos de dedicação, experimentos, leituras e releituras, aprendizados e desafios que tornaram este estudo concreto e finalizado. Possivelmente não agradeço o suficiente a todos que, ao longo deste período, de alguma forma contribuíram para esta tese ser concluída. Aqui, então, expresso meus mais sinceros agradecimentos novamente.

À minha mãe e minha irmã, que apoiaram esta nova etapa da minha vida profissional, sempre gerando positividade e incentivos ao sucesso.

Ao orientador Hugo, que aceitou me guiar por estes anos de pesquisa e proporcionar trocas de ideias, sugestões e aprendizados.

Ao LACOR, pela estrutura física oferecida de forma que a tese pudesse ser desenvolvida na prática. Estendo agradecimentos também aos professores Andrea, Jane e Álvaro, que sempre estiveram presentes no LACOR e nos seminários semanais, agregando com sugestões e conhecimento.

Ao IME-RWTH, em Aachen, na Alemanha, pelo acolhimento e disponibilidade de realização dos experimentos decorrentes do doutorado sanduíche.

Aos colegas de pesquisa que dividiram a bancada do laboratório ou a sala de aula, por menor que tenha sido a troca de conhecimentos, foram determinantes na construção de uma pesquisa mais robusta e completa.

Aos profissionais técnicos do LACOR Ivone, Martin e Regina, que prestaram inúmeros auxílios acadêmicos e operacionais, além da organização das festividades.

Aos amigos especiais Júlia, Eduardo, Thiago e Alan, que dividiram longas conversas, desabafos, auxílios e dificuldades, tornando esta etapa também mais leve e divertida.

E ao CNPq e à CAPES, que contribuíram financeiramente para a realização desta tese.

## RESUMO

A recuperação de elementos terras raras (ETRs) foi estimulada pela crise de 2010, quando a oferta primária destes metais caiu bruscamente em relação a demanda elevando os preços. Entretanto, mundialmente cerca de apenas 1 % são recuperados a partir de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE), tais como os ímãs permanentes de neodímio-ferro-boro (NdFeB) presentes em *Hard Disk Drives* (HDDs). Desta forma, este estudo teve por objetivo determinar uma rota de reciclagem cuja recuperação destes ETRs seja maximizada. Na rota hidrometalúrgica, inicialmente duas etapas distintas de lixiviação com ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), variando-se quatro fatores (razão sólido/líquido, tempo, temperatura e concentração do ácido), foram avaliadas. Em seguida, precipitaram-se os ETRs com ácido oxálico ( $H_2C_2O_4$ ) e ferro (Fe) com hidróxido de sódio (NaOH) em diferentes métodos. Finalmente, uma calcinação foi realizada para converter oxalatos de ETRs em óxidos. Paralelamente, na rota eletro-pirometalúrgica, inicialmente, houve a oxidação dos ímãs permanentes. Na sequência, foi realizada a fusão destes óxidos combinada com a separação em duas correntes: uma contendo metais reduzidos (impurezas) e outra contendo apenas óxidos de ETRs. Por fim, estes óxidos foram alimentados na eletrólise de sais fundidos, onde ETRs se reduziram no cátodo gerando o produto final desejado. Foram observadas elevadas eficiências de lixiviação dos ETRs, adotando-se razão sólido/líquido de 1/20, temperatura ambiente, 15 min e  $0,75 \text{ mol.L}^{-1}$  de concentração de  $H_2SO_4$  como ideais. O  $H_2C_2O_4$  também se mostrou eficiente na precipitação de ETRs, mantendo as impurezas em solução, porém observou-se que um excesso de 200 % foi necessário. Nesta rota, a eficiência global de recuperação dos ETRs foi de 89 %. Na rota eletro-pirometalúrgica, as eficiências das etapas foram menores, devido à complexidade dos processos unitários, atingindo apenas em torno de 30 % de eficiência global de recuperação de ETRs. Embora a oxidação tenha sido eficiente, as etapas de fusão, separação e eletrólise de sais fundidos apresentaram dificuldades, principalmente no controle dos fatores essenciais para uma elevada eficiência, como temperatura e adição de reagentes auxiliares.

**Palavras-chave:** Reciclagem. Elementos terras raras. Ímãs de NdFeB.

## ABSTRACT

The recovery of rare earth elements (REEs) was driven by the 2010 crisis, when the primary supply of these metals fell sharply in relation to demand, and prices went up. However, worldwide only about 1 % of these metals are recovered from waste of electric and electronic equipment (WEEE), such as the neodymium-iron-boron (NdFeB) permanent magnets present in Hard Disk Drives (HDDs) of computers. Thus, this study aims to determine a recycling route in which the recovery of these REEs is maximized. In the hydrometallurgical route, initially two distinct stages of leaching with sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), varying four factors (solid/liquid ratio, temperature, time, and acid concentration), were evaluated. Then, the REEs were precipitated with oxalic acid ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) and iron (Fe) with sodium hydroxide (NaOH) in different methods. Finally, calcination was performed to convert REEs oxalates to oxides. Parallely, on the electro-pyrometallurgical route, initially, the particulate NdFeB magnetic alloy was oxidized in a rotary kiln. Subsequently, the fusion of these oxides was carried out, combined with the separation into two streams: one containing reduced metals (impurities), and the other containing only REEs oxides. Finally, these oxides were fed into a molten salt electrolysis, where REEs were reduced at the cathode generating the desired final product. High REEs' leaching efficiencies were observed, adopting a solid/liquid ratio of 1/20, room temperature, 15 min and  $0.75 \text{ mol.L}^{-1}$  of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration as ideal.  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  was also efficient in the precipitation of REEs, keeping the impurities in solution, however it was observed that the excess of 200 % was necessary. Accordingly, the hydrometallurgical route achieved a maximum overall efficiency of around 89 % in the recovery of REEs. With calcination, oxalates were converted to oxides. At the electro-pyrometallurgical route, the efficiency of the stages was lower due to the complexity of the unit processes, reaching only around 30 % of overall efficiency. Although the oxidation was efficient, the melting, separation, and molten salt electrolysis stages presented difficulties, mainly in the control of the essential factors for a high efficiency, such as temperature and the addition of auxiliary reagents.

**Keywords:** Recycling. Rare earth elements. NdFeB magnet.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> – HD de computador notebook obsoleto utilizado neste estudo.....	24
<b>Figura 2</b> – Ímãs de NdFeB provenientes de diferentes HDs posicionados da esquerda para a direita em ordem decrescente de massa .....	25
<b>Figura 3</b> – Fluxograma do processo de manufatura de ímãs permanentes .....	27
<b>Figura 4</b> – Diagrama E-pH do sistema H <sub>2</sub> O-Fe em 25 °C e 0,1 M.....	34
<b>Figura 5</b> – Diagrama E-pH do sistema Fe-Nd-H <sub>2</sub> O em 25 °C e 0,1 M.....	35
<b>Figura 6</b> – Diagrama Richardson-Ellingham contendo as reações de oxidação e redução previstas no sistema estudado .....	43
<b>Figura 7</b> – Mecanismo de oxidação proposto para a liga magnética NdFeB entre 700 e 1000 K. IOZ e EOZ são, respectivamente, zonas de oxidação interna e externa (siglas em inglês). .....	45
<b>Figura 8</b> – Fluxograma das etapas preliminares às rotas de recuperação de ETRs a partir de ímãs de NdFeB propostas neste estudo .....	55
<b>Figura 9</b> – Esquema experimental das lixiviações, em escala de bancada, das etapas 1 e 2 .....	57
<b>Figura 10</b> – Esquema experimental das precipitações, em escala de bancada, para os três métodos propostos .....	60
<b>Figura 11</b> – Fluxograma proposto dos métodos de precipitação de ETRs .....	61
<b>Figura 12</b> – Fluxograma proposto das etapas da rota hidrometalúrgica de recuperação de ETRs a partir de ímãs de NdFeB .....	64
<b>Figura 13</b> – Fluxograma proposto das etapas da rota eletro-pirometalúrgica de recuperação de ETRs a partir de ímãs de NdFeB.....	65
<b>Figura 14</b> – Forno rotatório utilizado na operação de oxidação do ímã de NdFeB da rota eletro-pirometalúrgica.....	66
<b>Figura 15</b> – Célula de experimentos de eletrólise de sais fundidos da rota eletro-pirometalúrgica.....	68
<b>Figura 16</b> – Eletrólito produzido a partir de NdF <sub>3</sub> , PrF <sub>3</sub> e LiF sintéticos para a etapa de eletrólise de sais fundidos .....	69
<b>Figura 17</b> – Comportamento da EL <sub>i</sub> dos ETRs na etapa 1 considerando os fatores principais razão sólido/líquido, temperatura, tempo e concentração de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> isoladamente .....	72

<b>Figura 18</b> – Comportamento da $EL_i$ em relação à interação entre os fatores razão sólido/líquido e concentração de $H_2SO_4$ (AD) para os quatro ETRs na etapa 1, os quais apresentaram significância estatística.....	73
<b>Figura 19</b> – Comportamento da $EL_i$ em relação à interação entre os fatores razão sólido/líquido e temperatura (AB) para Tb na etapa 1, o qual apresentou significância estatística .....	74
<b>Figura 20</b> – Comportamento da $EL_i$ em relação à interação entre os fatores razão sólido/líquido, temperatura e tempo (ABC) para Pr, Dy e Tb, os quais apresentaram significância estatística.....	75
<b>Figura 21</b> - Comportamento $EL_i$ em relação à interação entre os fatores temperatura, tempo e concentração de $H_2SO_4$ (BCD) para Pr, a qual apresentou significância estatística .....	75
<b>Figura 22</b> – Comportamento da $EL_i$ em relação à interação entre os quatro fatores (ABCD) para Pr, a qual apresentou significância estatística .....	75
<b>Figura 23</b> – Comportamento do pH (eixo y-esquerdo) e da quantidade de material residual (%) (eixo y-direita) na etapa 1 em relação à razão molar entre ácido sulfúrico e ETRs presentes nas reações ( $n = 2$ ).....	77
<b>Figura 24</b> – Simulação termodinâmica das espécies em solução após a lixiviação para os quatro ETRs, Fe e $H_2SO_4$ utilizando o software <i>Hydra&amp;Medusa</i> . $[Nd] = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ , $[Pr] = 0,008 \text{ mol.L}^{-1}$ , $[Dy] = 0,002 \text{ mol.L}^{-1}$ , $[Tb] = 0,002 \text{ mol.L}^{-1}$ , $[Fe] = 0,26 \text{ mol.L}^{-1}$ , $[H_2SO_4] = a) 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e b) $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .....	78
<b>Figura 25</b> – Coloração das soluções lixiviadas: a) antes de filtrar (frasco 1) $1/20$ e $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ; (2) $1/20$ e $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ; (3) $1/40$ e $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ; e (4) $1/40$ e $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ; b) depois de filtrar e avolumado em 50 mL (4) .....	78
<b>Figura 26</b> – Difratoograma de raio X do resíduo da lixiviação da etapa 1 nas condições $1/20$ , $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 15 min e $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .....	79
<b>Figura 27</b> – Comportamento da $EL_i$ para os quatro ETRs na etapa 2 considerando os fatores principais razão sólido/líquido e concentração de $H_2SO_4$ isoladamente .....	80
<b>Figura 28</b> – Comportamento da $EL_i$ de cada ETR em relação à interação entre os fatores razão sólido/líquido e concentração de $H_2SO_4$ (AD) na etapa 2, os quais apresentaram significância estatística.....	81
<b>Figura 29</b> – Comportamento do pH (eixo y-esquerdo) e da quantidade de material residual (%) (eixo y-direita) na etapa 2 em relação à razão molar entre ácido sulfúrico	

e ETRs presentes nas reações (n = 2).....	82
<b>Figura 30</b> – Situações experimentais no método de precipitação com ácido oxálico contínuo: a) imediatamente após 120 min e 200 % de excesso adicionado; b) precipitado depositado no fundo do béquer após cessar agitação no fim do experimento; e c) precipitado formado após filtrado e seco em estufa .....	85
<b>Figura 31</b> – Comportamento da EP <sub>i</sub> (eixo y-esquerdo) dos ETRs e do pH (eixo y-direito) para a etapa “ácido oxálico contínuo” entre 0 e 120 min com adições de 1,5:1 (0 %) até 4,5:1 (200 % de excesso) de razão molar H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :ETRs (n = 3) .....	85
<b>Figura 32</b> – Diagrama de especiação do ácido oxálico em solução aquosa em função do pH.....	86
<b>Figura 33</b> – Comportamento da EP <sub>i</sub> de ferro, boro e cobalto na etapa “ácido oxálico contínuo” entre 0 e 120 min com adições de 0 % até 200 % de excesso de ácido oxálico (n = 3).....	87
<b>Figura 34</b> – Aspecto físico da solução contendo oxalatos de ETRs após 120 min de experimento com ácido oxálico fixo: a) 0 % excesso; b) 40 % excesso; c) 80 % excesso; d) 120 % excesso; e) 160 % excesso; e f) 200 % excesso.....	88
<b>Figura 35</b> – Comportamento da EP <sub>i</sub> dos ETRs em relação ao tempo (min) e ao excesso de H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> adicionado (%) ao final de 120 min (n = 3): 1,5:1 (0 %), 2,1:1 (40 %), 2,7:1 (80 %) e 3,3:1 (120 %).....	89
<b>Figura 36</b> – Comportamento do pH ao longo do tempo para os experimentos do método de ácido oxálico fixo .....	90
<b>Figura 37</b> – Comportamento da EP <sub>i</sub> dos ETRs em relação ao tempo (min) e ao excesso de H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> adicionado (%) ao final de 120 min (n = 3): 3,9:1 (160 %) e 4,5:1 (200 %).....	91
<b>Figura 38</b> – Quantidade de oxalato de ETRs precipitado de acordo com a quantidade de excesso de H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> adicionado: 120 % (3,3:1), 160 % (3,9:1) e 200 % (4,5:1)....	92
<b>Figura 39</b> – Comportamento da EP <sub>i</sub> dos metais B, Co e Fe entre 20 e 120 min e de acordo com a quantidade de excesso de H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	93
<b>Figura 40</b> – Sequência experimental da remoção de Fe a partir de solução lixiviada: a) adição de NaOH e formação de “gotas”; b) solução com aspecto de lodo em pH ~ 4 – fim da adição de NaOH; c) solução filtrada; e d) precipitado majoritariamente composto de Fe(OH) <sub>3</sub> .....	94
<b>Figura 41</b> – Fluxograma do método de remoção de Fe e suas respectivas	

concentrações e conversão a hidróxido de ferro.....	95
<b>Figura 42</b> – Etapas do processo de precipitação com ácido oxálico fixo após remoção prévia de Fe: a) solução e precipitado depositado no fundo do béquer; e b) oxalato de ETRs precipitado.....	96
<b>Figura 43</b> – Fluxograma do método de precipitação com ácido oxálico e suas respectivas concentrações e conversão a oxalato de ETRs .....	97
<b>Figura 44</b> – Material antes e após a calcinação em forno elétrico a 800° C e 2 h: a) oxalato de ETRs (remoção Fe + 200 % de excesso à esquerda e 200 % de excesso à direita); e b) óxidos de ETRs após a calcinação (em mesma ordem) .....	99
<b>Figura 45</b> – DRX de três amostras, 3,9:1 (160 % excesso), 4,5:1 (200 % excesso) e remoção de Fe + 4,5:1 contendo compostos oxidados a partir dos oxalatos de ETRs precipitados .....	99
<b>Figura 46</b> – Comportamento do aumento mássico em relação à variação de nível dos fatores principais vazão de ar, temperatura e tempo na etapa de oxidação .....	103
<b>Figura 47</b> – Comportamento do aumento mássico em relação à interação entre os fatores temperatura e tempo (BC) na etapa de oxidação.....	103
<b>Figura 48</b> – Material aglomerado e em tons avermelhados ao final do processo de oxidação indicando formação de óxidos de ferro .....	104
<b>Figura 49</b> – Composição química (% mássica) do material particulado oxidado via ICP OES (n = 3) .....	105
<b>Figura 50</b> – DRX do produto após a etapa de oxidação da rota eletro-pirometalúrgica .....	106
<b>Figura 51</b> – Sequência na fusão e separação de fases: a) produto oxidado compactado a 150 kN com melão e carbono; b) aparato do experimento em operação a ~ 1400° C; c) separação visual (diferentes tons de coloração) das fases líquidas escória e metálica; e d) produto final resfriado com as fases visivelmente distintas .....	107
<b>Figura 52</b> – Comportamento do potencial (V) (eixo y-esquerda) e da corrente (A) (eixo y-direita) em relação ao tempo (s) na eletrólise de sais fundidos com objetivo de reduzir ETRs. ....	109
<b>Figura 53</b> – Comportamento dos gases gerados no processo de eletrólise de sais fundidos em relação ao tempo de eletrodeposição .....	110
<b>Figura 54</b> – a) Produto final da etapa de eletrólise de sais fundidos; b) composição	

mássica (%) via ICP OES do produto final .....	112
<b>Figura 55</b> – Fluxograma comparativo de ambas rotas de recuperação de ETRs a partir de ímãs de NdFeB de HDs de computadores com os principais produtos, subprodutos, reagentes e energia .....	116
<b>Figura 56</b> – Balanço material, por etapa, da rota hidrometalúrgica utilizada na recuperação de ETRs .....	117
<b>Figura 57</b> – Balanço material, por etapa, da rota eletro-pirometalúrgica utilizada na recuperação de ETRs .....	119

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Tempo de vida útil de computadores no Brasil de acordo com diferentes autores .....	24
<b>Tabela 2</b> – Composição química média (% em massa) dos ímãs de NdFeB de acordo com diferentes autores .....	26
<b>Tabela 3</b> – Quadro comparativo entre as principais características dos processamentos hidro e eletro-pirometalúrgicos.....	30
<b>Tabela 4</b> – Valores de $\Delta G^0$ calculados, potenciais de redução a 298 K e a correspondente Equação de Nernst. A concentração das espécies solúveis é 0,1 M .....	33
<b>Tabela 5</b> – Variáveis de processo consideradas por diferentes estudos na lixiviação de ímãs de NdFeB com ácido sulfúrico.....	36
<b>Tabela 6</b> – Potenciais padrão de eletrodo de alguns ETRs e do hidrogênio .....	47
<b>Tabela 7</b> – Possíveis reações globais no processamento eletrometalúrgico com os correspondentes potenciais teóricos de decomposição a 1050°C.....	49
<b>Tabela 8</b> – Tabela ANOVA genérica com os respectivos cálculos dos parâmetros envolvidos na análise estatística .....	52
<b>Tabela 9</b> – Fatores controláveis avaliados na etapa 1 de lixiviação, identificação e valores adotados para o nível superior (+) e inferior (-).....	57
<b>Tabela 10</b> – Fatores controláveis, identificação e valores adotados para os quatro níveis de avaliação na etapa 2 de lixiviação.....	59
<b>Tabela 11</b> – Quadro comparativo dos métodos de adição fixo e contínuo de ácido oxálico na etapa de precipitação .....	62
<b>Tabela 12</b> – Fatores controláveis, níveis superior (+) e inferior (-) e valores assumidos para o planejamento fatorial $2^3$ da etapa de oxidação .....	66
<b>Tabela 13</b> – Composição (% mássica) do eletrólito utilizado no processo de eletrólito de sais fundidos .....	69
<b>Tabela 14</b> – Quantidade de oxalato de ETRs precipitado, em g, de acordo com a quantidade de excesso de $H_2C_2O_4$ adicionado .....	91
<b>Tabela 15</b> – Conversão total de recuperação de ETRs na remoção de Fe e precipitação com ácido oxálico a 200 % de excesso em sequência .....	97
<b>Tabela 16</b> – Composição (%) dos precipitados formados nas etapas de remoção de	

ferro e precipitação de ácido oxálico fixo baseados no balanço material .....	98
<b>Tabela 17</b> – Condições ótimas a partir dos resultados obtidos em cada processo da rota hidrometalúrgica.....	100
<b>Tabela 18</b> – Conteúdo da liga magnética inicial utilizada nos experimentos da rota eletro-pirometalúrgica (n = 3) .....	101
<b>Tabela 19</b> – Ganho de massa teórico conforme a estequiometria das equações de oxidação dos metais presentes na liga magnética .....	102
<b>Tabela 20</b> – Resultados da estatística ANOVA para o planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> em relação ao ganho de massa na etapa de oxidação da liga magnética .....	102
<b>Tabela 21</b> – Composição química das duas fases após resfriamento e separação manual da etapa de fusão e separação de fases.....	108
<b>Tabela 22</b> – Composição mássica (%) via MEV-EDS do eletrólito ao final do experimento de eletrólise de sais fundidos .....	113
<b>Tabela 23</b> – Condições ótimas a partir dos resultados obtidos em cada processo da rota eletro-pirometalúrgica.....	114
<b>Tabela 24</b> – Eficiência global de recuperação de ETRs segundo a rota hidrometalúrgica para os três métodos, expressos por cores, da <b>Figura 56</b> .....	118
<b>Tabela 25</b> – Eficiência global de recuperação de ETRs segundo a rota eletro-pirometalúrgica.....	120

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>4</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>5</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>6</b>
<b>1. Introdução</b> .....	<b>16</b>
<b>2. Objetivos</b> .....	<b>20</b>
2.1 Geral.....	20
2.2 Específicos .....	20
<b>3. Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>21</b>
3.1 Resíduos eletroeletrônicos .....	21
Hard Disk Drives (HD) .....	23
3.2 Ímãs de Neodímio-Ferro-Boro (NdFeB) .....	25
3.2.1 Características magnéticas e de composição .....	25
3.2.2 Produção de ímãs de NdFeB .....	27
3.2.3 Aplicações .....	29
3.3 Recuperação de ETRs a partir de ímãs de NdFeB .....	30
3.3.1 Processamento hidrometalúrgico .....	31
3.3.2 Processamento pirometalúrgico .....	41
3.3.3 Processamento eletrometalúrgico .....	46
3.4 Teoria do experimento fatorial.....	50
3.4.1 Análise da variância (ANOVA).....	51
3.4.2 Fatorial 2 <sup>k</sup> .....	53
<b>4. Materiais e Métodos</b> .....	<b>55</b>
4.1 Rota hidrometalúrgica .....	56
4.1.1 Etapa 1 de lixiviação – planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> .....	56
4.1.2 Etapa 2 de lixiviação – regressão fatorial geral .....	58
4.1.3 Precipitação.....	60

4.1.4	Calcinação.....	63
4.2	Rota eletro-pirometalúrgica .....	64
4.2.1	Oxidação .....	65
4.2.2	Fusão dos óxidos e separação de fases .....	67
4.2.3	Eletrólise de sais fundidos.....	67
<b>5.</b>	<b>Resultados e Discussões .....</b>	<b>71</b>
5.1	Rota hidrometalúrgica .....	71
5.1.1	Etapa 1 de lixiviação – planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> .....	71
5.1.2	Etapa 2 de lixiviação – regressão fatorial geral .....	79
5.1.3	Precipitação.....	83
5.1.4	Calcinação.....	98
5.2	Rota eletro-pirometalúrgica .....	101
5.2.1	Oxidação .....	101
5.2.2	Fusão e separação de fases .....	106
5.2.3	Eletrólise de sais fundidos.....	108
<b>6.</b>	<b>Comparação entre rotas de recuperação de ETRs .....</b>	<b>115</b>
<b>7.</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>121</b>
<b>8.</b>	<b>Sugestões para estudos futuros .....</b>	<b>122</b>
	<b>Referências bibliográficas.....</b>	<b>123</b>
	<b>ANEXO I .....</b>	<b>135</b>
	<b>ANEXO II .....</b>	<b>136</b>
	<b>ANEXO III .....</b>	<b>137</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Em meados de 2010, uma crise mundial no âmbito dos elementos terras raras (ETRs) foi desencadeada em decorrência de dois fatos concomitantes: i) a publicação de um boletim informativo (“The Dinnes Letter”) que estimulava investimentos na exploração mineral destes elementos ao mesmo tempo que destacava a importância estratégica das suas aplicações; e ii) um impasse geopolítico envolvendo a China, país de maior produção, e Japão, um dos grandes importadores e fabricantes destes elementos químicos (Cox e Kynicky, 2017). Em seguida, naquele mesmo ano, a China cessou as exportações para o Japão, o que gerou grande exaltação no mercado, elevando os preços dos ETRs cerca de cinco vezes àqueles pré-crise (Paulick e Machacek, 2017). Em 2012, com o desinteresse dos investidores no setor, principalmente devido a resultados inexpressivos, e o consequente declínio dos preços dos ETRs, a crise foi considerada encerrada, de forma que o desequilíbrio entre oferta e demanda não demonstrava mais risco iminente (Cox e Kynicky, 2017). Em seguida, as quotas de exportação impostas pela China foram suspensas em decorrência de sentenças favoráveis à Estados Unidos e União Europeia na Organização Mundial do Comércio (OMC), entretanto a busca por soluções a longo prazo para evitar uma nova crise continuou. Fatores tais como a oferta e demanda, cuja ameaça à estabilidade foi evidenciada pela crise, e a importância econômica foram alguns dos critérios para a implementação das listas de materiais críticos e estratégicos elaboradas pelos governos europeus e dos EUA. Desta forma, políticas de minimização dos efeitos negativos na manufatura de produtos contendo estes elementos foram criadas (Gunn, 2015). Esta sucessão de eventos despertou interesse nestes metais, até então pouco conhecidos e investigados mundialmente.

Os elementos químicos que pertencem ao grupo dos ETRs são escândio (Sc – nº atômico 21), ítrio (Y – nº atômico 39) e os lantanídeos, de números atômicos entre 57 e 71: lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), proméio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu). O que torna os ETRs tão importantes são suas propriedades físico-químicas excepcionais, principalmente relacionadas a magnetismo, ótica e refratária, cujas aplicações são consideradas indispensáveis às tecnologias modernas. Alguns exemplos: La é utilizado em baterias de níquel-metal-

hidreto (NiMH), Ce bloqueia a luz ultravioleta, Pr e Nd são fundamentais em ímãs permanentes, Sm também compõe ímãs permanentes mais estáveis em altas temperaturas e Eu compõe os pós fosfóricos de telas de televisão (Gupta e Krishnamurthy, 2016).

Somente a produção de ímãs corresponde a 30 % de toda a demanda mundial de ETRs, seguida das indústrias de catalisadores (18 %) e ligas metálicas (18 %) (Mancheri et al., 2019). Os ímãs permanentes são empregados em diversos produtos finais, em diferentes formatos e tamanhos, como motores, turbinas eólicas, microfones e autofalantes, equipamentos de ressonância magnética, refrigeração, micro-ondas, carros e motos elétricos e hard disk drives (HDs) para computadores. Todas estas aplicações, quando em fim de vida útil, tornam-se resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE), cujo volume aumenta significativamente todos os anos. Em 2019, aproximadamente 53,6 milhões de toneladas de REEE foram produzidos mundialmente, o que equivale a 7,3 kg/habitante, e há uma projeção de dobrar até 2030. No Brasil, a geração estimada de REEE aumentou de 0,71 milhões de toneladas em 2008 (Araújo et al., 2012) para 2,143 milhões de toneladas em 2019 (Forti et al., 2020). Sendo assim, uma parcela desta quantidade mundial de REEE possui ETRs, cuja quantidade foi estimada em até 10.700 toneladas em 2020, estando disponíveis para serem recuperados e inseridos novamente no mercado consumidor (Marra et al., 2018). Ao considerar apenas Nd, das 1230 toneladas correspondente ao fluxo mássico que foi introduzido na Europa, em 2010, apenas 597 toneladas foram reportadas no fluxo dos resíduos (207 toneladas para aterros e perdas e 390 toneladas dissipadas na produção de aço) (Guyonnet et al., 2015). Um fator agravante a estes números é o descarte irregular, representando 40 % do REEE mundial destinado a aterros clandestinos, o que contamina solos em função da presença de componentes tóxicos, como chumbo, mercúrio e retardantes de chama bromados (Işildar et al., 2017).

Como meio de enfrentar o descarte irregular e reaproveitar elementos químicos valiosos, discutem-se amplamente métodos de recuperação dos ETRs contidos em REEE que sejam viáveis economicamente e atendam às exigências ambientais. Adicionalmente, os desafios associados à extração de minérios, processamento e disponibilidade global de ETRs também tornam a reciclagem atrativa. Um destes desafios é a distribuição geológica, que dificulta a exploração devido à baixa

concentração destes elementos. Outro fator é a ocorrência juntamente a urânio (U) ou tório (Th), tornando o processamento um risco adicional ao meio ambiente e à vida humana (Tunsu et al., 2015).

Entretanto, a taxa de reciclagem com a finalidade de recuperar metais de interesse ainda é baixa, não superando 17,4 % de todo o REEE gerado mundialmente (Forti et al., 2020). Ao restringir apenas para ETRs, a taxa mundial não supera 1 %. Algumas dificuldades são determinantes para este insucesso tais como a coleta ineficiente, desconhecimento da população sobre a importância desta prática, falta de incentivos governamentais e conhecimento técnico especializado e, principalmente, viabilidade econômica (Binnemans et al., 2013). Porém, estima-se que a recuperação de metais por meio de processos de reciclagem é quase dez vezes mais eficiente em termos energéticos do que a sua obtenção a partir dos minérios. Em comparação com o processamento primário, a reciclagem de metais terras raras também pode proporcionar benefícios notáveis em relação às emissões atmosféricas (Jha et al., 2016).

Os HDs são considerados uma fonte importante de ETRs devido ao amplo fluxo mássico (cada ímã permanente pesa em média 20 g) com 651,32 milhões de unidades fabricadas no ano de 2010 no mundo todo, quando atingiu o seu pico anual na série histórica desde 1976. Desde então, até 2019, acumula redução de 7,5 % em média por ano (Statista, 2020). Não há consenso na literatura em relação a porcentagem de ímãs de NdFeB que são destinados a aplicação em HDs. Em 2008 estimou-se que eram em torno de 30 %, entretanto em 2010 foi estimada em apenas 8 % (Sprecher et al., 2014a).

Segundo dados da ABINEE (Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica) de 2019, foram vendidos 5,814 milhões de unidades de computadores no Brasil, o que representa um aumento de 2,57 % em relação ao ano anterior (ABINEE, 2020). Enquanto isso, estima-se que a vida útil dos computadores continua decrescendo, gerando obsolescência, principalmente devido às inovações tecnológicas que novos modelos apresentam. Como parte fundamental no funcionamento de um computador, os HDs (dispositivos de discos rígidos, em tradução livre) contém ímãs permanentes de Neodímio-Ferro-Boro (NdFeB), objetos de estudo deste trabalho, cujos ETRs principais são Nd, Pr e Dy. Estes dispositivos são compostos de unidades fechadas cuja função é o armazenamento de dados não

voláteis (que não se perdem sem energia). Por meio de um mecanismo de movimentação baseado na atração e repulsão magnética promovida pelos ímãs de NdFeB, a gravação e leitura dos dados sobre os discos é realizada, permitindo agilidade, eficiência e nenhum ruído emitido (Mueller, 2010). Apesar da diversidade de marcas disponíveis no mercado, os componentes físicos básicos são os mesmos. A principal diferença entre os HDs está na capacidade de armazenamento, em Gigabytes (Gb). Todavia, nos ímãs de NdFeB contidos nestes HDs, a distinção está no tamanho e peso, bem como na composição.

Mundialmente, os métodos de recuperação de ETRs são conhecidos e aplicados a níveis de bancada ou em plantas pilotos e, em raros casos, industriais. Cita-se o caso da Hitashi, que já recicla as sobras do processo de produção dos ímãs de NdFeB, e da Umicore, que recicla ETRs, metais preciosos e de base a partir de REEE variados em processos estabelecidos, porém sem divulgação detalhada. A natureza da matéria-prima a ser processada, bem como a composição química determinam o método de recuperação favorável. Sabe-se que as técnicas hidro, piro e eletrometalúrgicas, ou a combinação entre estas, são as utilizadas na maioria das etapas de reciclagem de ETRs, porém pouco ainda se discute quanto a uma análise das eficiências globais de recuperação destes metais por meio de balanços materiais visando a maximização dos processos, que é o assunto que esta tese pretendeu ponderar por meio de duas rotas distintas de reciclagem.

## **2. OBJETIVOS**

Os objetivos desta tese estão divididos em geral e específicos.

### **2.1 Geral**

Determinar uma rota de reciclagem de ímãs permanentes de neodímio-ferro-boro de HDs de computadores obsoletos e/ou danificados cuja eficiência global de recuperação de elementos terras raras seja maximizada. Para isto, duas rotas, hidro e eletro-pirometalúrgicas, foram avaliadas separadamente por meio de balanços materiais.

### **2.2 Específicos**

- Analisar eficiências de lixiviação de ETRs utilizando ácido sulfúrico e variações de outros fatores;
- Estabelecer condições ótimas de processo de lixiviação;
- Analisar eficiências de precipitação de ETRs com ácido oxálico;
- Analisar eficiências de precipitação de Fe com hidróxido de sódio como etapa preliminar à precipitação de ETRs;
- Estabelecer condições ótimas de processo de precipitação;
- Caracterizar óxidos de ETRs obtidos no final da rota hidrometalúrgica;
- Calcular a eficiência global do processo de recuperação de ETRs por meio da rota hidrometalúrgica;
- Analisar a etapa de oxidação quanto à conversão da liga magnética em óxidos;
- Analisar a eficiência da separação das correntes metálica e de óxidos posteriormente à fusão e redução metalúrgica;
- Analisar o rendimento da etapa de eletrólise de sais fundidos;
- Caracterizar o produto final da rota eletro-pirometalúrgica; e
- Calcular a eficiência global do processo de recuperação de ETRs por meio da rota eletro-pirometalúrgica.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Resíduos eletroeletrônicos

A partir da invenção dos circuitos integrados e dos primeiros microprocessadores no início dos anos 1950, muitos equipamentos foram gradualmente introduzidos no uso cotidiano da população. Com a constante modernização e avanços tecnológicos, fornos e micro-ondas com termostatos programáveis, máquinas de lavar e secar roupa, aparelhos de televisão e câmeras fotográficas, videocassetes e videogames, telefones e secretárias eletrônicas, geladeiras, entre outros objetos adquiriram status de equipamento eletroeletrônico (EEE). Desta forma, vantagens e praticidade para a sociedade e os indivíduos foram obtidas, considerando que houve uma evolução no desempenho dos dispositivos assim como um aumento nas funcionalidades.

Consequentemente, para cada novo EEE produzido e ofertado, com melhores recursos, estética e qualidade, um obsoleto (ou estragado) vem sendo descartado ao longo dos anos. De acordo com a Iniciativa StEP (STEP, 2014) *"resíduo eletrônico é um termo usado para cobrir itens de todos os tipos de EEE e suas partes que foram descartadas pelo proprietário como lixo sem a intenção de reutilizá-lo"*. No entanto, o descarte final, por exemplo, nas coletas seletivas ou em aterros sanitários, não deve ser considerado o último estágio, já que o REEE pode, em muitos casos, ser reutilizado após reparos ou reformas.

Conforme a classificação estabelecida pela Diretiva 2012/19 da União Europeia (Parliament, 2012), os REEE são divididos em seis categorias: 1) equipamentos de transferência de calor; 2) telas e monitores (de área superior a 100 cm<sup>2</sup>); 3) lâmpadas; 4) equipamentos grandes (qualquer dimensão superior a 50 cm); 5) equipamentos pequenos (qualquer dimensão até 50 cm); e 6) equipamentos de tecnologia da informação e de comunicações pequenos. Dentro destas categorias, outras 54 foram detalhadas a fim de abranger o maior número de EEE possível. O que definiu esta divisão foram similaridades funcionais, composição material, medidas (peso) e atributos de obsolescência (Forti et al., 2020).

Atualmente, a Ásia é o continente que mais gera REEE com 24,9 milhões de toneladas em 2019, seguido da América e Europa com 13,1 e 12 milhões de toneladas respectivamente (Forti et al., 2020). Antes de 1990, o REEE era descartado como lixo

comum em aterros não controlados na maioria dos países. Todavia, o REEE é química e fisicamente distinto de outras formas de lixo municipal ou industrial. Além de conter materiais valiosos, também possui materiais perigosos que requerem métodos especiais de manuseio e reciclagem para evitar a contaminação ambiental e causar efeitos adversos à saúde humana. A reciclagem pode recuperar componentes reutilizáveis e metais-base, especialmente cobre (Cu), e metais preciosos. Atualmente, a tendência indica que os países subdesenvolvidos e em desenvolvimento exportem o REEE, tanto na forma bruta quanto já desmontado com suas devidas partes separadas, para a Europa ou China, por exemplo, a fim de dar continuidade ao processo de recuperação dos materiais de interesse econômico. Entretanto, conforme Shittu et al. (2020), ainda há o descarte irregular juntamente aos outros resíduos sólidos, assim como tentativas precárias de reciclagem, principalmente em países africanos.

Das 6 categorias, apenas telas e monitores apresentou queda (-1 %) na quantidade de REEE gerado ao longo de cinco anos (2014-2019). As demais categorias mostraram crescimento na geração de REEE, com destaque para equipamentos de troca de calor (+7 %), entretanto em termos mássicos, a categoria de equipamentos domésticos pequenos ainda representa a maior quantidade, totalizando 17,4 milhões de toneladas geradas. Ao longo deste mesmo período, houve no mundo um desequilíbrio na balança entre as quantidades de REEE reciclado adequadamente e a sua geração. Enquanto 0,4 milhões de toneladas foram recicladas anualmente, a geração de REEE acumulou 2 milhões de toneladas anuais. A taxa de reciclagem, que é o quociente entre o que é reciclado e gerado, cresceu apenas 0,4 % neste período (Forti et al., 2020).

Vários estudos foram realizados em relação a composição química de REEE, mas devido à grande variedade de equipamentos abrangidos nesta definição, a caracterização, baseada em amostragem, é limitada. Sendo assim, ainda se menciona principalmente a pesquisa desenvolvida por Widmer et al. (2005), a qual resultou que, genericamente, os REEE são compostos de aproximadamente 60,6 % de metais, entre eles ferro e aço (47,9 %), cobre (7 %), alumínio (4,7 %) e outros não-ferrosos (1,0 %), 20,6 % de plásticos, 5,4 % de vidros, 2,6 % de madeira, 2,0 % de borrachas, 3,1 % de placas de circuito impresso (PCI) e 5,7 % de outros materiais.

No Brasil não há dados oficiais sobre geração de REEE. Alguns estudos

baseados em dados coletados em amostragens locais estimaram gerações médias anuais de, por exemplo, 2,9 - 6,0 kg/habitante/ano em São Paulo e 4,0 kg/habitante/ano em São José dos Campos (Rodrigues et al., 2020). Desde 2010, quando a política nacional de resíduos sólidos (PNRS) demandou o fechamento de lixões, a destinação para aterros sanitários de somente rejeitos após reciclagem ou reuso e a implementação da logística reversa, governos e entidades reforçaram o incentivo ao consumo consciente, promovem campanhas de coleta seletiva e reiteram o aprendizado ambiental. A logística reversa, cuja diretriz inclui os REEE, além de outros resíduos sólidos específicos, exige que fabricantes e comerciantes de EEE, além do consumidor final, tenham a responsabilidade compartilhada de coletar e tratar adequadamente estes resíduos, conforme normas ambientais (ABDI, 2012). É apenas por meio do entendimento acerca da compra, uso, armazenamento, doação e descarte de EEE que se obtém políticas públicas de sucesso sobre este tema (Rodrigues et al., 2020).

#### Hard Disk Drives (HD)

Todo computador tem pelo menos um HD, apresentado na **Figura 1**, que armazena todas as informações produzidas, softwares instalados e sistema operacional que permite todo o tipo de funcionalidades. Consequentemente, cada computador pessoal ou empresarial descartado também gera um HD como resíduo, cuja tendência de crescimento ao longo dos anos segue acentuada. Uma estimativa no Chile mostrou que seriam gerados em 2020 150 mil toneladas de computadores de todas as fontes (doméstico, empresas e governamental) (Steubing et al., 2010). No mundo calcula-se que a trajetória ascendente no número de computadores descartados cumulativamente começou com 4,8 milhões de unidades nos anos 1980, então alcançou 553 milhões de unidades em 2000 e estimou-se em 2015 a surpreendente quantidade de 2,02 - 2,07 bilhões de unidades (Veit e Bernardes, 2015). No Brasil e no México em 2012 foram gerados 0,5 kg e 0,45 kg de computadores obsoletos ou danificados por habitante/ano, respectivamente. Em comparação, África do Sul e China geraram 0,4 kg e 0,2 kg por habitante/ano (Suresh et al., 2018).

A vida útil dos computadores e seus HDs é estimada por alguns autores

(Rademaker et al., 2013; Schulze e Buchert, 2016; Sprecher et al., 2014b) entre 6 anos e 10 anos para desktop e notebooks respectivamente, porém no Brasil estes valores tendem a ser menores, conforme apresentado na **Tabela 1**.

**Figura 1** – HD de computador notebook obsoleto utilizado neste estudo



Fonte: autor

**Tabela 1** – Tempo de vida útil de computadores no Brasil de acordo com diferentes autores

Autores	Tempo de vida útil (anos)	
	Notebook	Desktop
Abbondanza e Souza (2019)	4,54	6,78
Echegaray (2015)		4,0
Mathias et al. (2009)		5,0
Araújo et al. (2012)		5,0
IDEC (2013)		3,1
<b>Média</b>		<b>4,74</b>

Em uma pesquisa realizada na cidade de São Paulo, 60 % dos notebooks novos foram comprados em menos de 2 anos em oposição a apenas 37 % de desktops novos. Ademais, os notebooks e desktops comprados entre 2 e 5 anos correspondem a, respectivamente, 35 % e 43 %. Possuem mais de 5 anos apenas 5 % dos notebooks enquanto desktops somaram 20 % (Rodrigues et al., 2020), o que de fato sugere que o tempo de vida útil de notebooks é inferior aos desktops.

### 3.2 Ímãs de Neodímio-Ferro-Boro (NdFeB)

Rotulados como a terceira geração de ímãs permanentes, os ímãs de NdFeB, **Figura 2**, foram descobertos no início dos anos 1980. Antes disto, na década de 1960, existiam os ímãs de cobalto (Co) e Sm sendo a liga  $\text{SmCo}_5$  a mais conhecida. Logo em seguida, os ímãs de Co e Sm sofreram alterações nas propriedades e adquiriram a proporção atômica 2:17, tendo como exemplo  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ . Entretanto, a baixa disponibilidade destes dois metais nas décadas de 1960 e 1970 tornaram o custo destes ímãs elevado, o que fez com que a terceira geração de ímãs permanentes fosse mais vantajosa. Neodímio era mais abundante que o Sm e Fe era um metal de transição de fácil acesso, o que diminuiu custos e ainda revelou propriedades magnéticas superiores (Pan, 2013).

**Figura 2** – Ímãs de NdFeB provenientes de diferentes HDs posicionados da esquerda para a direita em ordem decrescente de massa



Fonte: autor

#### 3.2.1 Características magnéticas e de composição

Ímãs permanentes considerados de alta eficiência são aqueles cujas características apresentam elevada coercitividade (resistência à desmagnetização) e também elevado produto magnético ( $BH_{\text{máx}}$ ). Este produto é uma medida da força útil de um ímã permanente (Gupta e Krishnamurthy, 2016). Ímãs de NdFeB apresentam magnetização de saturação elevada, aproximadamente 16 kG, e produto magnético máximo entre  $225\text{-}800 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ , maiores valores conhecidos entre ímãs permanentes. Além disso, atingem coercitividade de até  $1120 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ . Esta combinação de propriedades supera qualquer outro ímã conhecido, por isto é utilizado em uma grande variedade de aplicações.

Entretanto, existe uma desvantagem: os ímãs de NdFeB apresentam

temperatura de Curie em torno de 312 °C, a menor entre os ímãs permanentes, sendo assim pouco resistente a altas temperaturas (Herbst e Croat, 1991). Nesta temperatura, o alinhamento paralelo dos momentos magnéticos é distorcido completamente pela energia térmica e o material perde completamente seu magnetismo, até que seja remagnetizado (Jiles, 1998). Com a temperatura de Curie baixa, a de trabalho é ainda mais baixa (< 80 °C). Esta desvantagem limita a faixa de aplicação dos ímãs permanentes de NdFeB. A fim de superar este inconveniente, o efeito de diferentes elementos sobre as propriedades das ligas magnéticas de NdFeB foi testado utilizando métodos de substituição: do Nd por outros ETRs, do Fe por outros elementos metálicos ou não metálicos e de B por outros elementos não metálicos. A substituição de Nd por Dy, Tb e Er pode aumentar a coercitividade. No entanto, o maior custo do Dy gera aumento de cerca de 50 % no custo dos ímãs de NdFeB, mesmo que a substituição de Dy seja de cerca de apenas 10 % em massa. A temperatura de Curie aumenta com substituição de Fe por níquel (Ni), e não é melhorada com as substituições por alumínio (Al) e silício (Si). No entanto, uma substituição por Al e Si pode melhorar a coercitividade. As substituições por manganês (Mn) e cromo (Cr) não são benéficas para as propriedades magnéticas permanentes devido ao acoplamento antiferromagnético entre Fe e Mn ou Cr. Além disso, apenas Co pode ser substituído por Fe em toda a faixa de composição e, ao mesmo tempo, a fase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B ser mantida (Pan, 2013). A média das concentrações dos principais elementos químicos encontrados nos ímãs por alguns autores é apresentada na **Tabela 2**. Há uma variabilidade elevada na composição destes ímãs em função do tamanho, ano de fabricação, oferta dos elementos e empresa produtora.

**Tabela 2** – Composição química média (% em massa) dos ímãs de NdFeB de acordo com diferentes autores

Autores	Composição					
	Nd	Pr	Dy	Fe	B	Co
München e Veit (2017)	21,48	3,31	1,37	65,10	0,93	1,00
Ueberschaar e Rotter (2015)	23,04	2,77	0,97	63,03	0,58	1,50
Vander Hoogerstraete et al. (2014)	25,95	0,34	4,21	58,16	1,00	4,22

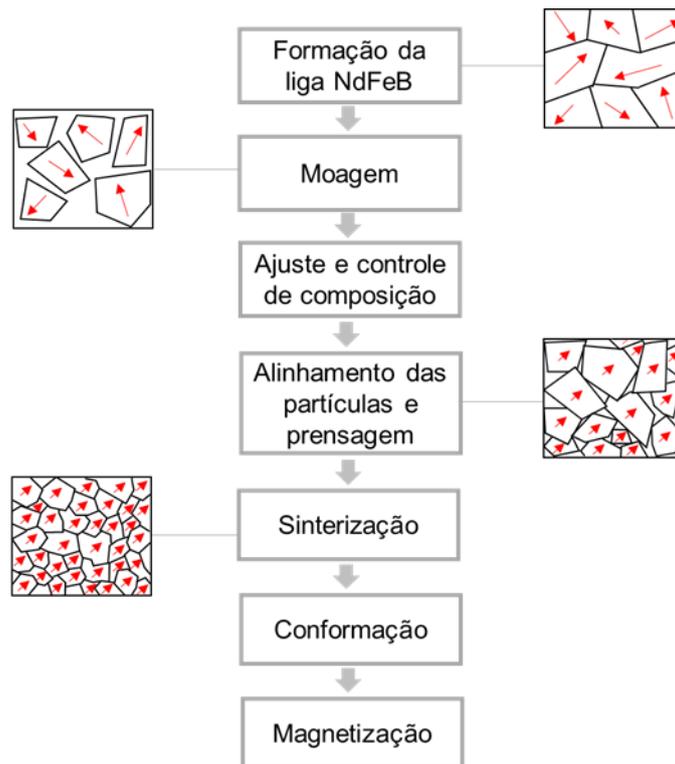
Geralmente estes ímãs são compostos por três fases, sendo a primária e dominante Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, uma fase rica em B de fração volumétrica pequena, NdFe<sub>4</sub>B<sub>4</sub>, e

uma fase rica em Nd na região de contorno de grão (Fu et al., 2013; Yan et al., 2009). A principal mudança que caracterizou a terceira geração de ímãs permanentes foi a estrutura cristalina, que passou de hexagonal e romboédrica para tetragonal (Pan, 2013).

### 3.2.2 Produção de ímãs de NdFeB

A produção de ímãs de NdFeB sinterizados tem duas etapas distintas: a formação da liga magnética e o processo de transformação da liga em ímã permanente. A rota mais simples e largamente utilizada consiste no tratamento por meio da metalurgia do pó, que gera ímãs permanentes de alta performance (Buschow e Boer, 2003). Na **Figura 3** é apresentado o fluxograma do processo.

**Figura 3** – Fluxograma do processo de manufatura de ímãs permanentes



Fonte: adaptado de Buschow e Boer (2003)

As principais etapas consistem de preparação da liga, pré-moagem, moagem, controle e ajuste da composição geral, alinhamento de partículas, prensagem e sinterização. Após estes tratamentos, os corpos magnéticos sinterizados podem ser usinados na forma desejada e, em seguida, magnetizados (Buschow e Boer, 2003).

A forma mais comum de formação da liga é a fusão dos componentes em forno de indução a vácuo. Inicialmente Fe e B são fundidos juntos sob presença de gás argônio. Subsequentemente, ocorre a desgaseificação a vácuo e, então, é adicionado Nd metálico quando a temperatura atinge o limite da fase líquida Fe-B. Os lingotes são vazados de modo a permitir o resfriamento rápido, evitando a oxidação (Buschow e Boer, 2003; Gupta e Krishnamurthy, 2016).

Em seguida, estes lingotes passam por diferentes moagens, como moinhos de martelos e com esferas, também em atmosfera inerte para evitar a oxidação, e o pó é finalmente seco sob vácuo ou por aquecimento suave num fluxo de gás argônio purificado. O objetivo do processo de moagem é obter partículas finas ( $\sim 3 \mu\text{m}$ ). Como os contornos de grãos estão ausentes, espera-se que as partículas tenham apenas um único eixo ideal de magnetização (Gupta e Krishnamurthy, 2016).

Para obter um ímã anisotrópico com a mais alta magnetização possível em uma determinada direção, as partículas de pó devem ser alinhadas por meio de um campo magnético externo ( $800 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ ). Após o alinhamento magnético (setas vermelhas da **Figura 3**), o pó é prensado isostaticamente ( $\sim 200 \text{ MPa}$ ) de forma que as partículas não se desorientem, produzindo assim uma massa compacta que possua uma densidade suficientemente alta (Gupta e Krishnamurthy, 2016).

A sinterização é então realizada a uma temperatura baixa o suficiente para que a fase principal ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) permaneça sólida. Esta etapa é essencial para obter elevados valores nas propriedades magnéticas, como a coercitividade. Somente a segunda fase (rica em Nd) funde-se e possibilita o transporte de massa durante o processo, a qual preenche os vazios e permite que todos os grãos da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  sejam envolvidos por uma camada fina do material intergranular de baixo ponto de fusão. Ao final, após a cobertura que evita a corrosão da liga ser adicionada, a peça é magnetizada até a saturação, apenas paralelamente à orientação magnética aplicada na etapa de prensagem e alinhamento das partículas (Buschow e Boer, 2003; Gupta e Krishnamurthy, 2016).

Em 2011, a produção de ímãs de NdFeB foi estimada em 83 mil toneladas. Entretanto, logo após a crise, em 2013, a capacidade produtiva atingiu em torno de 100 mil toneladas (Zakotnik e Tudor, 2015).

### 3.2.3 Aplicações

A variedade de usos dos ímãs de NdFeB abrange vários EEE, os quais foram classificados em três níveis baseados na massa do ímã por aplicação, tempo de vida útil e grau de disponibilidade para reciclagem. No nível 1 os exemplos de aplicação são as turbinas eólicas e os equipamentos de imagem por ressonância magnética (MRI, em inglês), cujos tempos de vida útil estão acima dos 15 anos, bem como apresentam a maior massa de ímã por aplicação, alcançando 500-2000 kg. Na sequência estão as aplicações cujos ímãs possuem massa de 0,1 a 3 kg/produto e tempo de vida útil de 8-15 anos. Fazem parte deste nível 2, carros elétricos, máquinas de secar e lavar roupas, refrigeradores, entre outros. Finalmente, no nível 3, cujos ímãs são os mais leves por produto, não ultrapassando 15 g, e tempo de vida útil até 6 anos, apresentam como exemplo smartphones, computadores pessoais e transdutores acústicos. Este baixo tempo de vida útil dos produtos do nível 3 permite uma maior rotatividade e conseqüentemente aparecem com mais frequência entre os resíduos, enquanto que os produtos do nível 1 tornam-se resíduos em pequenas quantidades e em períodos espaçados (Habib, 2019).

O mercado para a maioria destas aplicações está em crescimento, a citar o exemplo das motocicletas elétricas atuando na substituição de carros em grandes centros urbanos, assim como carros híbridos e elétricos substituindo os carros com motores a combustão em decorrência do impacto ambiental dos combustíveis fósseis. Também está em expansão a produção de energia elétrica limpa gerada pelas turbinas eólicas, cuja produção de 300 kW de energia utiliza 72 kg de ímãs permanentes de NdFeB em média (Schulze e Buchert, 2016).

Em 2011, turbinas eólicas representavam 15 % da demanda de ímãs de NdFeB. O uso em motores elétricos de diferentes meios (carros e bicicletas) somavam também 15 % da demanda. Os equipamentos de imagem por ressonância magnética foram estimados em 5 % da demanda dos ímãs NdFeB, cujo percentual era o mesmo que aplicações domésticas (ar condicionados, transdutores acústicos, celulares, etc). A maior demanda destes ímãs era concentrada nos computadores (HDs, transdutores acústicos e unidade de CD) com 35 % (Tunsu, 2018). Entretanto, há discordância na literatura em relação a estes percentuais de demanda de ímãs de NdFeB. Por exemplo, HDs de computadores e motores elétricos reportaram desde 8 % e 25 % em

2010 (Sprecher et al., 2014a) até 13,6 % e 34,4 % em 2012 (Yang et al., 2017), respectivamente. Além disso, estas demandas não são reportadas citando as mesmas aplicações dos ímãs de NdFeB, o que pode afetar os percentuais de uma referência para outra. Sendo assim, a estimativa do potencial de reciclagem de ímãs de NdFeB varia entre autores, mas até 2040 foi estimado em 8.704 toneladas na Europa. Ao considerar NdFeB de outras fontes, como veículos elétricos, turbinas eólicas e transdutores acústicos, somam-se 232.891 toneladas (Reimer et al., 2018).

### 3.3 Recuperação de ETRs a partir de ímãs de NdFeB

A recuperação genérica de metais a partir de REEE é dividida em duas etapas: o pré-processamento, cujas atividades incluem desmembramento, triagem e cominuição, constituindo transformações físicas da matéria-prima; e o processamento final, cujas transformações são químicas, permitindo separação e recuperação dos metais, o qual demanda maiores custos e energia (Li et al., 2019). Entre as diferentes técnicas de processamento final, as mais utilizadas são as rotas hidro e pirometalúrgicas, embora haja também combinações, e outras, como a recuperação eletrometalúrgica. Na **Tabela 3** é apresentado um comparativo entre os métodos quanto a vantagens e desvantagens.

**Tabela 3** – Quadro comparativo entre as principais características dos processamentos hidro e eletro-pirometalúrgicos

Parâmetros	Eletro-pirometalurgia	Hidrometalurgia
<b>Escala de operação</b>	Viável em larga escala	Viável em escala pequena e expansão é fácil
<b>Custos de energia</b>	Elevado	Baixo
<b>Custos de capital e operação</b>	Elevado	Baixo. Alto custo operacional
<b>Impacto ambiental</b>	Elevado devido a emissões gasosas	Moderado devido a compostos tóxicos
<b>Aceitação social</b>	Baixa	Moderada
<b>Resíduos finais</b>	Elevado. Escórias	Baixo. Águas recirculadas
<b>Condições de processo</b>	Agressivos tratamentos térmicos	Agressivos agentes corrosivos

Fonte: adaptado de IŞILDAR *et al.* (2017)

### 3.3.1 Processamento hidrometalúrgico

Os principais processos para a recuperação hidrometalúrgica de ETRs consistem na lixiviação da sucata magnética por meio de solventes com alta eficiência de digestão, seguida da separação dos ETRs (Nd, Pr, Dy, Tb) dos outros elementos químicos que compõe a liga magnética, principalmente Fe, utilizando majoritariamente processos de extração com solvente ou líquidos iônicos e precipitação. Posteriormente, a conversão em fluoretos ou óxidos de ETRs pode ser realizada. Os desafios para o processo hidrometalúrgico são a dissolução seletiva, a concentração e separação de ETRs das espécies principais e a recuperação total dos metais de interesse (Firdaus et al., 2016).

A seguir serão abordados os princípios hidrometalúrgicos utilizados nesta tese.

#### 3.3.1.1 *Lixiviação*

A fim de separar um constituinte de interesse, ou eliminar um indesejado, que está na fase sólida, coloca-se em contato este sólido com uma fase líquida, chamada de solvente ou agente lixiviante. Quando o contato ocorre, o soluto, que é a espécie de interesse, pode difundir-se do sólido para o líquido, caracterizando uma lixiviação (Geankopolis, 1993).

Resumidamente, o processo de lixiviação pode ser dividido em etapas:

- A transferência do solvente do seio da solução líquida para a superfície do sólido;
- A penetração ou difusão do solvente no sólido;
- A dissolução do soluto que está no sólido para o solvente;
- A difusão do soluto através da mistura sólido-solvente para a superfície da partícula; e
- A transferência do soluto para o seio da solução.

Qualquer um desses cinco processos podem ser responsáveis por limitar a taxa de remoção do soluto, porém o primeiro estágio geralmente ocorre tão rapidamente que seu efeito é considerado insignificante na taxa global (Richardson et al., 2001). A dissolução do soluto no solvente dentro do sólido pode ser simplesmente um processo

físico ou uma reação química que libera o soluto para a solução.

Os fatores físicos que influenciam a lixiviação estão relacionados com a maneira que o solvente e o sólido entram em contato. Já os fatores químicos têm relação com os processos que controlam a solubilidade de sólidos, tais como o pH (van der Sloot et al., 1998). Alguns dos fatores que influenciam a lixiviação são:

- Área superficial – quanto menor o tamanho, maior é a área interfacial entre o sólido e o líquido, e, portanto, maior é a taxa de transferência de material e menor é a distância que o soluto deve percorrer de dentro para fora do sólido. Por outro lado, um material muito fino impede a circulação do líquido, tornando a separação das partículas e do líquido mais difícil. É geralmente desejável que a faixa de tamanho da partícula seja pequena, de modo que cada partícula exija aproximadamente o mesmo tempo para a extração;
- Solvente – o líquido escolhido deve ser um bom solvente seletivo e sua viscosidade deve ser suficientemente baixa para circular livremente. Geralmente, um solvente relativamente puro será usado inicialmente, embora à medida que a extração prossiga a concentração de soluto aumentará e a taxa de extração diminuirá progressivamente, primeiro porque o gradiente de concentração será reduzido, e segundo porque a solução geralmente se tornará mais viscosa;
- Temperatura – na maioria dos casos, a solubilidade do material que está sendo extraído aumentará com a temperatura para fornecer uma taxa mais alta de extração. Além disso, espera-se que o coeficiente de difusão aumente com o aumento da temperatura, o que também melhorará a taxa de extração. Entretanto, a ampla maioria da literatura relata que a solubilidade de metais terras raras diminui com o aumento da temperatura, em oposição à maioria dos compostos (Jha et al., 2016);
- Agitação do fluido – agitação do solvente é importante porque aumenta a difusão turbulenta e, portanto, a transferência de material da superfície das partículas para o seio da solução. Além disso, a agitação impede a sedimentação e é feito o uso mais efetivo da superfície interfacial (Richardson et al., 2001).

Durante a lixiviação, a liga  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  deve ser digerida de forma que todos os elementos sejam solubilizados, o que somente ocorre se os elementos sofrerem

alteração química de suas espécies metálicas ou óxidos para a forma de íons.

Com a energia livre de Gibbs de formação das espécies de ETRs conhecida da literatura, é possível então estimar as equações de Nernst para estes elementos, conforme a **Tabela 4**. Nota-se que os potenciais padrões são muito similares devido à natureza similar destes elementos entre si. Além disso, a característica bastante negativa, abaixo da linha da evolução do hidrogênio, indica forte reatividade em soluções aquosas. Por isto emprega-se os diagramas de Pourbaix para avaliar intervalos de reatividade e solubilidade dos íons de ETRs (Prakash et al., 2014; Shamsuddin, 2016).

**Tabela 4** – Valores de  $\Delta G^0$  calculados, potenciais de redução a 298 K e a correspondente Equação de Nernst. A concentração das espécies solúveis é 0,1 M

Reação	$\Delta G^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	E <sup>0</sup> (V)	Equação de Nernst
$\text{Nd}+3\text{H}_2\text{O}\leftrightarrow\text{Nd}(\text{OH})_3+3\text{H}^++3\text{e}^-$	-563,3	-1,94	$E=-1,94+0,059\text{pH}$
$\text{Pr}+3\text{H}_2\text{O}\leftrightarrow\text{Pr}(\text{OH})_3+3\text{H}^++3\text{e}^-$	568,0	-1,96	$E=-1,96+0,059\text{pH}$
$\text{Dy}+3\text{H}_2\text{O}\leftrightarrow\text{Dy}(\text{OH})_3+3\text{H}^++3\text{e}^-$	-564,4	-1,95	$E=-1,95+0,059\text{pH}$

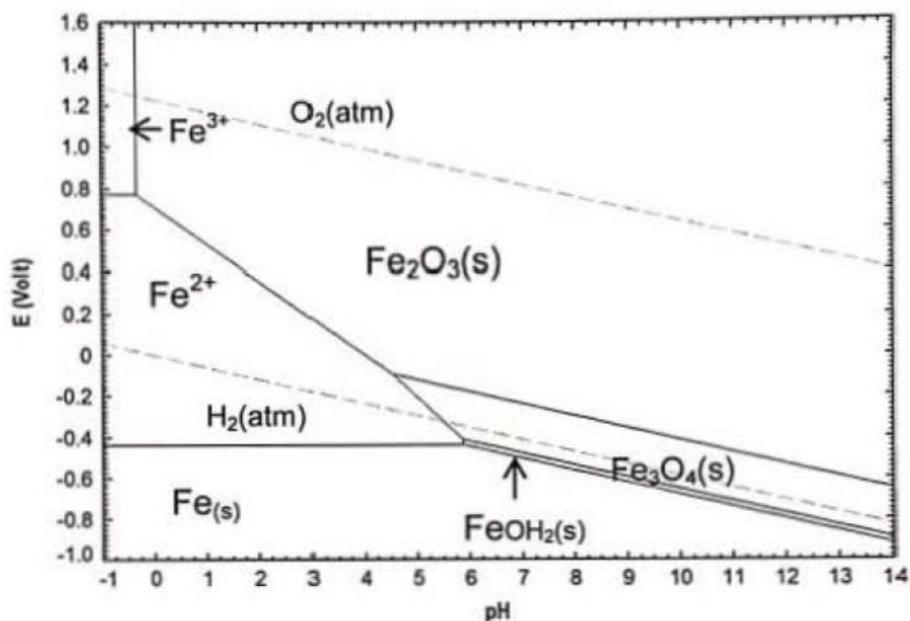
Fonte: adaptado de PRAKASH *et al.* (2014)

O resultado destes cálculos pode então ser inserido em um sistema de coordenadas chamado de Diagramas de Pourbaix ou E-pH, onde pH e potencial de oxidação da solução, E, correlacionam-se. A partir destes diagramas, é possível interpretar o equilíbrio das espécies em solução. Diagramas E-pH são amplamente utilizados na eletroquímica e extração metálica para avaliar o comportamento corrosivo de metais. Na **Figura 4** pode-se observar o diagrama E-pH para o sistema H<sub>2</sub>O-Fe sob condições padrão.

A ordenada indica o potencial de oxidação E em Volts (V), o qual descreve a dependência entre este fator e eventuais processos de oxidação ou redução entre os elementos em meio aquosos. A abscissa representa o valor de pH da solução, de -1 a 14. O diagrama é dividido em várias áreas por duas linhas tracejadas e algumas linhas sólidas que estabelecem espécies diferentes. Entre as linhas tracejadas paralelas fica a área limitada em que H<sub>2</sub>O está estavelmente presente. Acima da linha tracejada superior, oxigênio gasoso, O<sub>2</sub>, é formado a partir da solução. Abaixo da linha

tracejada inferior, hidrogênio gasoso,  $H_2$ , é formado. Já entre as linhas sólidas, as áreas estão assinaladas com as respectivas diferentes fases que o Fe pode assumir. Percebe-se que ferro pode estar em solução na região de estabilidade da água como espécies  $Fe^{2+}$  em  $pH < 5,0$  ou  $Fe^{3+}$  em  $pH < 0$ .

**Figura 4** – Diagrama E-pH do sistema  $H_2O-Fe$  em  $25\text{ }^\circ C$  e  $0,1\text{ M}$



Fonte: FactSage v.7.3

Para comparação, na **Figura 5** é apresentado um sistema  $Fe-H_2O$  com adição de Nd, também em  $25\text{ }^\circ C$  e  $0,1\text{ M}$ . Pode-se observar que Nd permanece em solução em  $pH < 10,1$  e pode estar presente na região da estabilidade da  $H_2O$  em sistema heterogêneos com hematita ( $Fe_2O_3$ ) e magnetita ( $Fe_3O_4$ ). Nesta área, Fe tem comportamento heterogêneo, enquanto Nd é dissolvido. Em  $pH < 6$ , o Fe é também dissolvido, resultando em uma solução homogênea de  $Fe^{2+}$  e  $Nd^{3+}$ . Em  $pH < 0$  e  $E > 0,8\text{ V}$ , outra solução homogênea pode-se formar com as espécies  $Fe^{3+}$  e  $Nd^{3+}$ . A correlação entre o potencial de oxidação  $E$  e o valor de  $pH$  indica quais espécies em equilíbrio envolvidas podem ser estabelecidas sob condições definidas. Entretanto, não diz nada sobre a cinética, não permitindo prever em que velocidade as reações de equilíbrio ocorrerão.

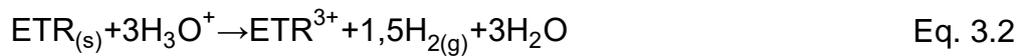
Na **Figura 5** são exibidas as condições de lixiviação adequadas para que as espécies  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  e  $Nd^{3+}$  sejam formadas na solução homogênea. Por este motivo, a lixiviação direta deve ser estudada entre  $pH -1$  e  $1$ . Ácidos minerais comuns são

eficazes na lixiviação dos ETRs de ímãs permanentes. Após a dissolução dos íons em ácidos diluídos, o gás hidrogênio é formado juntamente com os íons Nd, Pr, Dy e Fe em solução de acordo com as reações químicas abaixo (Tunsu et al., 2015). Como todas as reações de lixiviações são realizadas em soluções aquosas, o índice (aq) é omitido abaixo e gases voláteis recebem o índice (g). Em solução com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), as seguintes reações químicas de lixiviação são esperadas:

a. Protólise do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em água:



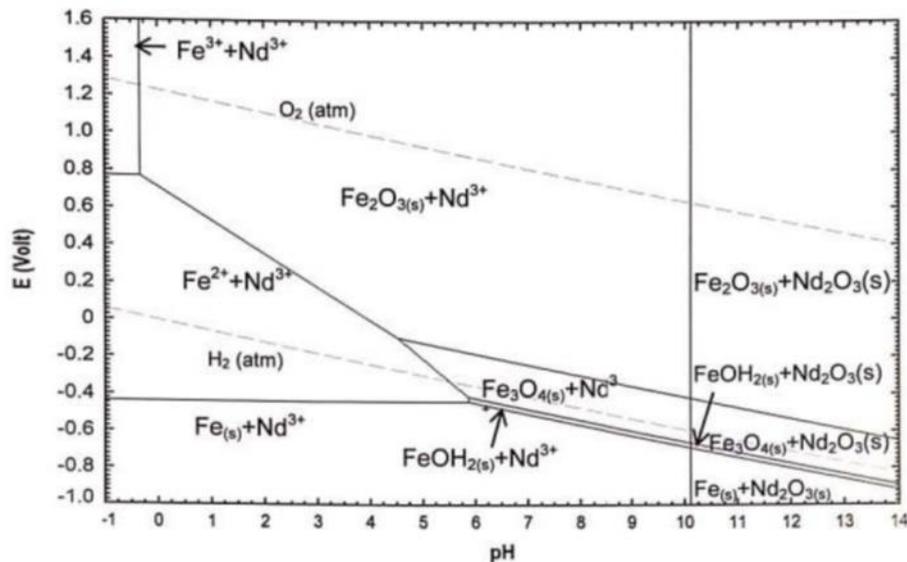
b. Dissolução de ETR por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e formação de sulfatos de ETR (III):



c. Dissolução de Fe por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e formação de sulfato de ferro (II):



**Figura 5** – Diagrama E-pH do sistema Fe-Nd-H<sub>2</sub>O em 25 °C e 0,1 M



Fonte: FactSage v.7.3

Sendo assim, para a dissolução completa de 1 mol de ETRs e 1 mol de Fe são necessários estequiometricamente 2,5 mol de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,5 para ETRs e 1 para Fe).

Alguns autores destacaram em seus estudos os parâmetros ótimos e testados sob os quais a lixiviação de ETRs com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) foi bem sucedida, cujo

resumo é apresentado na **Tabela 5**. Os outros ácidos minerais fortes, tais como o clorídrico (HCl) e nítrico (HNO<sub>3</sub>), também são eventualmente utilizados na lixiviação de ETRs e alguns estudos são descritos a seguir.

**Tabela 5** – Variáveis de processo consideradas por diferentes estudos na lixiviação de ímãs de NdFeB com ácido sulfúrico

Agitação	Concentração do ácido (mol.L <sup>-1</sup> )	Razão S/L (g.mL <sup>-1</sup> )	Granulometria	Tempo	Temperatura	Resultado	Referencia
Não	2,00	1/10	0,037 mm	-	Ambiente	Completa dissolução	Lyman e Palmer, (1993)
Sim	1,50	1/50	0,297 mm	15 min	27 °C	Eficiência ~100%	Lee et al. (2013)
Sim	2,00	1/20	0,1 mm	8 h	Ambiente	Eficiência > 95%	Abrahami et al. (2015)
Sim	1,07	1/28	0,5 mm	4 h	Ambiente	Completa dissolução	Önal et al. (2017a)
Sim	3,00	1/9	0,0094 mm	4 h	30 °C	Completa dissolução	Yoon et al. (2014)
Sim	2,00	1/10	-	24 h	25 °C	Eficiência > 97%	Yingnakorn et al. (2020)
-	2,00	1/10	10-20 mm	24 h	Ambiente	Eficiência > 90%	Buahombura et al. (2020)
Sim	1,00	1/20	2 mm	90 min	25 °C e 90 °C	Completa dissolução (25 °C)	Kumari et al. (2020)

Um processo de lixiviação de ímãs de NdFeB triturado com HCl, no qual as partículas foram termicamente desmagnetizadas, produziu dissolução completa em solução de 4 mol.L<sup>-1</sup> durante 24 h em temperatura ambiente, enquanto partículas de aço e de cobre permaneceram completamente sem reagir (Bandara et al., 2016). Também sob condições ótimas de operação, nas quais utilizou-se HCl 4 mol.L<sup>-1</sup>, sob agitação, em temperatura de 40 °C, por 2 h e razão sólido-líquido de 1/40, foram obtidas elevadas eficiências de dissolução de ETRs a partir de restos da produção de ímãs de NdFeB (Lai et al., 2014).

Outros agentes lixiviantes para a dissolução de ETR de ímãs de NdFeB foram testados, porém a eficiência de lixiviação de ETRs mostrou-se baixa. Ácido fosfórico e sulfato de amônio na concentração de 3 mol.L<sup>-1</sup>, razão sólido-líquido de 1/10, sob agitação, por 3 h e em temperatura ambiente conseguiram dissolver apenas 4,4 % e 3,1 % de Nd, respectivamente. Entretanto, a utilização de HNO<sub>3</sub> e HCl, ambos a 3 mol.L<sup>-1</sup> com adição de 10 mL de peróxido de hidrogênio (0,3 mol.L<sup>-1</sup>) mostrou-se mais eficiente na dissolução de ETRs quando comparado aos ácidos mencionados isoladamente (Rabatho et al., 2013).

Ácido acético foi avaliado quanto à eficiência de lixiviação em diferentes concentrações, bem como a variação de outros parâmetros. As condições ótimas de operação foram estabelecidas quando Nd atingiu 99,9 % de dissolução em 4 h na concentração de 0,4 mol.L<sup>-1</sup>, sob agitação, razão sólido-líquido de 1/100 e temperatura de 80 °C. Portanto, apresentando vantagens importantes como baixo consumo de energia e baixa emissão de gases. Desta forma, reagentes orgânicos ambientalmente “amigáveis” em processos de lixiviação hidrometalúrgica estão sendo utilizados para a lixiviação de metais terras raras (Behera and Parhi, 2016).

### 3.3.1.2 Precipitação

Precipitação normalmente refere-se às reações nas quais espécies dissolvidas são convertidas em compostos insolúveis, cujos valores dos produtos de solubilidade indicam a formação dos respectivos sólidos em condições específicas, tais como pH, concentração e temperatura. Genericamente, a precipitação de um composto a partir de uma solução acontece por meio de uma reação, exemplificada abaixo:



Nestas reações, os reagentes AX e BZ estão presentes em solução como cátions e ânions que constituem uma molécula e reagem para formar um produto insolúvel. A equação Eq. 3.7 descreve que os íons se recombinam por colisões e formam o produto insolúvel AZ<sub>(s)</sub>, o qual precipita na forma física de um sólido. Os íons B<sup>+</sup><sub>(aq)</sub> e X<sup>-</sup><sub>(aq)</sub> não participam na reação de precipitação e permanecem em solução.

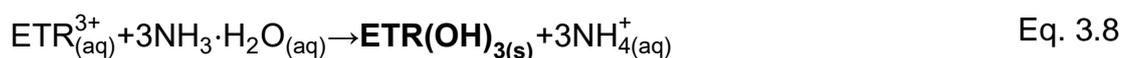
A precipitação é um método comumente utilizado para concentrar metais e purificar soluções. Ao adicionar compostos químicos que reagem com os íons

dissolvidos em solução, as reações resultam na formação do precipitado, o qual possui solubilidade inferior aos demais componentes. Precipitados podem consistir em resíduos sem interesse para o processo ou materiais valiosos. Posteriormente, estes precipitados são removidos da solução por processos de separação sólido-líquido, na qual a filtração é principalmente utilizada.

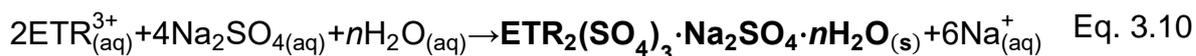
Normalmente, na recuperação de ETRs a partir de REEE utiliza-se a precipitação posteriormente a uma etapa de lixiviação, pois trata-se de um processo fácil e, na maioria das vezes, eficiente. É recomendado inclusive que a precipitação seja precedida de lixiviação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pois sulfatos formados tendem a ser mais insolúveis (Tunsu, 2018). A possibilidade de uma etapa intermediária de precipitação permite, adicionalmente, a remoção de impurezas na forma sólida, para, em seguida, precipitar a espécie de interesse. Ou opta-se pela precipitação direta da espécie de interesse, deixando os resíduos em solução. A pureza dos compostos de ETRs precipitados depende da composição do lixiviado, isto é, o tipo e a quantidade de impurezas presentes.

Os diagramas de E-pH podem ser modificados para estimar também precipitações, mas nestes casos a utilização de softwares é recomendada pois cálculos termodinâmicos complexos são necessários. A construção de um novo diagrama E-pH envolve a manipulação nas concentrações de um íon em solução, a adição de um agente precipitante e constantes de solubilidade teóricas (Schweitzer e Pesterfield, 2010).

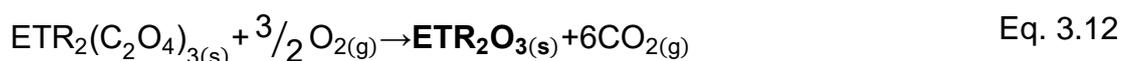
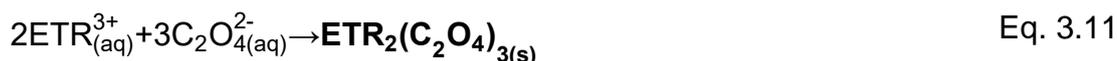
ETRs em solução podem ser precipitados de várias formas. Por exemplo, hidróxidos e fluoretos de ETRs são insolúveis em água, mas cloretos e nitratos são solúveis. Uma maneira de precipitar hidróxidos é por meio de ajuste de pH com bases de amônia ou sódio. Já a obtenção de fluoretos provém de contato com sais fluoretados ou HF, conforme reações abaixo.



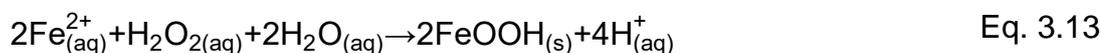
Da mesma forma, sulfatos de ETRs são também insolúveis em água e ácidos diluídos, tornando esta solubilidade decrescente à medida que a temperatura aumenta. Também com a adição de bases de sódio ou amônia formam-se duplos sais sulfatados, conforme reação a seguir.



Outro composto de baixa solubilidade em água e ácidos diluídos de grande destaque na indústria dos ETRs são os oxalatos. De acordo com a Eq. 3.11, os íons de ETRs em solução são precipitados e facilmente filtrados, convertidos posteriormente em óxidos por calcinação em elevadas temperaturas (Eq. 3.12), em torno de 800 °C (Tunsu, 2018).



Ferro em solução pode ser removido inicialmente na forma de jarosita,  $\text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , onde M representa  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{NH}_4^+$  proveniente de algum agente precipitante que contenha sulfato. Igualmente, existe a forma goethita,  $\text{FeOOH}$ , cuja equação abaixo demonstra, com peróxido de hidrogênio, a formação deste composto insolúvel. Neste caso o Fe precisa estar em solução na forma divalente (Tunsu, 2018). Muitos íons metálicos divalentes tais como os ferrosos são relativamente solúveis em baixos e intermédios níveis de pH. Esta diferença de solubilidade em função do pH facilita as separações.



Ferro na forma de íons férricos,  $\text{Fe}^{3+}$ , pode ser removido majoritariamente por precipitação também na forma de hidróxido de ferro,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , em pH até 4,0, enquanto que ETRs formam compostos insolúveis,  $\text{ETRs}(\text{OH})_3$ , especialmente em pH na faixa de 3,5 a 5,0 (da Silva et al., 2018), conforme reações abaixo.



Entretanto, XU et al. (2010) apresentaram resultados cuja precipitação de Fe foi maximizada em pH = 4, temperatura ambiente e tempos menores que 1 h, mantendo os ETRs em solução. Da mesma forma, Kikuchi et al. (2014) mostraram também que em pH final de 4,3,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  foi precipitado com adição de hidróxido de sódio 1 M.

Concomitantemente, a precipitação de ETRs a partir de sulfatos de ETRs de fórmula geral  $\text{ETR}_2(\text{SO}_4)_3$  exige o ajuste do pH da solução para 0,6 por meio da adição de NaOH. Este método é considerado não ideal por algumas razões: (i) a reação ácido-base resultante libera calor em algumas situações, assim necessitando

resfriamento externo; (ii) a introdução de um produto químico adicional (NaOH) no sistema resulta em um processo menos sustentável e (iii) rendimento inferior a 10 % de ETRs precipitados como  $\text{ETR}_2(\text{SO}_4)_3$ . Contrariamente, a utilização de ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) não apresenta nenhum desses inconvenientes: um precipitado na forma de oxalato foi obtido da solução de lixiviação pela simples adição de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , resultando em rendimento superior a 99 %. Um benefício adicional deste processo é a utilização de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  no estado sólido, aumentando assim a segurança do processo (Bandara et al., 2016).

Para a precipitação do duplo sal sulfatado com NaOH em ácido sulfúrico, a seguinte reação é esperada:



Com  $n = 1$  a  $8$ .

A solubilidade deste duplo sal sulfatado difere dependendo do ETR presente e pode ser utilizado para separar os ETRs. Duplos sais sulfatados de Nd e Pr são pouco solúveis, Dy possui solubilidade ligeiramente superior. Os elementos Fe e Co dissolvidos não formam duplos sais sulfatados e não devem precipitar em pH baixos.

Outra forma reportada para a precipitação de ETRs em fase aquosa obtida com HCl foi estabelecida com alterações de pH por meio de hidróxido de amônio, que foi adicionado 15 % em massa, e  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  até o pH atingir 2,5. As reações ocorrerem por 2 h sob agitação de forma a completar as precipitações e atingir o equilíbrio. Observaram-se nesta primeira etapa, com presença de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , as eficiências de precipitação de 96 % e 95 % para Nd e Pr, respectivamente. Sem a presença do  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , em pH = 2,5 apenas aproximadamente 20 % de Nd e Pr foram precipitados (Lai et al., 2014).

Neodímio e disprósio foram precipitados a partir de restos da produção de ímãs de NdFeB lixiviados com  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  e peróxido de hidrogênio  $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$  por meio da adição de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $1,1 \text{ mol.L}^{-1}$  após uma etapa de precipitação de ferro. O contato entre  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  e o lixiviado foi estabelecido por gotejamento lento e mantido sob agitação por 15 minutos. Observou-se a rápida formação de precipitado, o qual foi filtrado e seco por 24 h, atingindo rendimento de 92 % para Nd e 78 % para Dy sob a forma  $(\text{Nd,Dy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Posteriormente este precipitado foi oxidado em temperatura de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos obtendo-se óxido de ETRs como produto final,  $(\text{Nd,Dy})_2\text{O}_3$  (Rabatho et al., 2013).

### 3.3.2 Processamento pirometalúrgico

A tecnologia pirometalúrgica foi significativamente melhorada em termos de reciclagem e tratamento de poluentes gerados. Neste processo, os REEE triturados contendo metais podem ser fundidos em fornos de alta temperatura, até 1500 °C, por ação do calor e reações químicas, volatilizando e/ou convertendo as impurezas em escória (Zhang e Xu, 2016). Os processos pirometalúrgicos são considerados potencialmente adequados para o tratamento de REEE, no entanto são bastante energéticos e, assim, de elevado custo, e resultam na poluição ambiental, cujo tratamento de gases é um pré-requisito, já que por exemplo, retardantes de chama halogenados usados em placas de circuito impresso levam à formação de dioxinas e furanos, metais voláteis e poeira (Tuncuk et al., 2012). Entretanto evitam o consumo volumoso de água e a produção de resíduos perigosos no processo de recuperação, além de permitir o envolvimento de menos etapas, conseqüentemente reduzindo o tempo total de processamento (Firdaus et al., 2016).

Os processos pirometalúrgicos de reciclagem de ETRs foram classificados em duas categorias (Firdaus et al., 2016): processos do tipo extração, nos quais ETRs puros são recuperados dos resíduos por extração, e os processos do tipo refinamento, nos quais as ligas contendo ETRs são regeneradas dos resíduos por meio da remoção de elementos adversos. As vantagens e desvantagens dependem do tipo de resíduo utilizado como material de alimentação (nível de contaminação) e do produto alvo (metal puro que pode ser utilizado para outra aplicação ou liga magnética). No tipo extração, os ETRs são extraídos na forma de óxido, halogeneto, fluoreto ou outro composto metálico que pode ser reduzido à forma metálica. O mecanismo, a cinética e o controle de formação desses compostos intermediários são tópicos emergentes no desenvolvimento do processo de reciclagem pirometalúrgica de ímãs permanentes.

A maioria dos métodos pirometalúrgicos é aplicável somente à sucata magnética altamente concentrada, o que é o caso dos resíduos da produção de ímãs de NdFeB (fora das especificações e sobras), sendo necessárias adaptações para tratar a sucata magnética em fim de vida útil com baixa concentração dos metais de interesse (Yang et al., 2017). Uma série de desafios para a recuperação de ETRs a partir da sucata

magnética de ímãs de NdFeB são reportados: (1) a mistura de resíduos diferentes produzidos – a complexidade da composição de resíduos magnéticos; (2) os efeitos dos contaminantes no processo de reciclagem; (3) otimização para separação mútua de ETRs; e (4) viabilidade econômica do processo de reciclagem e recuperação e o ciclo de vida dos produtos que contêm ímãs (disponibilidade de sucatas contendo ímã) (Yang et al., 2017).

Baseado em métodos existentes, a seguir serão abordados os princípios pirometalúrgicos utilizados nesta tese.

### 3.3.2.1 Oxidação

A equação química Eq. 3.17 representa a reação de um metal genérico com gás oxigênio puro.



A energia livre de Gibbs padrão de formação ( $\Delta G^0$ ) para a oxidação de metais, cujo produto são seus respectivos óxidos, pode ser plotado em função da temperatura nos diagramas de Richardson-Ellingham. Quando esta oxidação está em equilíbrio,  $\Delta G^0$  pode ser calculado pela Eq. 3.18, onde assume-se que a dependência da temperatura na entalpia ( $\Delta H$ ) e entropia ( $\Delta S$ ) são insignificantes.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln(K) \quad \text{Eq. 3.18}$$

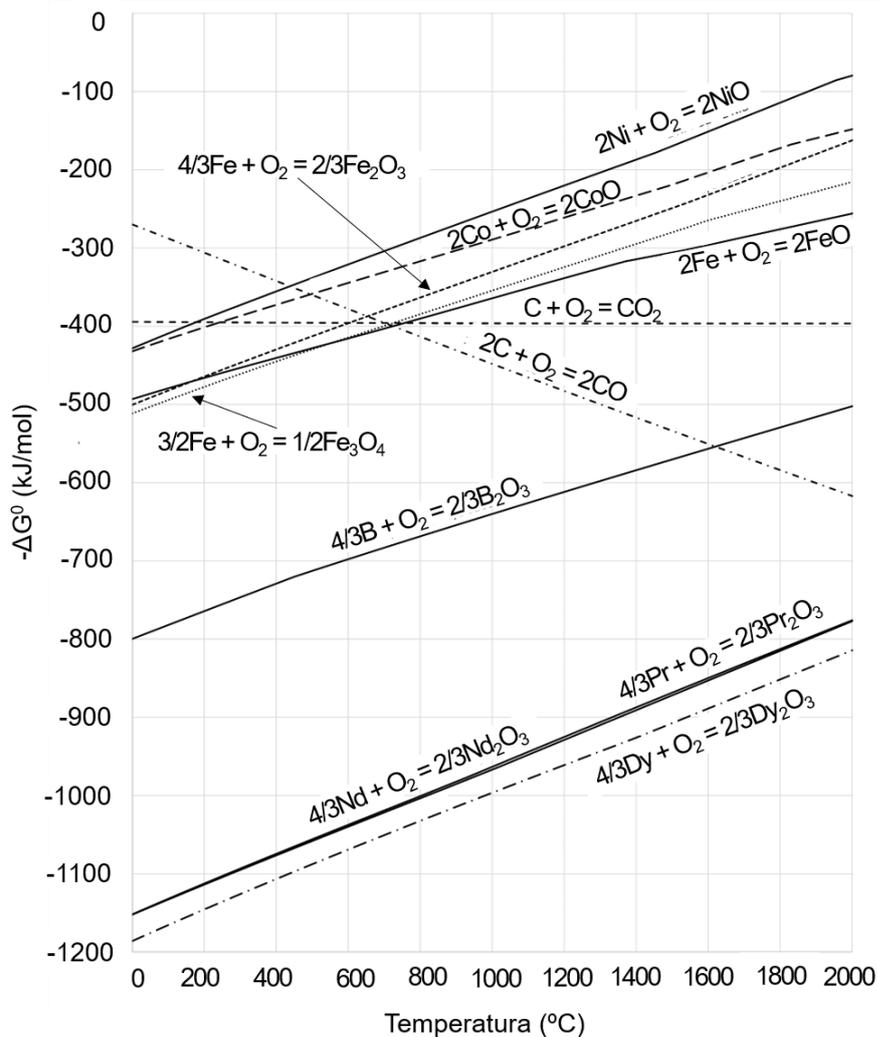
O coeficiente angular (*slope*) desta reta então resulta na Eq. 3.19

$$-\Delta S^0 = \left[ \frac{\delta(\Delta G^0)}{\delta T} \right]_p \quad \text{Eq. 3.19}$$

A partir desta Eq. 3.19 deduz-se que com uma variação negativa na entropia no diagrama de Ellingham, mostrado na **Figura 6**, a linha reta correspondente tem coeficiente angular positivo. No caso das reações de oxidação de metais, gerando seus respectivos óxidos, a entropia é reduzida uma vez que o oxigênio é convertido da fase gasosa para a fase sólida. Se o coeficiente angular de alguma reta muda ao longo da temperatura, então assume-se uma mudança de fase do metal, pois envolve uma mudança na entropia e também na entalpia (Coudurier et al., 1985). Portanto, para uma redução ocorrer, o agente redutor deve ter mais afinidade com o oxigênio que o metal. De acordo com os dados termodinâmicos e o diagrama de Ellingham,

ETRs tem mais afinidade com oxigênio. Entretanto, estas afirmações referem-se a sistemas com substâncias puras. Em um sistema multicomponentes, como é o caso da liga magnética, as atividades dos respectivos metais devem ser consideradas.

**Figura 6** – Diagrama Richardson-Ellingham contendo as reações de oxidação e redução previstas no sistema estudado

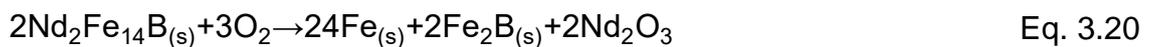


Fonte: FactSage v7.3

Devido as suas altas afinidades com oxigênio, os ETRs são particularmente suscetíveis a oxidação seletiva. Em temperatura ambiente, o ganho de massa devido a oxidação da liga magnética NdFeB é ligeiramente detectado após semanas, o que é considerado como uma não oxidação. Entretanto, a 150 °C um ganho expressivo de massa foi detectado, indicando que houve oxidação, o que foi verificado por Difração de Raios-X (DRX) em uma análise onde diferentes fases foram encontradas, mas principalmente Fe e Nd oxidados (Jacobson e Kim, 1987). Em 330 °C foi observado

que o nível de oxidação revelou no DRX picos de ferro- $\alpha$ , mas não houve evidência de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , provavelmente devido à baixa fração volumétrica e baixa cristalinidade do pó oxidado. Diferentemente, em 840 °C é observada uma fase  $\text{FeNdO}_3$  com ganho de massa de 35 % (Stewart et al., 1991).

Na faixa de temperatura de 700-1500 K (427-1227 °C), a oxidação da liga magnética  $\text{NdFeB}$  sob ar atmosférico foi também investigada. A reação química genérica da oxidação é apresentada na Eq. 3.20, cuja dissociação da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  em nanocristais de  $\text{Fe-}\alpha$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$  e partículas de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  tende a ocorrer.



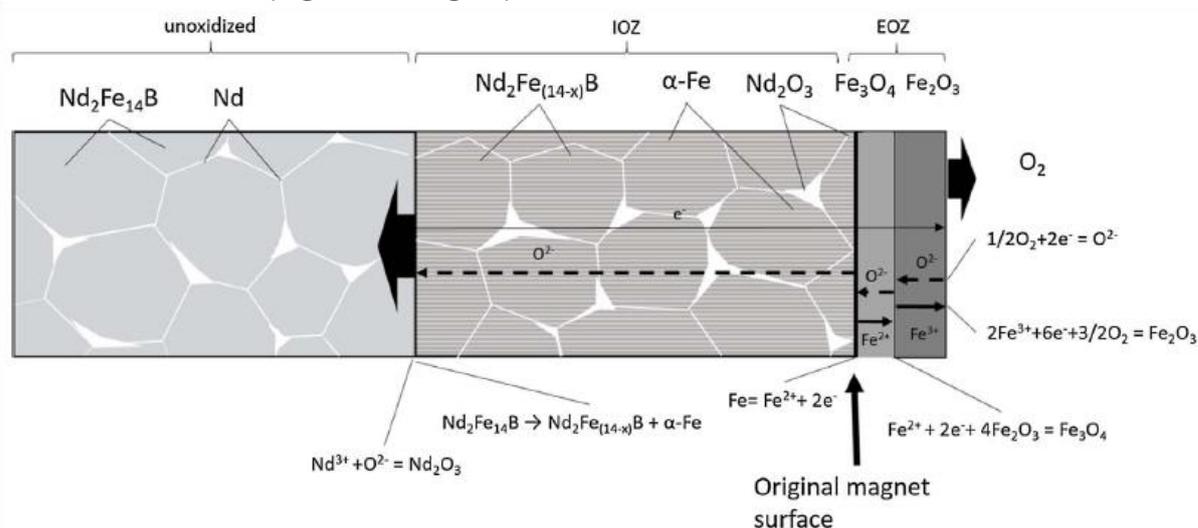
De acordo com a análise de DRX, apenas uma quantidade pequena de óxido de neodímio foi formada durante a oxidação, mesmo em temperaturas acima de 900 K, mas a formação de  $\text{FeNdO}_3$  sugere que a maioria do óxido de neodímio formado reagiu com  $\text{Fe}$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , conforme Eq. 3.21. Foi também observado que praticamente nenhum traço da liga original  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  foi encontrada após a oxidação a 1373 K, indicando que a fase original foi completamente dissociada.



Um esquema do mecanismo de oxidação proposto para esta liga magnética  $\text{NdFeB}$  na faixa de temperatura entre 700 K e 1000 K é apresentado na **Figura 7**, detalhando as zonas de oxidação que são geradas. A cinética desta oxidação sob ar atmosférico foi classificada como um mecanismo de crescimento difusivo, para esta faixa de temperatura (700 K-1500 K) (Firdaus et al., 2018).

Com o mesmo objetivo, partículas de 150  $\mu\text{m}$  da liga magnética  $\text{NdFeB}$  sob ar atmosférico e 1000 °C foram oxidadas por 2 h em um forno mufla. Isto permitiu observar que em 320 °C, a fase principal,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , começa a desaparecer dando espaço às fases  $\text{Fe}$  e  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ -amorfo. Em 390 °C, a fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  não está mais presente e  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ -amorfo destaca-se. Adicionalmente, em 720 °C um pico no DRX para a fase  $\text{FeNdO}_3$  é confirmado (Bian et al., 2015).

**Figura 7** – Mecanismo de oxidação proposto para a liga magnética NdFeB entre 700 e 1000 K. IOZ e EOZ são, respectivamente, zonas de oxidação interna e externa (siglas em inglês).



Fonte: Firdaus et al. (2018)

### 3.3.2.2 Fusão e separação de fases

Durante o processo de fusão da liga magnética NdFeB previamente oxidada, os ETRs na forma de óxidos são separados em uma corrente enquanto os demais metais, principalmente Fe, concentram-se em outra corrente, o que ocorre por diferença de densidade. De acordo com o diagrama de Ellingham e de fases, para uma mistura de ETRs, Fe e  $\text{O}_2$ , um cadinho de grafite é a melhor opção para promover a redução dentro da região de pressão parcial do oxigênio necessária, no qual Fe e óxidos de terras raras existem separadamente. O diagrama de Ellingham mostra que carbono é suscetível a reduzir óxido de ferro a Fe metálico, enquanto óxidos de terras raras não conseguem ser reduzidos em temperaturas acima de 1000 °C. Adicionalmente, proporções maiores de carbono reduzem o ponto de fusão da liga (Friedrich et al., 2015).

Sob atmosfera de argônio, em forno de indução à vácuo e aproximadamente 1550 °C por 15 minutos, mais de 95 % de ETRs foram extraídos na forma de óxidos e separados da fase metálica, com pureza de 90 %. Esta pureza foi reduzida devido a formação de óxidos de boro e alumínio, os quais diminuíram a densidade e assim facilitaram a separação das correntes. Também observou-se que o teor de oxigênio inferior a 7 % não permite a fusão completa e eficaz (Bian et al., 2015; Kruse et al.,

2015; Nakamoto et al., 2012).

### 3.3.3 Processamento eletrometalúrgico

A eletrólise, de forma genérica, é um processo eletroquímico no qual há uma transformação da energia elétrica em reações químicas de dissolução e/ou redução de íons metálicos em um solvente eletricamente condutor, chamado de eletrólito. Pode ter a finalidade de obtenção ou refinamento de um metal. Isto ocorre em uma célula eletroquímica, que consiste em dois eletrodos, uma fonte de corrente externa e o eletrólito que conecta os dois eletrodos fechando o circuito. Os eletrodos normalmente consistem em metal sólido, metal líquido, carbono ou semicondutores, enquanto o eletrólito é geralmente uma solução líquida, por exemplo, água ou sal fundido, que contém íons, como  $H^+$ ,  $Cl^-$  ou  $Na^+$ . Os diferentes métodos de eletrólise diferenciam-se na temperatura, produtos e eletrólitos.

Os dois eletrodos têm cargas diferentes: o ânodo é positivo e o cátodo negativo. Essas cargas são relevantes para as reações e o movimento dos íons na célula eletroquímica. Nos casos onde há uma dissolução anódica, a reação genérica na superfície do ânodo é exibida na Eq. 3.22, na qual o metal de interesse é oxidado e os íons carregados positivamente são dissolvidos no eletrólito, movendo-se em direção ao cátodo.



Os íons metálicos são transportados até a superfície do cátodo, são reduzidos e depositados, quando reagem como é mostrado na Eq. 3.23.



Para determinar qual potencial precisa ser aplicado para realizar esse transporte iônico de um determinado elemento, é importante considerar o potencial padrão de eletrodo. Este valor descreve o potencial no limite da fase quando o eletrodo está em contato com um eletrólito. Por definição, o potencial padrão do hidrogênio é zero. O elemento negativo se dissolve antes do positivo, cuja convenção adotada é aquela no sentido da redução. Portanto, os elementos são divididos em elementos nobres, como prata, ou ignóbeis como alumínio (Bard e Faulkner, 2001). Na **Tabela 6**, alguns exemplos são exibidos.

Se o potencial dos elementos for maior que o do hidrogênio, é possível processá-

lo sob condições aquosas, por exemplo, a eletrólise de refino da prata, onde o produto alcança pureza de 99,999 %. Se o potencial de um elemento estiver abaixo do níquel, ele não poderá ser processado por uma eletrólise aquosa, porque a água se decomporia sob a formação de hidrogênio. Portanto, elementos com potencial de eletrodo negativo devem ser obtidos em combinação com um eletrólito à base de sal fundido, pois possui um potencial mais negativo (Dysinger e Murphy, 1994).

**Tabela 6** – Potenciais padrão de eletrodo de alguns ETRs e do hidrogênio

Elemento	Reação Redox	Potencial padrão do eletrodo (V)
H	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
Nd	$\text{Nd}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Nd}$	-2,323
Pr	$\text{Pr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pr}$	-2,353

Fonte: Dean (1999)

A eletrólise do Nd por cloreto trabalha com um eletrólito baseado em  $\text{NdCl}_3$  e KCl fundidos. Normalmente, o cadinho, no qual o eletrólito fundido está localizado, é feito de grafite ou aço, enquanto o ânodo e o cátodo são feitos de ferro. Esses dois eletrodos são montados de forma que permaneçam suspensos em contato com o eletrólito. Durante o processo, o  $\text{NdCl}_3$  é introduzido no cadinho, onde Nd é reduzido no cátodo. No entanto, a eletrólise do cloreto apresenta duas desvantagens. O cloreto é higroscópico, o que dificulta seu manuseio no processo, e devido à alta temperatura de fusão do Nd e à alta pressão de vapor, o gás  $\text{Cl}_2$  é gerado durante o processo a aproximadamente 1200 °C, o que é altamente corrosivo e tóxico. Além disso, o gás formado tem um impacto negativo na eficiência (De Castro et al., 2014; Morrice e Henrie, 1967).

Atualmente, na produção padrão de Nd, a eletrólise dos óxidos de neodímio é realizada com um eletrólito baseado em fluoretos, cuja similaridade à eletrólise de alumínio é bastante comparável. A vantagem deste tipo de eletrólito é a estabilidade química a alta temperatura. Utiliza-se  $\text{NdF}_3$ , que fornece uma maior eficiência de corrente e uma melhor qualidade de metal reduzido. Além disto, é adicionado LiF para diminuir a temperatura de fusão, uma vez que o ponto de fusão do  $\text{NdF}_3$  e do LiF são 1377 °C e 848 °C, respectivamente, bem como para melhorar a solubilidade de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  no seio dos sais fundidos (Guo et al., 2014).

Os principais mecanismos que regem a eletrólise de sais fundidos são o

transporte de cargas, o transporte de massa e o transporte de calor. Quando um potencial elétrico é aplicado à célula eletroquímica, um campo elétrico é induzido entre o cátodo e o ânodo. Este campo força os cátions em direção ao cátodo e os ânions, para serem eletricamente balanceados, em direção ao ânodo. Esta força motriz é explicada pela lei de Coulomb. As limitações desta migração são as ligações químicas e o atrito entre os íons metálicos e as moléculas do eletrólito, o que ocasiona uma velocidade de movimento aproximadamente constante. A difusão é um fenômeno baseado em diferentes concentrações mássicas locais e é descrito pela lei de Fick. Isto ocorre devido ao empobrecimento na superfície do cátodo quando os cátions são descarregados e depositados, assim como o acúmulo na superfície do ânodo quando os íons são dissolvidos. Um gradiente de concentração é gerado abrangendo da superfície dos eletrodos até o eletrólito e produz um fluxo de íons em direção às diferenças de concentração locais. E finalmente, a convecção, que na maioria dos casos envolvendo a eletrólise de sais fundidos é do tipo natural. Caracteriza-se pelo movimento do seio do eletrólito devido a um gradiente de pressão criado por diferentes densidades locais. Se o eletrólito contém mais íons perto do ânodo ou se há uma falta de íons perto do cátodo, é configurada uma diferença de densidade. No primeiro caso, o peso do eletrólito aumenta, o que faz com que ele tenha uma trajetória descendente, enquanto no segundo caso o eletrólito está fluindo para cima, na frente do cátodo, devido aos íons metálicos serem depositados (fluxo descendente). Para diminuir o tempo do transporte iônico do ânodo para o cátodo, o eletrólito é frequentemente movido mecanicamente, por exemplo, por meio de bombeamento (Atkins e Paula, 2010; Kiszka, 2006). Outros princípios eletroquímicos também estão envolvidos neste processo, tais como a dupla camada eletroquímica, o sobrepotencial e a passivação.

As reações envolvidas no processo de eletrólise de sais fundidos com eletrólito composto de LiF (30,15 % em massa) e NdF<sub>3</sub> (69,85 % em massa) e matéria-prima composta de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,2 % em mol), são apresentadas abaixo. Neste sistema, o cátodo é de tungstênio (W) e o ânodo de grafite, sendo aquecido a 900 °C. Após atingir o equilíbrio, o óxido de neodímio é dissolvido e neodímio metálico é reduzido no cátodo enquanto oxigênio gasoso é produzido no ânodo, cuja reação posterior com o grafite origina CO e CO<sub>2</sub> (Stefanidaki et al., 2001; Vogel et al., 2017). Sendo assim, a Eq. 3.24 é definida como a etapa de dissolução do óxido de neodímio. A Eq. 3.25 representa a reação anódica e a Eq. 3.26 é a reação catódica (Vogel et al., 2017).



A reação global é independente do íon individual complexado e das etapas de reação intermediárias, assumindo uma das possíveis reações da **Tabela 7**, cujos potenciais teóricos de decomposição associados, a 1050° C, são demonstrados.

**Tabela 7** – Possíveis reações globais no processamento eletrometalúrgico com os correspondentes potenciais teóricos de decomposição a 1050°C

Reação	Nº de elétrons transferidos	Potencial teórico de decomposição (V, E <sub>H</sub> )
$\text{Nd}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{Nd} + 3\text{CO}$	6	1,297
$\text{Nd}_2\text{O}_3 + 3/2 \text{C} \rightarrow 2\text{Nd} + 3/2 \text{CO}_2$	6	1,454
$\text{Nd}_2\text{O}_3 + 2\text{NdF}_3 + 3\text{C} \rightarrow 4\text{Nd} + 3\text{COF}_2$	12	2,099
$\text{Nd}_2\text{O}_3 + 2\text{NdF}_3 + 3\text{C} \rightarrow 3\text{Nd} + 3\text{COF}$	9	2,441
$\text{NdF}_3 + 3/4 \text{C} \rightarrow \text{Nd} + 3/4 \text{CF}_4$	3	2,752
$\text{NdF}_3 + 3/4 \text{C} \rightarrow \text{Nd} + 3/4 \text{C}_2\text{F}_6$	3	2,975
$\text{NdF}_3 + 3/2 \text{C} \rightarrow \text{Nd} + 3/2 \text{CF}_2$	3	3,497
$\text{NdF}_3 + 3\text{C} \rightarrow \text{Nd} + 3\text{CF}$	3	5,836

Fonte: Vogel et al. (2017)

O fenômeno de passivação foi verificado por meio de voltametrias lineares em um sistema  $\text{NdF}_3\text{-LiF-Nd}_2\text{O}_3$  (85 %, 15 % e 0-2,5 % em massa, respectivamente) a 1050 °C com cátodo de tungstênio e ânodo de grafite. Nesta situação, a densidade de corrente decresce com o aumento do potencial, provavelmente devido a reação dos íons óxidos e fluoretos com o grafite para formar COF e  $\text{COF}_2$ , posteriormente gerando  $\text{CF}_4$  e CO no ânodo. Com elevados conteúdos de óxido de neodímio (2,5 %), mais elevado é o conteúdo de CO em relação ao  $\text{CO}_2$  formado no ânodo (Vogel e Friedrich, 2017).

O comportamento das emissões gasosas altera-se quando é adicionado óxido de praseodímio ao óxido de neodímio em uma eletrólise de sais fundidos. Ao variar as composições destes reagentes, observou-se que o efeito do ânodo com a adição também de  $\text{PrF}_3$  no eletrólito aumentou 0,7 V se comparado ao processo apenas com neodímio, provavelmente devido ao maior número de reações complexas envolvidas.

Todavia, a tendência das voltametrias lineares foi a mesma àquelas apenas com Nd, uma vez que a valência (3+) dos ETR é a mesma e potenciais de decomposição são próximos, -1,276 V e -1,297 V, respectivamente para Pr e Nd. Foi então constatado que o uso de maior conteúdo de PrF<sub>3</sub> no eletrólito aumentou a formação gasosa contendo CF<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> no ânodo (Milicevic et al., 2018).

Adicionalmente, em processos envolvendo a aplicação de corrente entre um ânodo e um cátodo através de um eletrólito, a lei de Faraday é aplicada quanto à formação do produto no eletrodo. Esta lei afirma que a quantidade de produto formado em cada eletrodo será proporcional à massa equivalente do produto. Desta forma, na produção eletrolítica esta lei é expressa pela Eq. 3.27.

$$m = \frac{M \times I \times t}{z \times F} \quad \text{Eq. 3.27}$$

Onde m é a massa (g) do produto gerado, M é a massa molar do elemento químico depositado (g.mol<sup>-1</sup>), I é a corrente (A), t é o tempo (s), z é o número de elétrons envolvidos na reação e F é a constante de Faraday (96485,33 A.s.mol<sup>-1</sup>).

Dessa forma, é utilizada para prever a massa que será depositada na eletrólise ou para avaliar a eficiência do processo. Enquanto a corrente elétrica I é uma mudança temporal da carga elétrica, a equação pode ser transferida de uma forma que pode estimar a quantidade esperada de material depositado ao longo de um certo tempo (Foosnaes et al., 1993).

### 3.4 Teoria do experimento fatorial

Planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos permitem aos pesquisadores extrair do sistema em estudo o máximo de informações úteis realizando um número mínimo de experimentos. A essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que se procura (Barros Neto et al., 2011).

Um experimento é definido como um teste ou série de testes no qual mudanças propositalmente são realizadas nas variáveis de entrada de um sistema de tal forma que se possa observar e identificar razões para as mudanças que são percebidas na resposta (Montgomery, 2001).

O objetivo de qualquer planejamento experimental é a resposta, ou seja, o

resultado final esperado com a realização do experimento, como por exemplo a eficiência de uma reação. Este objetivo depende dos fatores qualitativos ou quantitativos envolvidos nos experimentos, tais como temperatura, concentração ou o tipo de reagente químico, por exemplo, e são definidos como variáveis que podem ser controladas pelo experimentador. Também é o objetivo final que define o tipo de planejamento experimental mais apropriado (Barros Neto et al., 2011).

O planejamento fatorial é necessário quando interações entre fatores podem acontecer e, desta forma, evitar conclusões errôneas. O experimento fatorial consiste em variar os fatores realizando todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores investigados ao invés de um por vez. Para estudar o efeito de qualquer fator sobre uma dada resposta é necessário variá-lo em níveis e observar o resultado que esta manipulação produz na resposta (Montgomery, 2001). Em geral, se houver  $n_1$  níveis do fator 1,  $n_2$  do fator 2, ..., e  $n_k$  do fator k, o planejamento será um fatorial  $n_1 \times n_2 \times \dots \times n_k$ . Isso não significa obrigatoriamente que serão realizados apenas  $n_1 \times \dots \times n_k$  experimentos, mas sim o número mínimo necessário para um planejamento fatorial completo, de acordo com diferentes abordagens e interesses (Barros Neto et al., 2011).

#### 3.4.1 Análise da variância (ANOVA)

O método mais usado para se avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo é a Análise da Variância. O modelo estatístico linear empregado neste método baseia-se na Eq. 3.28 a seguir, que está representada para um único fator. Quanto mais fatores, mais termos precisam ser adicionados à equação.

$$y_{ij} = \mu + \tau_j + \varepsilon_{ij} \quad \text{Eq. 3.28}$$

$y_{ij}$  é a variável resposta (VR) correspondente ao nível  $i$  do fator  $j$  que se deseja analisar,  $\mu$  é a média geral,  $\tau_j$  é o efeito do fator  $j$  e  $\varepsilon_{ij}$  é o erro aleatório.

Por meio de uma decomposição algébrica dos desvios das respostas observadas em relação à resposta média global faz-se esta análise. O desvio de uma resposta individual em relação à média de todas as respostas observadas,  $(y_i - \bar{y})$ , pode ser decomposto na Eq. 3.29.

$$(y_i - \bar{y}) = (\hat{y}_i - \bar{y}) + (y_i - \hat{y}_i) \quad \text{Eq. 3.29}$$

O lado direito da equação apresenta dois termos, os quais representam,

respectivamente, a diferença entre a previsão feita pelo modelo e a média de todas as respostas e a diferença entre o valor observado e o valor previsto. Num modelo bem ajustado, essa segunda diferença deve ser pequena. Para expressar esta comparação de desvios em termos quantitativos, eleva-se a Eq. 3.29 ao quadrado e em seguida faz-se o somatório sobre todos os pontos e as devidas simplificações, conforme Eq. 3.30.

$$\sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad \text{Eq. 3.30}$$

Estas somas dos quadrados dos desvios são chamadas de somas quadráticas (SQ). Assim a SQ em torno da média é igual a soma das SQ devida à regressão e SQ residual, as quais podem ser reescritas como

$$SQ_T = SQ_{\text{fatores}} + SQ_R \quad \text{Eq. 3.31}$$

A cada soma quadrática está associado um certo número de Graus de Liberdade (GdL), que indica quantos valores independentes envolvendo as N observações são necessários para determiná-la. Para a soma quadrática dos N desvios em relação à média, o número de graus de liberdade é (N-1) e não N, porque a soma dos desvios  $\sum (y_i - \bar{y})$  é nula e isto consome um grau de liberdade. Ao dividir as somas quadráticas pelos seus respectivos graus de liberdade, obtemos as chamadas médias quadráticas (MQ), conforme a **Tabela 8** genérica a seguir.

**Tabela 8** – Tabela ANOVA genérica com os respectivos cálculos dos parâmetros envolvidos na análise estatística

Fonte de variação	GdL	Somas quadráticas	Médias quadráticas
Entre fatores (A)	a-1	$SQ_A = n \sum_{i=1}^a (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$MQ_A = \frac{SQ_A}{(a-1)}$
Resíduos	N-a	$SQ_R = SQ_T - SQ_A$	$MQ_R = \frac{SQ_R}{(N-a)}$
Total	N-1	$SQ_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_i - \bar{y})^2$	-

Fonte: adaptado de Barros Neto et al. (2011)

Quando diversos fatores, A, B e C, com a, b e c níveis de variação, respectivamente, são empregados no planejamento fatorial, com n repetições por ensaio, tem-se um total de  $N = axbxcxn$  ensaios.

Ao supor a distribuição normal dos dados, homogeneidade das variâncias (aleatoriedade dos erros), atividade dos efeitos e independência estatística dos valores observados, permite-se avaliar a significância dos fatores e interações envolvidos em um planejamento fatorial.

Quando há relação entre A (fator investigado) e y (variável resposta), pode-se demonstrar que a razão entre as médias quadráticas  $MQ_A$  e  $MQ_R$  segue a distribuição de Fisher, ou F.

$$\frac{MQ_A}{MQ_R} \approx F_{GdL \text{ de } A, GdL \text{ de } R} \quad \text{Eq. 3.32}$$

Assim, testa-se a significância utilizando o valor efetivamente calculado para  $MQ_A/MQ_R$  e compara-o com o valor tabelado de F (Anexo I) no nível de confiança desejado, normalmente adotado como 95 %. Ao se verificar que  $MQ_A/MQ_R > F_{\text{tabelado}}$ , deve-se descartar a possibilidade de que não há relação entre A e y. Tem-se então evidência estatística suficiente para acreditar na existência de uma relação linear entre as variáveis y e A, e quanto maior o valor de  $MQ_A/MQ_R$ , maior significância o fator A expressa.

De forma similar ao teste F, existe o teste p, cujos valores variam de 0 a 1. Este teste determina a conveniência de rejeitar a hipótese nula em um teste de hipótese. O valor de p é a probabilidade de obter uma estatística de teste que seja pelo menos tão extrema quanto o valor calculado se a hipótese nula for verdadeira. Antes de realizar qualquer análise, é necessário determinar o valor de alfa ( $\alpha$ ). Um valor comumente utilizado é 0,05, para 95 % de confiança. Se o valor p de uma estatística de teste for menor que seu alfa, rejeitar-se-á a hipótese nula (Minitab, 2013).

### 3.4.2 Fatorial $2^k$

Um planejamento fatorial para k fatores de dois níveis exige a realização de  $2 \times 2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$  testes diferentes. Assume-se aqui que os fatores são fixos, os experimentos são randomizados e que as suposições de normalidade são satisfeitas.

O planejamento  $2^k$  é particularmente útil nos estágios iniciais do experimento quando há muitos fatores a serem investigados. Neste formato o número de testes é menor e cada fator k pode ser estudado de forma completa. Em função de só haver dois níveis em cada fator, assume-se também que a resposta é aproximadamente

linear na faixa dos níveis dos fatores escolhidos.

O planejamento fatorial  $2^k$  emprega o mesmo tratamento estatístico do planejamento fatorial genérico, fazendo uso da tabela ANOVA, cálculos e termos.

A sequência de passos recomendada para uma análise fatorial  $2^k$  é (Montgomery, 2001):

1. Calcular e analisar os efeitos dos fatores, seus sinais e magnitudes;
2. Realizar teste estatístico por meio da análise da variância para testar a significância dos efeitos principais e interações;
3. Refinar o modelo: remover variáveis não significantes;
4. Analisar os resíduos: checar adequação do modelo e checar hipóteses;
5. Interpretar resultados por meio de gráficos.

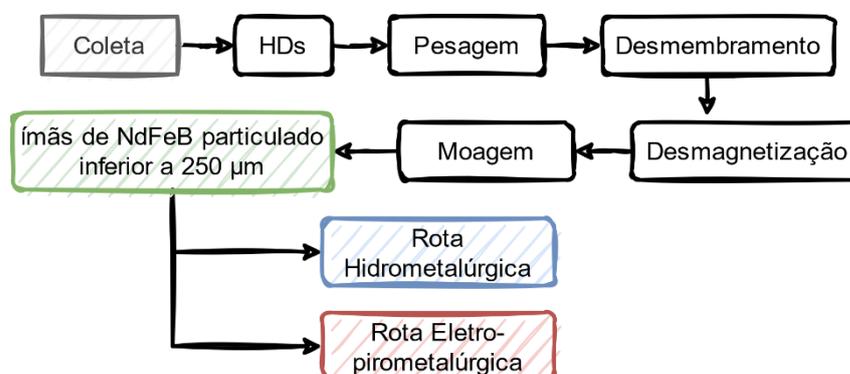
#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os HDs de computadores desktop e notebooks obsoletos ou danificados e, conseqüentemente, seus ímãs de NdFeB, objetos deste estudo de recuperação de ETRs, foram coletados por meio de doações de empresas e consumidores finais em campanhas realizadas pelas redes sociais. Em seguida, com o auxílio de ferramentas manuais, os ímãs de NdFeB foram removidos dos HDs pela liberação dos parafusos que os fixam na estrutura do dispositivo. Na sequência, alguns procedimentos preliminares às rotas hidrometalúrgica e eletro-pirometalúrgica propostas foram necessários, caracterizados por transformações físicas:

1. desmagnetização térmica – 320 °C por 1 h (após atingir a temperatura desejada) conforme resultados consolidados por Lee et al. (2013) e München e Veit (2017) em forno elétrico (Sanchis), permitindo a posterior moagem sem aglomerações de partículas em decorrência do campo magnético;
2. moagem – moinho de facas (Retsch SM 300) por 5 min sob 1500 rpm; e
3. classificação granulométrica – inferior a 60 mesh (250 µm).

Foram utilizados neste estudo aproximadamente 2 kg de ímãs de NdFeB moídos, provenientes de 281 HDs de computadores notebook e desktop. O produto final deste procedimento prévio foi, portanto, um material particulado o qual foi armazenado em recipiente vedado a fim de evitar oxidação atmosférica. Na **Figura 8** é exibido um fluxograma das etapas prévias às rotas de recuperação dos ETRs.

**Figura 8** – Fluxograma das etapas preliminares às rotas de recuperação de ETRs a partir de ímãs de NdFeB propostas neste estudo



Fonte: autor

## 4.1 Rota hidrometalúrgica

### 4.1.1 Etapa 1 de lixiviação – planejamento fatorial 2<sup>4</sup>

Inicialmente foi definida a variável resposta (VR) avaliada neste planejamento fatorial: a eficiência de lixiviação,  $EL_i$  de cada ETR, onde  $i = Nd, Pr, Dy$  ou  $Tb$ . A quantidade de material residual (Res) ao final dos experimentos também foi avaliada, mas não estatisticamente, assim como o pH. Em seguida, conforme a revisão da literatura específica para lixiviações de ETRs, verificou-se uma grande variedade de fatores e condições que poderiam influenciar a  $EL_i$ , bem como a cinética das reações de dissolução e solubilização em meio ácido, especialmente  $H_2SO_4$ . Desta forma, a fim de avaliar aqueles mais relevantes, a quantidade de fatores foi definida em  $k = 4$ :

- Razão sólido/líquido em  $g.mL^{-1}$ ;
- Temperatura em  $^{\circ}C$ ;
- Tempo em minutos; e
- Concentração de  $H_2SO_4$  em  $mol.L^{-1}$ .

Cada fator foi avaliado linearmente entre dois níveis, segundo a metodologia do planejamento de experimentos (item 3.4.1). Esta metodologia foi escolhida pois permite interpretar e avaliar a influência dos  $k$  fatores em relação a variável resposta nos primeiros estágios de uma investigação experimental, o que poupa reagentes, materiais e tempo, para que posteriormente sejam realizados experimentos detalhados, excluindo fatores controláveis insignificantes e/ou adicionando outros fatores antes ignorados. Os cálculos e análises de variância estatística deste tipo de planejamento foram realizadas por meio do software Minitab®.

Ao todo, então, este planejamento fatorial demandou a realização de  $2^4 = 16$  experimentos, os quais foram realizados em duplicata e em ordem aleatória. Na **Tabela 9** são exibidos os valores dos dois níveis, superior (+) e inferior (-), utilizados para cada fator. Estes valores foram definidos conforme a literatura investigada e citada anteriormente no item 3.3.1 (**Tabela 5**).

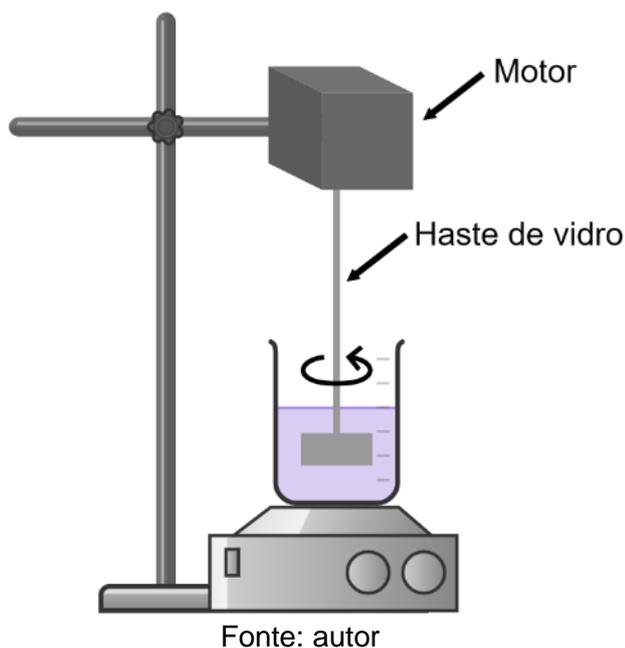
Alguns fatores que também poderiam influenciar na VR foram mantidos constantes no decorrer de todos os experimentos: agitação mecânica em 300 rpm, o uso do  $H_2SO_4$  (Êxodo Científica), o operador dos experimentos e o lote de ímãs de NdFeB previamente mecanicamente processado.

Os experimentos foram conduzidos em escala de bancada, em béquer de vidro de 200 mL, com uso de chapa de aquecimento (Fisatom 752A), motor elétrico (Fisatom 710) propulsor de agitação conduzida por haste de vidro, cuja extremidade é composta por duas pás, posicionada no centro do béquer conforme esquema da **Figura 9**. As soluções ácidas foram preparadas com água destilada e deionizada.

**Tabela 9** – Fatores controláveis avaliados na etapa 1 de lixiviação, identificação e valores adotados para o nível superior (+) e inferior (-)

Fatores controláveis	Identificação	Níveis	
		+	-
Razão sólido/líquido (g.mL <sup>-1</sup> )	A	1:20	1:40
Temperatura (°C)	B	70	25
Tempo (min)	C	30	15
Concentração de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	D	1,5	0,5

**Figura 9** – Esquema experimental das lixiviações, em escala de bancada, das etapas 1 e 2



Em função da razão sólido/líquido ser variável, também foi variável a quantidade de material e ácido adicionados em cada experimento: 2 g e 3 g, bem como 80 mL e 60 mL.

Ao término de cada experimento, a fase aquosa foi filtrada em papel filtro sob ação da gravidade. O resíduo, que consiste em material não lixiviado e possíveis

precipitados, foi seco em estufa elétrica por 2 h, 70 °C e posteriormente teve a massa verificada. A fase aquosa teve seu volume aferido a 100 mL com água destilada e deionizada e então uma alíquota foi analisada quantitativamente por meio de ICP OES, Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (Agilent Technologies 5110), cuja diluição foi realizada com água Milli-Q®.

Para o cálculo da eficiência da lixiviação, três amostras aleatórias do mesmo lote de ímãs particulado foram lixiviadas sob a metodologia 3051A da USEPA (*United States Environmental Protect Agency*) em micro-ondas (Multiwave, Anton Paar) e analisadas quantitativamente no mesmo ICP OES. Esta metodologia consiste na lixiviação de 0,5 g de amostra em 10 mL de HNO<sub>3</sub> P.A. (Êxodo Científica) por 20 minutos, sob temperatura e pressão de 175 °C e 20 bar, respectivamente. Com base nesta digestão completa, assume-se que a média das concentrações dos elementos Fe, Co, Ni, B e ETRs nas três lixiviações é a ideal. A Eq. 4.1 apresenta o cálculo da eficiência de lixiviação EL<sub>i</sub> (%) por batelada.

$$EL_i = \frac{C_{i,e}}{C_{i,o}} \times 100 \quad \text{Eq. 4.1}$$

onde C<sub>i,e</sub> é a concentração do ETR *i* em mg.L<sup>-1</sup>, analisada após a lixiviação de cada batelada; e C<sub>i,o</sub> é a concentração do ETR *i* em mg.L<sup>-1</sup> na lixiviação “ideal” no micro-ondas.

O cálculo da quantidade percentual de material residual (Res) foi realizado por meio da equação abaixo (Eq. 4.2). Uma amostra deste resíduo foi analisada qualitativamente por meio de Difração de Raios-X (DRX) (D5000 – Siemens) para a determinação de elementos e fases presentes. A varredura foi realizada de 10° a 80° a uma taxa de 0,05°/segundo.

$$Res = \frac{m_e}{m_{NdFeB}} \times 100 \quad \text{Eq. 4.2}$$

onde m<sub>e</sub> é a quantidade de ímã residual, em g, e m<sub>NdFeB</sub> é a massa de ímã adicionado, em g, em cada batelada.

#### 4.1.2 Etapa 2 de lixiviação – regressão fatorial geral

Em decorrência dos resultados da etapa 1, foi realizada esta etapa 2 de lixiviação variando apenas dois fatores controláveis: razão sólido/líquido e concentração do ácido. Porém, nesta etapa, houve a adição de mais níveis a estes fatores, resultando

em um planejamento estatístico chamado de “regressão fatorial geral”, cujos cálculos para a construção da tabela ANOVA são os mesmos já apresentados. Sendo assim, os dois fatores foram divididos conforme os níveis a seguir:

- A sólido/líquido ( $\text{g.mL}^{-1}$ ), que na etapa anterior foi investigada apenas nos valores 1/20 e 1/40, nesta etapa 2 foi avaliada também em um valor acima e um intermediário, respectivamente 1/10 e 1/30;
- A concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ), que na etapa anterior foi investigada apenas nos valores 0,5 e 1,5  $\text{mol.L}^{-1}$ , nesta etapa 2 foi avaliada também em dois valores intermediários, 0,75 e 1,0  $\text{mol.L}^{-1}$ .

Temperatura e tempo, que na etapa 1 foram variadas em dois níveis, mantiveram-se constantes: 15 minutos e 25 °C. Da mesma forma, a  $\text{EL}_i$  foi avaliada estatisticamente nesta etapa e resíduo (Res) e pH apenas quantitativamente. Sendo assim, na **Tabela 10** é apresentado um resumo dos fatores e níveis avaliados nesta etapa.

**Tabela 10** – Fatores controláveis, identificação e valores adotados para os quatro níveis de avaliação na etapa 2 de lixiviação

Fatores	Identificação	Níveis			
		(1)	(2)	(3)	(4)
Razão sólido/líquido ( $\text{g.mL}^{-1}$ )	A	1/10	1/20	1/30	1/40
Concentração de $\text{H}_2\text{SO}_4$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	D	0,50	0,75	1,00	1,50

A realização dos experimentos em batelada ocorreu de forma idêntica à Etapa 1. Igualmente, estes experimentos, os quais também totalizaram 16, foram realizados em duplicata e em ordem aleatória. Os cálculos de quantidade de material residual, Res, e eficiência de lixiviação,  $\text{EL}_i$ , foram realizados conforme as Eq. 4.1 e Eq. 4.2, respectivamente, e a avaliação estatística foi realizada por meio do software Minitab®. Em função da razão sólido/líquido ser variável, também foi variável a quantidade de material e ácido adicionados em cada experimento: 5 g, 3 g e 2 g bem como 80 mL, 60 mL e 50 mL.

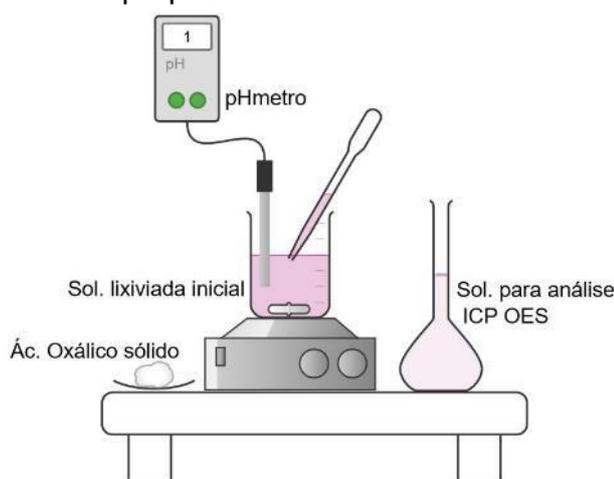
Tanto na etapa 1 quando na etapa 2, foi obtido o pH ao final de cada batelada, verificado por pHmetro de bancada (Bante 900 Multiparameter).

### 4.1.3 Precipitação

Com a intenção de obter o mesmo produto final, ETRs precipitados na forma de oxalatos [ETR<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3(s)</sub>], onde ETRs = Nd, Pr, Dy ou Tb, o processo de precipitação foi avaliado por meio de três métodos diferentes: adição fixa e contínua utilizando o agente precipitante ácido oxálico (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) e remoção preliminar de ferro com hidróxido de sódio (NaOH), detalhados a seguir. Sendo assim, os fatores tempo de reação e quantidade de H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> adicionado foram variados enquanto pH, eficiência da precipitação (EP<sub>i</sub>) e quantidade de material precipitado foram avaliados como resultados.

A solução inicial de cada experimento foi originada nas etapas 1 e 2 de lixiviação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, conforme metodologias apresentadas anteriormente. As precipitações foram todas realizadas em um béquer, cujo volume inicial de lixiviado foi de 200 mL, sob agitação constante e em temperatura ambiente. O pH (Bante 900 Multiparameter) foi verificado em intervalos de tempo determinados, assim como a coleta de alíquotas para análise quantitativa em ICP OES, as quais foram diluídas com água MilliQ®. Na **Figura 10** é apresentado um esquema dos experimentos em escala de bancada.

**Figura 10** – Esquema experimental das precipitações, em escala de bancada, para os três métodos propostos



Fonte: autor

O precipitado formado ao final do tempo específico foi filtrado por meio de papel filtro qualitativo em bomba de hidrovácuo (Quimis) e o conteúdo foi pesado após secagem em estufa elétrica por 2 h e 70 °C. Estes procedimentos foram realizados

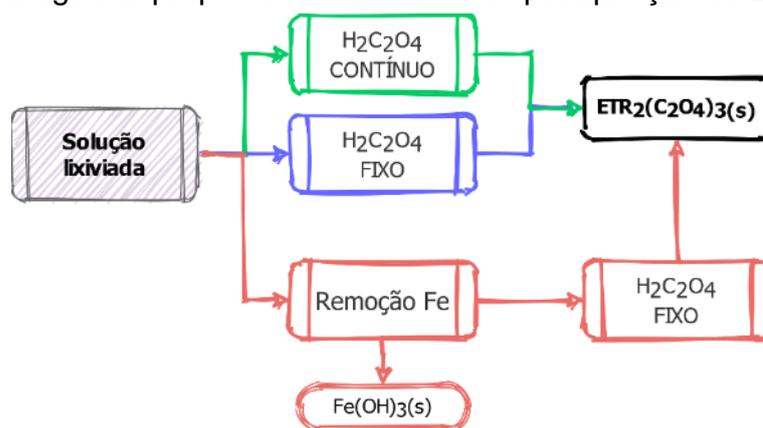
em triplicata. O precipitado formado foi armazenado em recipiente fechado para posterior análise. A adição de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  sólido (Dinâmica Química) foi realizada em tempos e quantidades específicas, baseadas na estequiometria da reação apresentada na Eq. 3.11 e detalhadas nos itens a seguir.

O cálculo da eficiência de precipitação  $EP_i$  (%) de cada ETR  $i$  foi realizado conforme a Eq. 4.3, onde  $C_{i,a}$  é a concentração da alíquota em intervalos de tempo determinados, e  $C_{i,l}$  é a concentração inicial da solução lixiviada, ambas em  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

$$EP_i = \left(1 - \frac{C_{i,a}}{C_{i,l}}\right) \times 100 \quad \text{Eq. 4.3}$$

Um fluxograma desta etapa de precipitação e os diferentes métodos é apresentado na **Figura 11**. As diferenças entres os três métodos de precipitação são detalhadas nos subitens a seguir.

**Figura 11** – Fluxograma proposto dos métodos de precipitação de ETRs



Fonte: autor

#### 4.1.3.1 Ácido oxálico contínuo

Neste método, no tempo = 0 min, foi adicionada a quantidade de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  sólido correspondente à estequiométrica, ou seja, 0 % de excesso ou 1,5:1 em termos de razão molar  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ :ETRs. Em seguida, neste mesmo experimento e transcorrido determinado tempo, foi adicionado à solução a quantidade de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  sólido correspondente a 40 % de excesso (2,1:1), e assim sucessivamente, em intervalos de 40 %, até que 200 % de excesso (4,5:1) e 120 min de reação determinaram o final dos experimentos. O precipitado formado teve sua massa verificada apenas ao final dos 120 min.

#### 4.1.3.2 Ácido oxálico fixo

Após analisar os resultados do método anterior, “ácido oxálico contínuo”, foram realizadas bateladas de experimentos com uma única adição de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  sólido em excesso por batelada, no início (tempo = 0 min). Portanto, foram realizados seis experimentos, de 0 % em excesso (1,5:1) a 200 % em excesso, (4,5:1) em triplicata, de 120 min, mantendo o intervalo de 40 % de excesso entre os experimentos. Novamente, o precipitado formado teve sua massa verificada apenas ao final dos 120 min. Na **Tabela 11** é apresentado um quadro com as diferenças entre os métodos, cujo “X” indica a ação executada.

**Tabela 11** – Quadro comparativo dos métodos de adição fixo e contínuo de ácido oxálico na etapa de precipitação

Tempo	Ação	Método de adição de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	
		Contínuo	Fixo
0 min (início)	Adição de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0% excesso (1,5:1 – valor estequiométrico)	0% excesso, 40%, 80%, 120%, 160% <u>ou</u> 200%
	Verificação de pH	X	X
	Coleta de amostra		
20 min	Adição de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	+40 % excesso	
	Verificação de pH	X	X
	Coleta de amostra	X	X
40 min	Adição de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	+40 % excesso	
	Verificação de pH	X	X
	Coleta de amostra	X	X
60 min	Adição de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	+40 % excesso	
	Verificação de pH	X	X
	Coleta de amostra	X	X
80 min	Adição de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	+40 % excesso	
	Verificação de pH	X	X
	Coleta de amostra	X	X
100 min	Adição de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	+40 % excesso	
	Verificação de pH	X	X
	Coleta de amostra	X	X
120 min	Adição de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$		
	Verificação de pH	X	X
	Coleta de amostra	X	X

#### 4.1.3.3 *Remoção preliminar de Ferro*

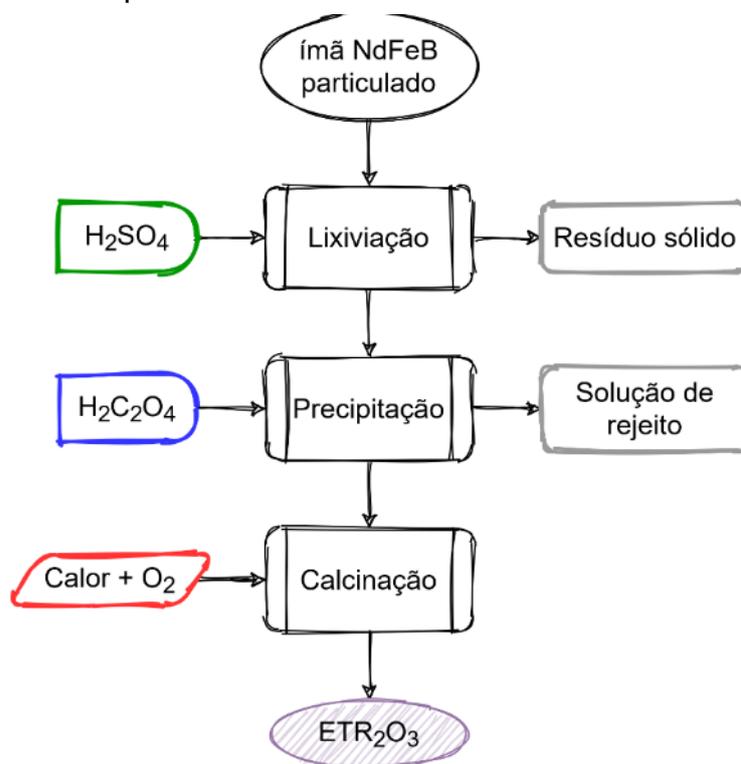
Um terceiro método foi realizado a fim de avaliar primeiramente a precipitação de Fe com controle de pH por meio da adição de hidróxido de sódio (NaOH) (Dinâmica Química). Na sequência, os ETRs contidos nesta solução aquosa resultante foram precipitados também com  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  conforme o método “ácido oxálico fixo” descrito no item anterior, utilizando apenas 200 % de excesso (4,5:1) no tempo = 0 min e encerrado ao término de 120 min.

Previamente à remoção de Fe, foi necessário converter íons  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  e para isto fez-se uso do agente oxidante persulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) (Dinâmica Química) em proporção estequiométrica 2:1 em relação a quantidade de Fe em solução. Em seguida, nesta etapa foi utilizado NaOH em solução  $4 \text{ mol.L}^{-1}$  em quantidades controladas até que o pH atingisse 4 - 4,5. Sendo assim, uma bureta volumétrica foi utilizada, cujo gotejamento de NaOH foi realizado criteriosamente de 1 a 5 mL em intervalos de 10 min a fim de estabilizar o pH e observar visualmente a formação do precipitado. Este precipitado contendo Fe, então, foi filtrado em bomba de hidrovácuo (Quimis), seco em forno elétrico por 2 h e  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  e posteriormente teve sua massa verificada. A solução resultante desta etapa foi também analisada quantitativamente em ICP OES e a quantidade precipitada de Fe foi estimada por balanço material.

#### 4.1.4 Calcinação

Por meio de um forno tubular (Sanchis), o precipitado composto de oxalatos de terras raras proveniente das etapas de precipitação foi calcinado sob  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h após atingir a temperatura desejada. O pó, produto desta calcinação, foi analisado por meio de DRX (D5000 – Siemens) a fim de identificar as fases presentes. A varredura foi realizada de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  a uma taxa de  $0,05^\circ/\text{segundo}$ . O fluxograma das principais etapas de processo da rota hidrometalúrgica proposta neste estudo é apresentado na **Figura 12**.

**Figura 12** – Fluxograma proposto das etapas da rota hidrometalúrgica de recuperação de ETRs a partir de ímãs de NdFeB

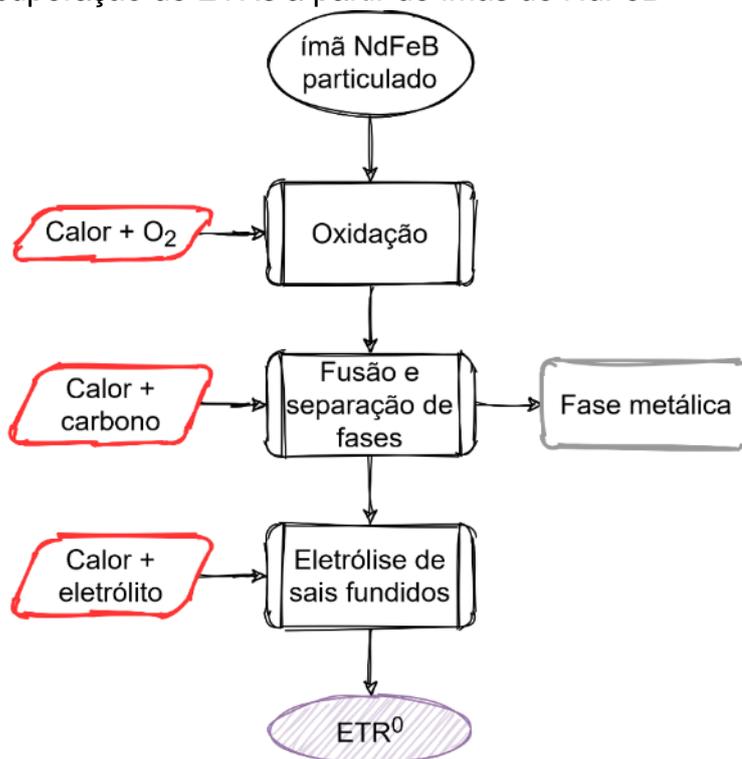


Fonte: autor

## 4.2 Rota eletro-pirometalúrgica

Os ímãs de NdFeB, previamente processados conforme descrito no item 4, foram submetidos a duas etapas sequenciais seguindo os princípios da pirometalurgia e uma etapa final eletrometalúrgica, configurando esta rota mista de recuperação de ETRs, detalhada no fluxograma da **Figura 13**. Estes experimentos foram todos realizados no *Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling* (IME) na Rheinisch Westfälische Technische Hochschule (RWTH), na cidade de Aachen, Alemanha, como parte de um doutorado sanduíche (Edital 47/2017 CAPES).

**Figura 13** – Fluxograma proposto das etapas da rota eletro-pirometalúrgica de recuperação de ETRs a partir de ímãs de NdFeB

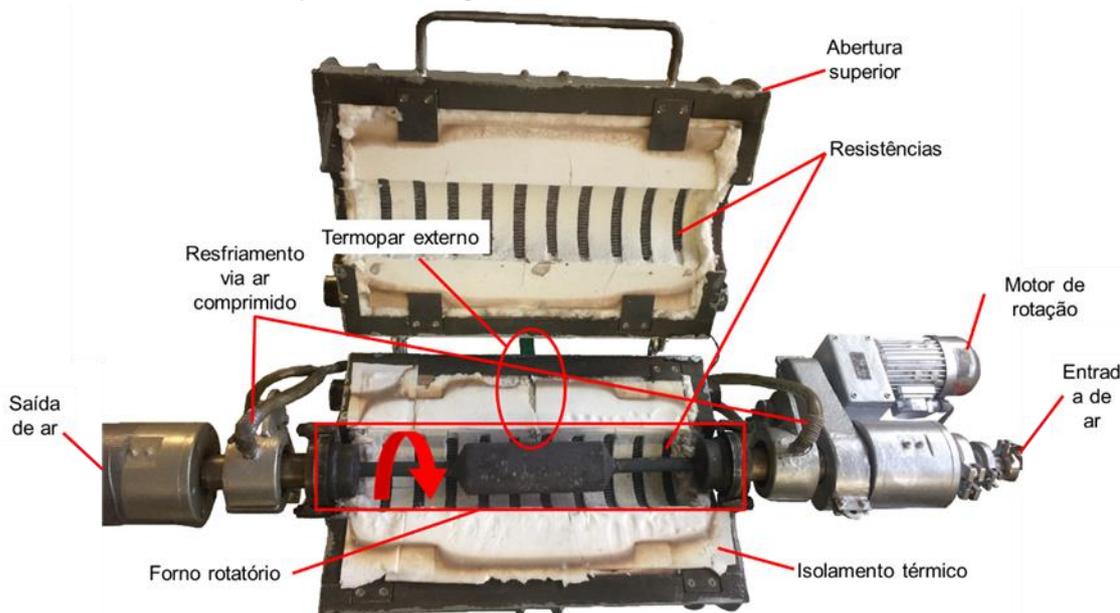


Fonte: autor

#### 4.2.1 Oxidação

Na primeira etapa, chamada de oxidação, foi utilizado um forno rotatório (*rotary kiln furnace*) composto de uma parte interna removível, de aço, onde a amostra foi inserida, e uma parte externa, onde estão as resistências elétricas que fornecem o aquecimento, conforme a **Figura 14**. O forno possui um controlador onde foram determinadas a velocidade de rotação e a temperatura de operação. Dois termopares em forma de haste, um externo, que mede a temperatura na parede externa do tubo rotatório de aço, e um interno, cuja extremidade atinge a metade do tubo de aço foram utilizados. Ar comprimido foi injetado continuamente por uma extremidade durante os experimentos, o qual percorreu o comprimento do tubo, entrando em contato com a amostra, saindo na outra extremidade, onde um sistema de exaustão foi instalado. Este ar comprimido teve a vazão controlada por um rotâmetro.

**Figura 14** – Forno rotatório utilizado na operação de oxidação do ímã de NdFeB da rota eletro-pirometalúrgica



Fonte: autor

A fim de otimizar o processo de oxidação, os primeiros testes utilizaram 50 g de material por batelada e os fatores temperatura, tempo (contado apenas após a temperatura desejada ser atingida) e vazão de ar foram variados. Para isto realizou-se um planejamento fatorial  $2^3$ , cujos níveis e valores estão apresentados na **Tabela 12**. A rotação do tubo foi mantida em 8 rpm, a máxima permitida pelo equipamento. A VR, neste caso, foi o aumento de massa após o teste, o que indica a oxidação da liga de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B pela adição de oxigênio.

**Tabela 12** – Fatores controláveis, níveis superior (+) e inferior (-) e valores assumidos para o planejamento fatorial  $2^3$  da etapa de oxidação

Fatores controláveis	Identificação	Níveis	
		+	-
Vazão de ar (L.h <sup>-1</sup> )	A	10	5
Temperatura (°C)	B	700	600
Tempo (h)	C	3	2

Após esta otimização, novos testes foram realizados utilizando os valores definidos como ótimos. Com as massas antes e depois de cada teste, foi possível calcular a quantidade de material oxidado. Também foram realizadas análises de ICP

OES (Perkin Elmer – IME RWTH Aachen) em triplicata, DRX (D5000 – Siemens) e uma amostra foi submetida a análise TC-EA-IRMS, sigla em inglês para Análise Elementar por Conversão Térmica com Espectrometria de Massa, na qual verifica a quantidade de oxigênio por meio da combustão e liberação de CO.

#### 4.2.2 Fusão dos óxidos e separação de fases

Na sequência, a fusão do material oxidado proveniente da etapa anterior foi realizada em altas temperaturas, aproximadamente 1500 °C, e atmosfera de argônio em um forno de indução magnética (Hareaus 100). Para isto, a amostra foi misturada com 15 % em peso de carbono e então compactada (150 kN) na forma de tablete com auxílio de melaço industrial (5% em peso) (*Bio Zuckerrohrmelasse* – EM Süd) Estes tablets foram previamente secos em forno convencional a 180 °C por 2 h a fim de reduzir o teor de umidade até massa constante.

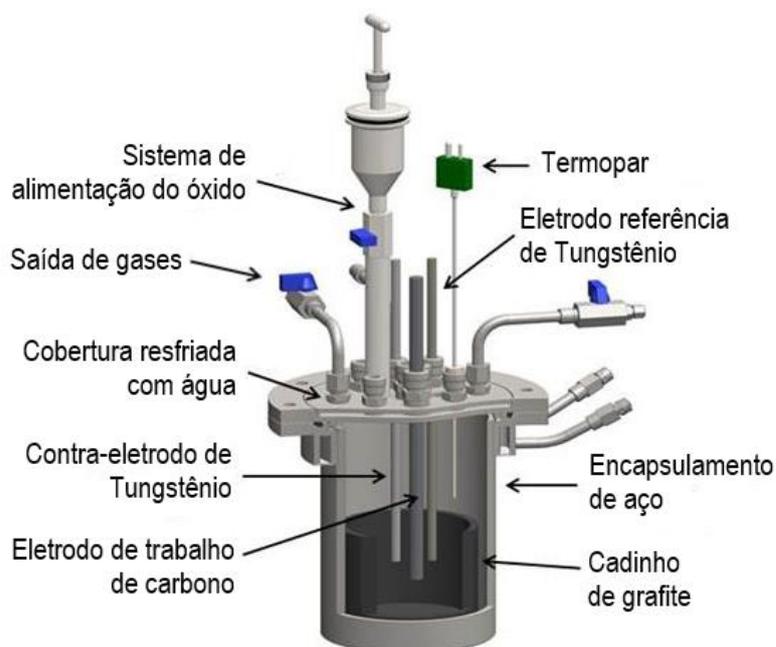
Foi utilizado como suporte para esta fusão e separação de fases um cadinho cilíndrico de grafite de dimensões 90x70 mm (AxD) e parede em torno de 4 mm de espessura, cuja acomodação no forno deu-se dentro de uma serpentina de indução magnética e camadas de isolamento térmico. Este teste foi repetido oito vezes. Antes do aquecimento, a atmosfera interna deste forno foi removida e preenchida com Argônio puro (99,999 %) três vezes, até a pressão inicial de 700 mbar. Os testes iniciaram com potência de 0,6 kW, a qual foi aumentada gradativamente de forma que a temperatura também fosse elevada. Cada experimento foi conduzido até que uma visível separação de fases líquidas (fundidas) fosse observada, o que correspondeu a uma temperatura entre 1450-1550 °C, e então o forno foi desligado. Finalmente, após o resfriamento da unidade, o cadinho de grafite com as fases solidificadas no interior foi removido, pesado e as fases óxido e metal separadas manualmente. Ambas as fases foram analisadas quanto à composição química por meio de ICP OES (Perkin Elmer).

#### 4.2.3 Eletrólise de sais fundidos

A terceira e última etapa, caracterizada pelos princípios da eletrometalurgia, chamada de eletrólise de sais fundidos foi realizada dentro de uma célula de aço

vedada posicionada no interior de um forno, cujo aquecimento foi promovido por meio de resistências elétricas, controladas por software da empresa Thermo-Star. No interior desta célula de aço foi posicionado um cadinho cilíndrico de grafite de dimensões 150x120 mm (AxD) e, dentro deste cadinho, no fundo, foi alocado um outro cadinho, menor, de molibdênio para o depósito dos ETRs reduzidos na forma metálica. O esquema da célula é apresentado na **Figura 15**.

**Figura 15** – Célula de experimentos de eletrólise de sais fundidos da rota eletroprometalúrgica



Fonte: Milicevic et al. (2018).

#### 4.2.3.1 Produção do eletrólito

O eletrólito foi produzido previamente em forno de indução magnética a vácuo por meio da mistura de fluoretos de neodímio ( $\text{NdF}_3$ ), praseodímio ( $\text{PrF}_3$ ) e lítio ( $\text{LiF}$ ) sintéticos (Treibacher, >99,9 %), na forma de pó. A composição foi estabelecida conforme a **Tabela 13** de acordo outros experimentos realizados no próprio IME e de forma a maximizar a produção de ETRs reduzidos. Após verificar a massa adequada de cada reagente citado, os fluoretos foram secos em cabine desumidificada e preenchida com argônio por 8 h e 230 °C. Em seguida, foram misturados e adicionados a um cadinho de grafite e alocados no interior do forno, cuja pressão foi fixada em 800 mbar após remoções de ar atmosférico e adição de argônio. A

temperatura de fusão destes fluoretos é teoricamente prevista em aproximadamente 777 °C por meio do diagrama de fases destes três reagentes. Desta forma, ao atingir esta temperatura e a fusão estiver visivelmente concluída, o líquido foi vazado em um molde e, posteriormente à sua solidificação, foi quebrado em pedaços pequenos, conforme a **Figura 16**, o suficiente para ser inserido no cadinho do experimento da eletrólise de sais fundidos.

**Tabela 13** – Composição (% mássica) do eletrólito utilizado no processo de eletrólito de sais fundidos

	<b>NdF<sub>3</sub></b>	<b>PrF<sub>3</sub></b>	<b>LiF</b>
<b>Eletrólito</b>	61,25	26,25	12,50

**Figura 16** – Eletrólito produzido a partir de NdF<sub>3</sub>, PrF<sub>3</sub> e LiF sintéticos para a etapa de eletrólise de sais fundidos



Fonte: Feldhaus (2018)

#### 4.2.3.2 *Obtenção de ETRs reduzidos*

O eletrólito produzido anteriormente foi aquecido e fundido a 1100 °C sob atmosfera inerte de argônio a 1800 mbar para garantir homogeneização e, então, os eletrodos de referência e de trabalho, respectivamente de tungstênio e de grafite, foram inseridos no banho eletrolítico, assim como um termopar, por meio de conexões presentes na cobertura da célula de aço.

O experimento consistiu de uma eletrodeposição, onde foram aplicadas correntes constantes por determinados períodos de tempo. A adição dos óxidos de

ETRs provenientes da etapa de fusão e separação das fases (fase escória), previamente moída em granulometria inferior a 150  $\mu\text{m}$ , foi realizada por meio de válvula de bola na quantidade de 6 % em massa em três etapas de 2 % cada no mesmo experimento, baseado no limite de solubilidade de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  neste eletrólito (Zhu et al., 2018). Ao todo foram utilizadas 118,57 g de amostra na eletrodeposição. Estas três etapas foram necessárias em decorrência do efeito de ânodo, que inibe o transporte dos íons. Assim, a aplicação de corrente e potencial foram interrompidas momentaneamente e reiniciadas em cada etapa, atingindo valores de 13 A a 30 A e 4 - 5 V (tendo por base o eletrodo de referência), respectivamente, também baseados em resultados produzidos no IME (Milicevic et al., 2018).

Durante o experimento, um rotâmetro controlou o fluxo de argônio para o interior da célula, já que a formação de outros gases, que são removidos (lavados com NaOH e água deionizada e depois encaminhados para filtros), desequilibra a pressão interna. Todavia, uma parcela dos gases foi analisada por meio de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) no equipamento Gasmeter. Para as medidas eletroquímicas, o equipamento IviumStat (Ivium Technologies) associado ao software Iviumsoft foi utilizado. O conteúdo do produto reduzido foi investigado por meio de ICP OES (Perkin Elmer) após resfriamento e separação do eletrólito resultante, assim como a massa final foi comparada com a massa teórica calculada pela Eq. 3.27. O eletrólito, após solidificado ao fim do experimento, também foi analisado qualitativamente em pontos específicos por meio de MEV-EDS (Oxford Ultim® Max 170).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Rota hidrometalúrgica

#### 5.1.1 Etapa 1 de lixiviação – planejamento fatorial 2<sup>4</sup>

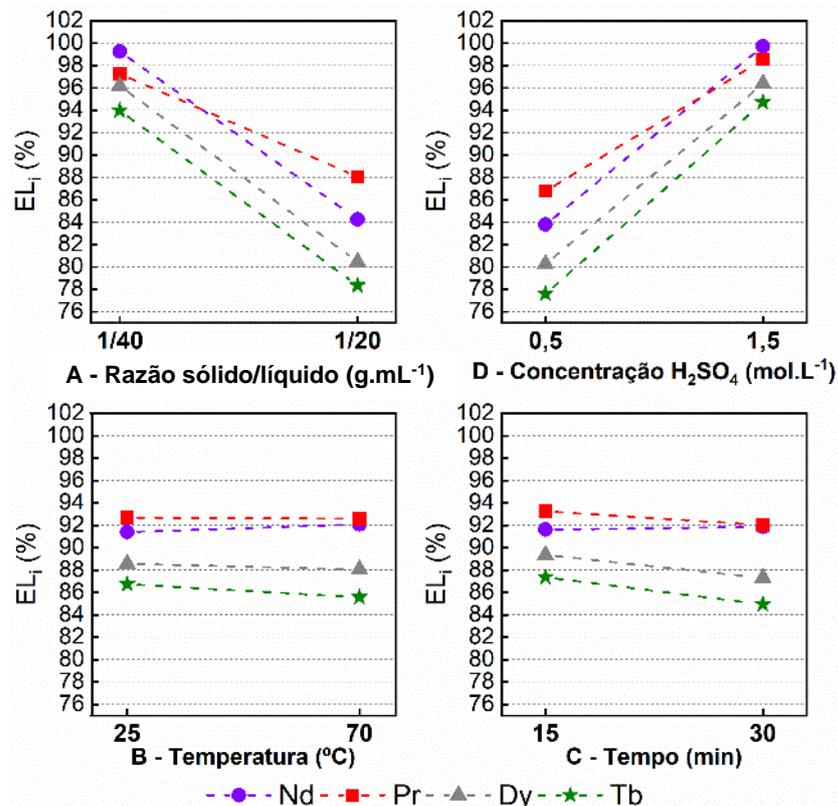
A principal forma de avaliar o resultado de um planejamento fatorial é por meio da análise estatística ANOVA, que atribui significâncias aos fatores em relação às variáveis respostas (VRs). Esta significância é determinada pelo valor de p (ou de F) e mostra o quão relevante determinado fator, ou a interação entre eles, é naquele intervalo de níveis escolhido para o processo do experimento. Os termos da tabela ANOVA, genericamente apresentados na **Tabela 8** (p. 52), foram calculados e o resultado desta etapa 1 em relação à  $EL_i$  dos ETRs é demonstrado no ANEXO II.

A interpretação dos resultados deste tipo de análise é dividida entre fatores principais, isoladamente, e interação entre fatores. Observou-se que para os quatro ETRs investigados, os fatores principais que apresentaram significância estatística em relação a  $EL_i$ , cujo valor de  $p < 0,05$ , foram apenas a razão sólido/líquido (identificação A) e a concentração de  $H_2SO_4$  (D). Contrariamente, os fatores principais temperatura (B) e tempo (C) não foram significativos para a  $EL_i$  nos intervalos de 25 °C a 70 °C e 15 minutos a 30 minutos, respectivamente. Na **Figura 17** é exibido o comportamento da  $EL_i$  para cada fator principal e ETRs separadamente, entre os dois níveis, cuja variação está diretamente relacionada a significância estatística. As diferenças entre os níveis superior e inferior para a razão sólido/líquido (~16 %) e concentração de  $H_2SO_4$  (~17 %) foram expressivas enquanto a variação entre os níveis de temperatura (~2 %) e tempo (~2 %) foram insignificantes. Adicionalmente, é possível observar que a razão sólido/líquido e concentração de  $H_2SO_4$  apresentaram comportamentos contrários em relação a  $EL_i$ . Houve diminuição na  $EL_i$  com o aumento da razão sólido/líquido entre 1/40 e 1/20 e aumento na  $EL_i$  com o aumento de 0,5 para 1,5 mol.L<sup>-1</sup>.

A cinética das reações de lixiviação de ETRs é explicada pelos modelos de encolhimento do núcleo e difusão na camada de cinza (*ash layer*), a qual fornece resistência à penetração de ácido sulfúrico, sendo, portanto, o estágio determinante na taxa de lixiviação. De acordo com a baixa energia de ativação baseada nas taxas

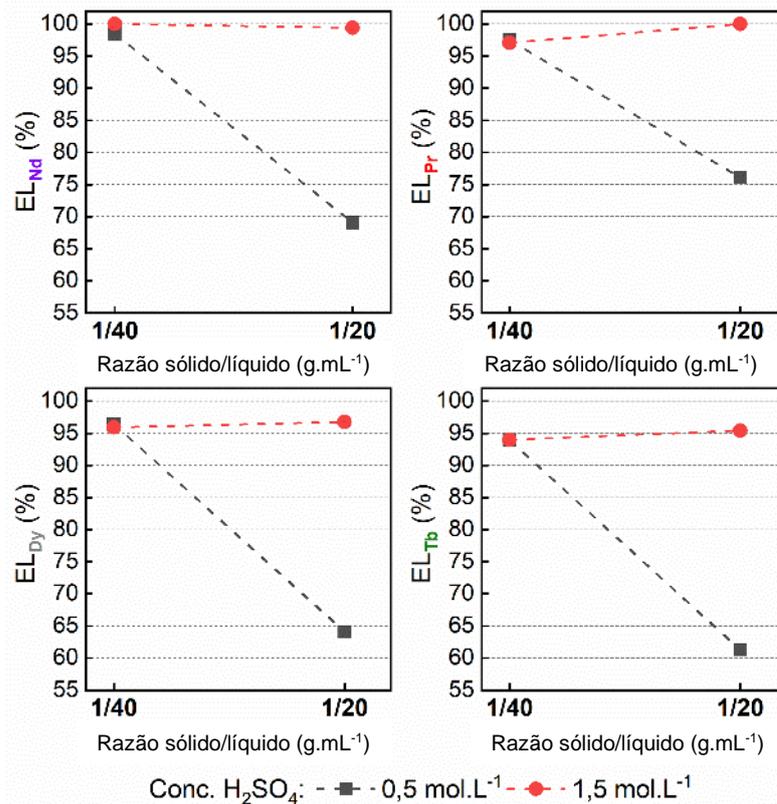
de reação para temperaturas entre 30 e 70 °C, a reação de lixiviação é indiferente para variação de temperatura (Yoon et al., 2014). Embora afirme isto, o autor conclui que 70 °C apresenta uma leve vantagem no rendimento da lixiviação. Ademais, a solubilidade de metais terras raras diminui com o aumento da temperatura, em oposição à maioria dos compostos, e a eficiência de lixiviação é mais importante do que a taxa de lixiviação na reciclagem de ímãs. Assim, prefere-se a temperatura ambiente na reciclagem (Jha et al., 2016). Também baseado na teoria que explica a cinética de reações de lixiviação de ETRs em ácido sulfúrico, foi constatado que reações de lixiviação estão praticamente completas já nos 20 minutos iniciais, sendo que após este tempo o aumento na taxa de lixiviação é irrelevante, o que descreve um estágio lento de difusão (Kim et al., 2014). De fato, é possível observar que de 15 minutos a 30 minutos, pouca variação ocorreu na  $EL_i$  para os quatro ETRs. Portanto, tanto a variação do tempo quanto da temperatura não foram significantes para a lixiviação de ETRs com  $H_2SO_4$ .

**Figura 17** – Comportamento da  $EL_i$  dos ETRs na etapa 1 considerando os fatores principais razão sólido/líquido, temperatura, tempo e concentração de  $H_2SO_4$  isoladamente



As interações entre os fatores AB, AC, AD, BC, BD, CD, ABC, ABD, ACD, BCD e ABCD permitem maior detalhamento dos fenômenos envolvidos no processo e os efeitos sobre a VR. Desta forma, de acordo com a análise estatística de significâncias, os ETRs apresentaram diferenças entre si em relação às interações entre fatores. A única interação de segunda ordem que demonstrou significância ( $p < 0,05$ ) em comum a todos os ETRs foi a AD, razão sólido/líquido e concentração de  $H_2SO_4$ , cujo comportamento é apresentado na **Figura 18**. Observou-se que nos experimentos onde a concentração de  $H_2SO_4$  foi  $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , a  $EL_i$  de todos os ETRs manteve-se acima de 95 % tanto para a baixa quanto a alta razão sólido/líquido. Porém, ao reduzir a concentração de  $H_2SO_4$  para  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  e aumentar a razão imã/ácido, a  $EL_i$  diminuiu em torno de 30 %.

**Figura 18** – Comportamento da  $EL_i$  em relação à interação entre os fatores razão sólido/líquido e concentração de  $H_2SO_4$  (AD) para os quatro ETRs na etapa 1, os quais apresentaram significância estatística

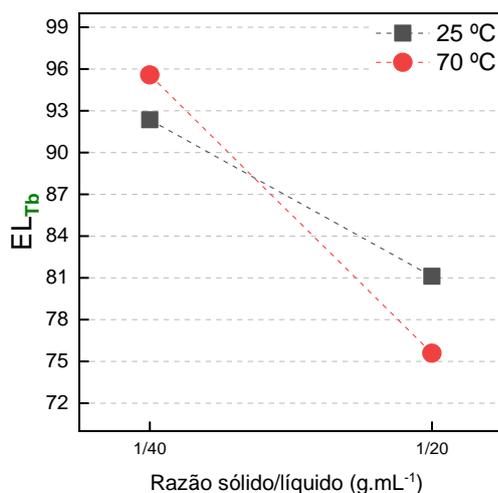


Fonte: autor

Outra interação de segunda ordem, razão sólido/líquido e temperatura (AB), apresentou significância estatística apenas em relação a  $EL_{Tb}$ . Conforme a **Figura 19**, os experimentos cuja razão sólido/líquido foi maior, 1/20, houve diminuição na  $EL_{Tb}$

para ambas as temperaturas, mas apresentou queda acentuada quando 70 °C foi utilizada. Segundo a simulação termodinâmica de Das et al. (2019), em 70 °C a solubilidade do composto  $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  é em torno de  $0,027 \text{ mol.kg}^{-1}$  e em 25 °C é aproximadamente  $0,06 \text{ mol.kg}^{-1}$ , configurando uma diferença considerável. Além disto, em 1/20 a quantidade de resíduo após as lixiviações foi 10 % maior.

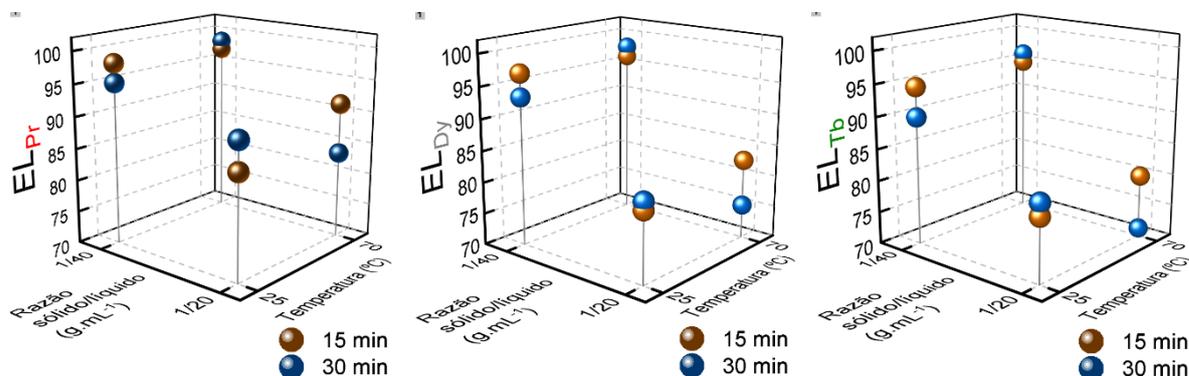
**Figura 19** – Comportamento da  $EL_i$  em relação à interação entre os fatores razão sólido/líquido e temperatura (AB) para Tb na etapa 1, o qual apresentou significância estatística



Fonte: autor

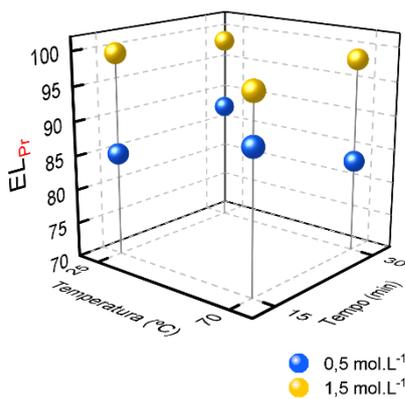
As interações de terceira ordem que apresentaram significância estatística em relação à  $EL_i$  foram ABC para Pr, Dy e Tb (**Figura 20**), e BCD apenas para Pr (**Figura 21**). Adicionalmente, a interação de quarta ordem (ABCD) apresentou significância apenas em relação à  $EL_{Pr}$  (**Figura 22**). Desta forma percebeu-se que, como os fatores razão sólido/líquido (A) e concentração de  $H_2SO_4$  (D) apresentaram efeitos significativos em relação a  $EL_i$  tanto isoladamente quanto na interação entre si, estas outras interações significativas de ordens superiores também continham um destes fatores (**ABC**, **BCD** e **ABCD**). Nestas circunstâncias, pode-se afirmar que foram de fato os fatores mais relevantes. Para Pr, Dy e Tb observou-se que a razão 1/20, independentemente da temperatura e do tempo, apresentou diminuição da  $EL_i$ . Da mesma forma, para Pr, quando a concentração do ácido é inferior, independentemente da temperatura e do tempo, a  $EL_i$  é inferior.

**Figura 20** – Comportamento da  $EL_i$  em relação à interação entre os fatores razão sólido/líquido, temperatura e tempo (ABC) para Pr, Dy e Tb, os quais apresentaram significância estatística



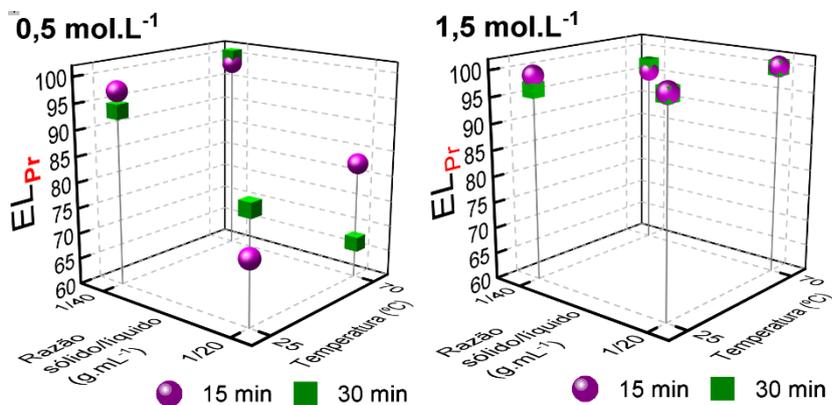
Fonte: autor

**Figura 21** - Comportamento  $EL_i$  em relação à interação entre os fatores temperatura, tempo e concentração de  $H_2SO_4$  (BCD) para Pr, a qual apresentou significância estatística



Fonte: autor

**Figura 22** – Comportamento da  $EL_i$  em relação à interação entre os quatro fatores (ABCD) para Pr, a qual apresentou significância estatística



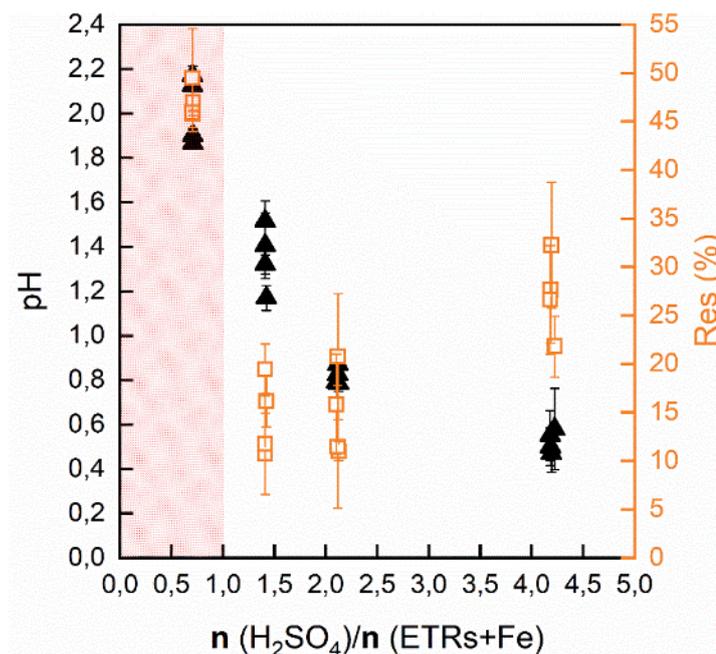
Fonte: autor

A interação de quarta ordem, que apresentou significância em relação a  $EL_{Pr}$ , é avaliada na **Figura 22**. Quando a concentração de  $H_2SO_4$  foi mantida no nível inferior,  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , a  $EL_{Pr}$  apresenta variação de até 33 % entre os níveis superior e inferior dos demais fatores, com destaque para a influência da razão sólido/líquido, cujo aumento decorre em queda na  $EL_{Pr}$ . Porém, quando a concentração de  $H_2SO_4$  foi alterada para o nível superior,  $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , a  $EL_{Pr}$  praticamente não sofreu variação, mantendo níveis acima de 95 %. Uma possível explicação para  $EL_{Pr}$  apresentar um número maior de interações significativas é a sua solubilidade elevada. Segundo Önal et al. (2015) e Todorovsky et al. (1993), Pr é mais solúvel que Nd e os demais ETRs. Este fato também é perceptível na **Figura 17**, quando os fatores foram avaliados individualmente. Todavia, deve-se considerar que neste sistema multicomponente real, Pr está presente em menor quantidade que o Nd, o que possivelmente deve interferir no equilíbrio e nas reações de dissolução.

Esta predominância dos fatores razão imã/ácido e concentração de  $H_2SO_4$  entre os mais significativos para os ETRs é melhor compreendida pela análise do pH, quantidade de material residual e razão molar estequiométrica, cujas Eq. 3.3 e Eq. 3.5 foram apresentadas no item 3.3.1.1, respectivamente para ETRs e Fe. Ou seja, considerando reações completas, 2,5 mols de  $H_2SO_4$  são necessários para dissolver 1 mol de ETRs e 1 mol de Fe. Porém, é importante ressaltar que na prática o número de mols de ETRs e de Fe na amostra inicial foi inferior a 1 mol, uma vez que a concentração de  $H_2SO_4$  e a razão sólido/líquido também foram variadas. Também o número de mols de  $H_2SO_4$  envolvidos nas reações deste sistema real variou de batelada para batelada. Por conseguinte, a razão molar entre  $H_2SO_4$  e os ETRs e Fe é expressa como abscissa do gráfico apresentado na **Figura 23**. No eixo y à esquerda estão os valores de pH ao final de cada batelada, com variação de 0,4 a 2,2. No eixo y à direita estão as quantidades de material residual não dissolvido, cuja variação foi de 5 % a 55 %. Observou-se que quando a quantidade molar de  $H_2SO_4$  foi inferior à quantidade molar de ETRs e Fe, resultando em quociente menor do que 1, o pH e a quantidade de material residual apresentam os valores mais elevados (na área hachurada em vermelho), o que indica que o  $H_2SO_4$  foi o agente limitante da reação. Esta situação compreendeu os experimentos com os fatores de combinação 1/20 e  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , independentemente de temperatura e tempo, e cujas  $EL_i$  foram as menores, abaixo de 80 %. As demais situações apresentam excesso de  $H_2SO_4$  e,

portanto, a ELi não foi prejudicada, mesmo com a presença de Fe, que potencialmente forma compostos sulfetados. Ademais, as espécies iônicas  $\text{ETR}^{3+}$  não complexadas dominam em temperatura ambiente enquanto que íons  $\text{ETR}\text{SO}_4^+$  surgem apenas em temperaturas mais elevadas ( $\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ ) (Das et al., 2019).

**Figura 23** – Comportamento do pH (eixo y-esquerdo) e da quantidade de material residual (%) (eixo y-direita) na etapa 1 em relação à razão molar entre ácido sulfúrico e ETRs presentes nas reações (n = 2)



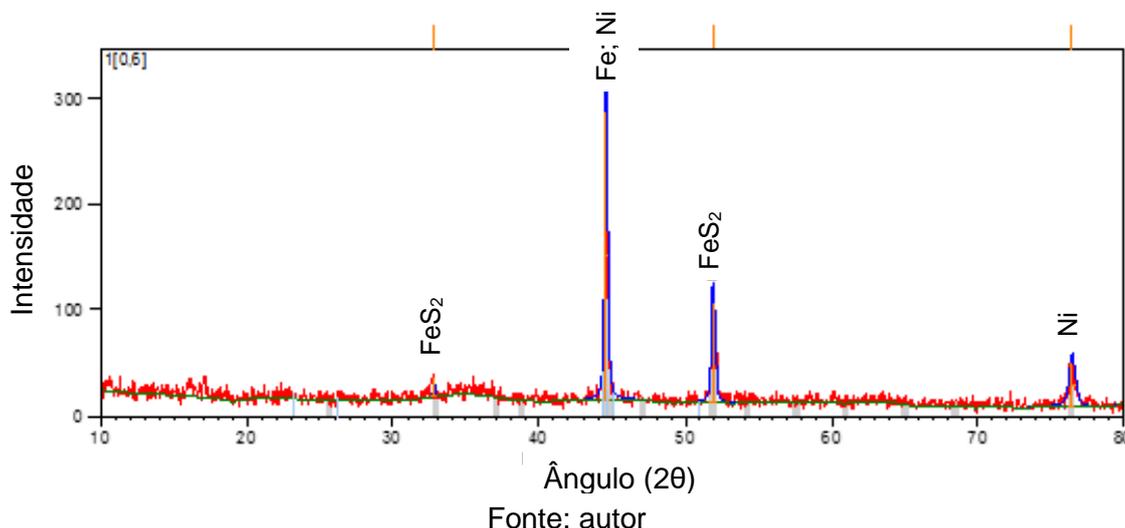
Fonte: autor

A situação cujo quociente  $n(\text{H}_2\text{SO}_4)/n(\text{ETRs}+\text{Fe})$  é superior a 4 e pH próximo de zero apresentou elevadas quantidades de material residual, o que pode estar relacionado ao fato de que ao aumentar a concentração do  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , o rendimento da lixiviação é afetado, pois a solubilidade do composto  $\text{ETR}_2(\text{SO}_4)_3$  diminui, formando precipitados no resíduo, devido ao efeito do íon comum  $\text{SO}_4^{2-}$  em solução, cuja concentração excede a concentração dos ETRs (Das et al., 2019; Liu et al., 2020a; Yoon et al., 2014). Adicionalmente, conforme uma simulação realizada no software *Hydra* e *Medusa* (Puigdomenech, 2015) mostra na **Figura 24a**, Fe tende a precipitar também na forma de óxido  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em pH ligeiramente superior a 2, o que pode ser verificado na **Figura 25a** por meio da coloração alaranjada, enquanto que as outras espécies mantêm-se na forma iônica solubilizada. Contrariamente, há relatos também da precipitação de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , que se junta ao resíduo, em concentrações baixas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$



de Fe e Ni, como é mostrado na **Figura 26**. Níquel está presente no revestimento anticorrosão dos ímãs de NdFeB.

**Figura 26** – Difratoograma de raio X do resíduo da lixiviação da etapa 1 nas condições 1/20, 25 °C, 15 min e 0,5 mol.L<sup>-1</sup>



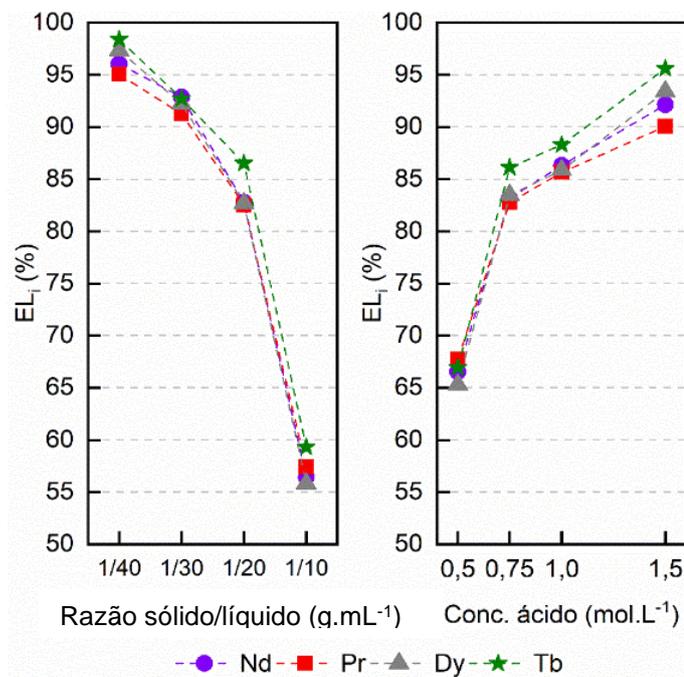
### 5.1.2 Etapa 2 de lixiviação – regressão fatorial geral

Após a etapa 1, verificou-se que temperatura de 70 °C e tempo de 30 min não demonstraram acréscimo na EL<sub>i</sub> dos ETRs, portanto tornando os valores de 25 °C e 15 min adequados para estas lixiviações e, desta forma, trazendo economia de energia e, conseqüentemente, menores custos. Os outros fatores, que demonstraram significância estatística em relação a EL<sub>i</sub>, também estão sujeitos a custos, uma vez que concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> deve ser a menor possível e a razão sólido/líquido a maior possível (mais material por volume em cada batelada). Com base nesta premissa, a maximização da EL<sub>i</sub> na etapa 1 foi atingida nas combinações 1/40 e 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, 1/40 e 1,5 mol.L<sup>-1</sup> e 1/20 e 1,5mol.L<sup>-1</sup>. Desta forma, nesta etapa 2, buscando a otimização, houve a adição de mais dois níveis para a concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e razão sólido/líquido.

Novamente, por meio da análise estatística ANOVA, a avaliação das significâncias dos fatores principais e da interação em relação a VR EL<sub>i</sub> foi realizada. Os termos da tabela ANOVA, genericamente apresentados na **Tabela 8** (p. 52), foram calculados e os resultados desta etapa 2 em relação à EL<sub>i</sub> dos ETRs estão demonstrados no ANEXO III.

A interpretação dos resultados inicia-se pelos fatores principais isoladamente. Observou-se que, para os quatro ETRs investigados, ambos os fatores principais apresentaram significância estatística em relação a  $EL_i$ , cujo valor de  $p < 0,05$ , assim como na etapa 1. O comportamento da  $EL_i$  quanto à variação destes fatores é apresentado na **Figura 27**. Da mesma forma que na etapa 1, é possível observar que a razão sólido/líquido e a concentração de  $H_2SO_4$  apresentaram comportamentos contrários em relação a  $EL_i$ . Houve diminuição na  $EL_i$  com o aumento da razão sólido/líquido entre 1/40 e 1/10 e aumento na  $EL_i$  com o aumento de 0,5 para 1,5 mol.L<sup>-1</sup>. O comportamento da razão sólido/líquido é bastante similar nesta etapa à etapa 1, onde em 1/40 a  $EL_i$  também era próxima a 100 % e em 1/20 em torno de 82 %. Entretanto, uma queda acentuada na  $EL_i$  é observada em 1/10 para os quatro ETRs, independente da concentração de  $H_2SO_4$ . Quando se observa o aumento da  $EL_i$  em relação ao aumento da concentração de  $H_2SO_4$  percebe-se que mais acentuadamente ocorre de 0,5 a 0,75 mol.L<sup>-1</sup>. De 0,75 a 1,5 mol.L<sup>-1</sup> o aumento é acerca de 10 % para todos os ETRs.

**Figura 27** – Comportamento da  $EL_i$  para os quatro ETRs na etapa 2 considerando os fatores principais razão sólido/líquido e concentração de  $H_2SO_4$  isoladamente

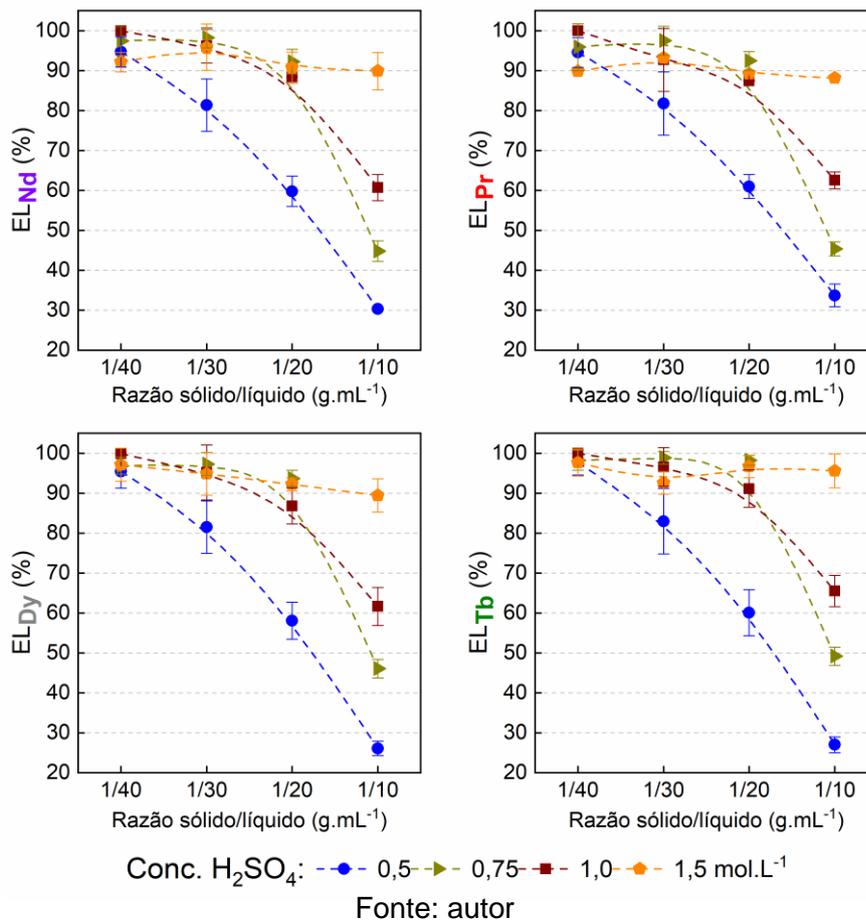


Fonte: autor

Similarmente, como era esperado, a interação entre os fatores AD mostrou por

meio da análise estatística que é significativa para os quatro ETRs ( $p < 0,05$ ), cujo comportamento é apresentado na **Figura 28**. Ao aumentar a razão sólido/líquido de 1/40 até 1/10 é observado que cada concentração de  $H_2SO_4$  se comporta de forma distinta.

**Figura 28** – Comportamento da  $EL_i$  de cada ETR em relação à interação entre os fatores razão sólido/líquido e concentração de  $H_2SO_4$  (AD) na etapa 2, os quais apresentaram significância estatística

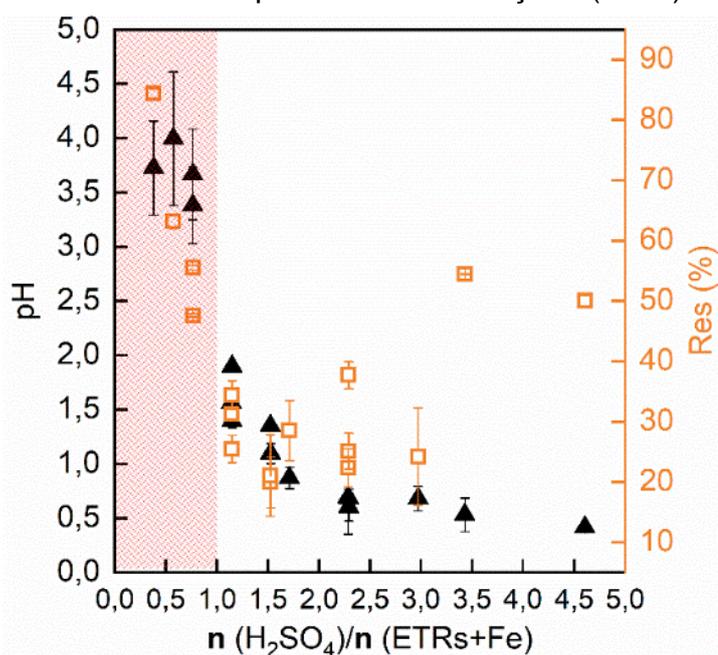


Especificamente, a concentração de  $H_2SO_4$  de  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , assim como na etapa 1, só apresenta  $EL_i$  elevada em 1/40. Quando esta razão sólido/líquido é aumentada em apenas um nível, para 1/30, houve queda na  $EL_i$ , de 95 % para em torno de 80 % para os quatro ETRs. Quedas na  $EL_i$  ainda mais acentuadas foram observadas para 1/20 e 1/10. Entretanto, quando a concentração de  $H_2SO_4$  é aumentada para  $0,75 \text{ mol.L}^{-1}$ , a  $EL_i$  mantém-se elevada em aproximadamente 90 % de 1/40 até 1/20 para todos os ETRs, apresentando queda apenas em 1/10. Com comportamento bastante similar à concentração de  $H_2SO_4$  em  $0,75 \text{ mol.L}^{-1}$  está a concentração de  $H_2SO_4$  de  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ . Todavia  $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$  apresenta elevada  $EL_i$  para todas as razões de sólido/líquido,

mas com uma pequena queda nas razões sólido/líquido 1/20 e 1/10. Desta forma, e analisando em conjunto com a etapa 1, pode-se afirmar que a combinação de fatores ótima é 1/20 e 0,75 mol.L<sup>-1</sup>, o que fornece uma razão sólido/líquido razoavelmente elevada e uma concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> relativamente diluído.

Na etapa 2, o pH e a quantidade de material residual também foram avaliados em relação à razão molar de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e ETRs + Fe utilizadas nos experimentos em batelada, conforme a **Figura 29**. Assim como na etapa 1, quando o quociente é inferior a 1, o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é o agente limitante da reação de dissolução dos ETRs e Fe e isso demonstra um elevado pH e altos teores percentuais de resíduo após a lixiviação. As combinações de fatores em que esta situação aconteceu foram 1/10 e 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, 1/10 e 0,75 mol.L<sup>-1</sup>, 1/10 e 1,0 mol.L<sup>-1</sup> e 1/20 e 0,5 mol.L<sup>-1</sup> (como já havia sido observada na etapa 1). Também foram observados quantidades de material residual elevados quando o quociente foi de 3,4 e 4,6, cujas combinações de fatores foram 1/30 e 1,5 mol.L<sup>-1</sup> e 1/40 e 1,5 mol.L<sup>-1</sup>, respectivamente, novamente evidenciando que a concentração elevada de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tem efeito na precipitação de compostos como óxidos ferrosos, que de fato foi comprovada também com coloração alaranjada da solução final, similar à etapa 1.

**Figura 29** – Comportamento do pH (eixo y-esquerdo) e da quantidade de material residual (%) (eixo y-direita) na etapa 2 em relação à razão molar entre ácido sulfúrico e ETRs presentes nas reações (n = 2)



Fonte: autor

### 5.1.3 Precipitação

A partir das soluções aquosas produzidas nas bateladas das etapas de lixiviação 1 e 2, foram realizadas as precipitações dos ETRs com ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) sólido, o qual é reconhecido como o mais eficiente agente precipitante, não apenas em função da favorável afinidade com ETRs em geral (Han, 2020), mas também pois forma oxalatos de ETRs cujo produto de solubilidade é relativamente baixo (Zhang et al., 2020). Para isto, as quantidades de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  adicionadas foram baseadas na estequiometria da reação mostrada na Eq. 3.11. Desta forma, para que a reação de formação de oxalatos de ETRs seja completa, cada 1 mol de ETRs necessita de 1,5 mols de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Baseado na concentração dos ETRs na solução lixiviada inicial, foi calculada a molaridade de cada ETR presente e, proporcionalmente, a massa de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  necessária. Sendo assim, 0 % de excesso ou 1,5:1 (a exata quantidade estequiométrica), 40 %, 80 %, 120 %, 160 % e 200 % de excesso (4,5:1) de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  foram adicionados às bateladas. De acordo com Chi e Xu (1999), três mecanismos de consumo de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  na precipitação de ETRs ocorrem:

- condição estequiométrica – em função da concentração de ETRs em solução antes e depois da precipitação;
- quantidade em excesso para completar a precipitação – em função das constantes de equilíbrio das reações parciais de decomposição do ácido oxálico e do produto de solubilidade do produto oxalato de ETRs; e
- complexação e co-precipitação de outras espécies metálicas – também em função de concentrações e produtos de solubilidade dos metais considerados impurezas.

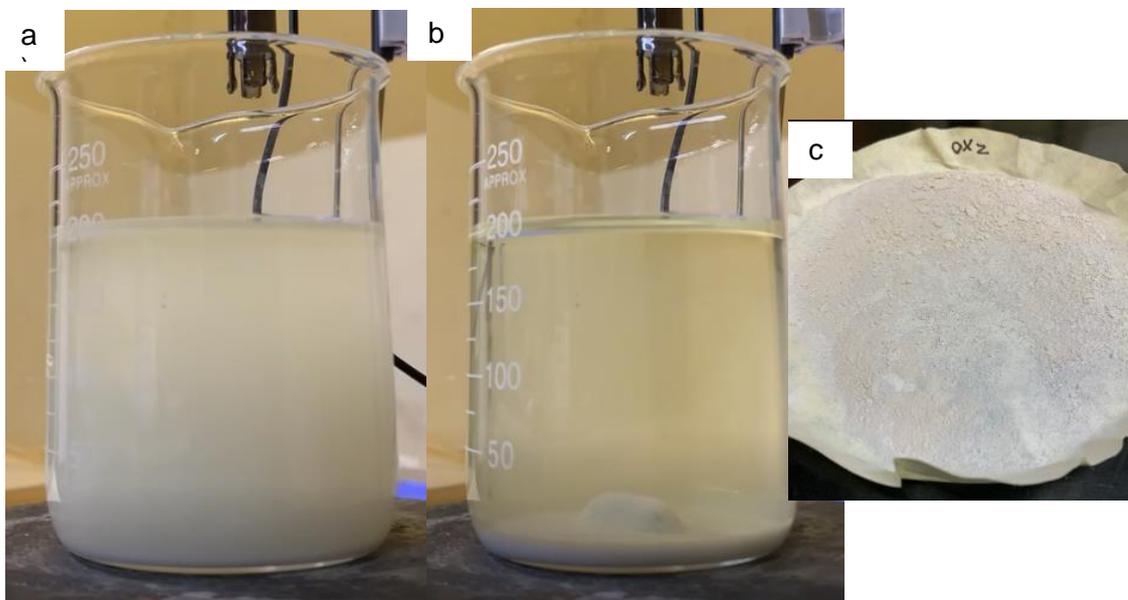
Baseados em lixiviados a partir de minérios contendo ETRs, Chi e Xu (1999) mostraram que eficiências de precipitação com  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  acima de 90 % somente foram obtidas com 40 % de excesso do ácido e em condições ótimas operacionais (ETRs em concentrações máximas possíveis na solução lixiviada inicial e pH acima de 2). Industrialmente, a dosagem de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  é utilizada em excesso, acima da razão molar de 1,5:1, para assegurar altas taxas de precipitação dos ETRs (Wu et al., 2019).

### 5.1.3.1 Ácido oxálico contínuo

Neste primeiro método, optou-se por avaliar o comportamento da  $EP_i$  dos ETRs em adições cumulativas de  $H_2C_2O_4$  ao longo do tempo, baseado nos resultados apresentados por Chi e Xu (1999): iniciar com a quantidade estequiométrica e aumentar de 40 % em 40 % de excesso até observar a máxima  $EP_i$  no decorrer do tempo. Sob estas circunstâncias, notou-se nos experimentos que inicialmente o  $H_2C_2O_4$  dissolvia-se na solução até que a adição atingisse 80 % de excesso (2,7:1), e só então era observada alguma mudança no aspecto físico da solução, bem como uma mudança leve de coloração, adquirindo tonalidade amarelada. Após o término do experimento, a solução mantinha uma turbidez elevada (**Figura 30a**), mas ao cessar a agitação, as partículas depositavam-se no fundo do béquer (**Figura 30b**). Em seguida, foi feita a filtração por meio de bomba à vácuo e papel filtro qualitativo, secagem e armazenamento do precipitado, como mostra a **Figura 30c**. Este precipitado somou  $2,92 \pm 0,05$  g ( $n = 3$ ), o que corresponde a 1,95 % acima do valor estequiométrico teórico de formação do composto  $ETR_2(C_2O_4)_3$  (Eq. 3.11) em relação à concentração inicial de ETRs, sugerindo alguma co-precipitação de elementos presentes na solução ou  $H_2C_2O_4$  não reagente.

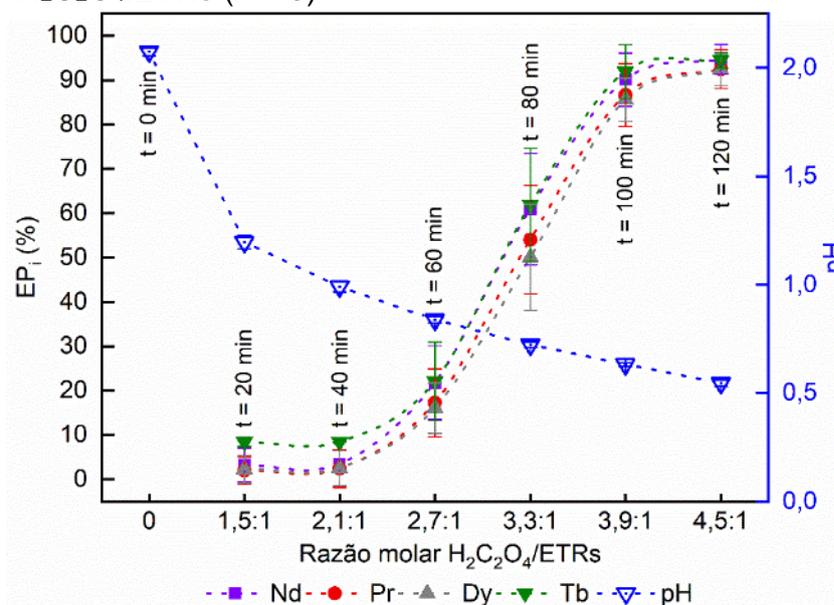
Por meio da **Figura 31** observa-se que um aumento significativo de aproximadamente 35-40 % na  $EP_i$  dos ETRs foi verificado entre 2,7:1 (80 % de excesso) e 3,3:1 (120 % de excesso) de razão molar  $H_2C_2O_4$ :ETRs adicionado, no mesmo instante que foi observada uma turbidez considerável em relação à solução inicial, citada anteriormente. Outro aumento significativo de aproximadamente 30 % na  $EP_i$  foi observado com adicionais 40 % de excesso de  $H_2C_2O_4$ , atingindo 90 % de ETRs precipitados, o qual se manteve constante com a última adição de 40 % de excesso de  $H_2C_2O_4$ . Contrariamente, o pH, que iniciou em aproximadamente 2 (**Figura 31** – eixo y-direita), decaiu ao longo do tempo e das adições de  $H_2C_2O_4$ , finalizando próximo a 0,5 em 120 min. O pH decresce em função da produção do íon  $H^+$  enquanto ocorre a formação do composto precipitado, oxalato de ETRs.

**Figura 30** – Situações experimentais no método de precipitação com ácido oxálico contínuo: a) imediatamente após 120 min e 200 % de excesso adicionado; b) precipitado depositado no fundo do béquer após cessar agitação no fim do experimento; e c) precipitado formado após filtrado e seco em estufa



Fonte: autor

**Figura 31** – Comportamento da  $EP_i$  (eixo y-esquerdo) dos ETRs e do pH (eixo y-direito) para a etapa “ácido oxálico contínuo” entre 0 e 120 min com adições de 1,5:1 (0 %) até 4,5:1 (200 % de excesso) de razão molar  $H_2C_2O_4$ :ETRs ( $n = 3$ )



Fonte: autor

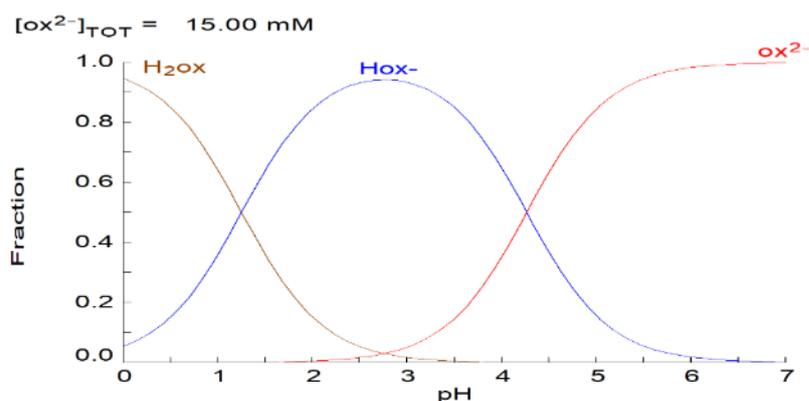
Uma possível explicação para este fenômeno está no fato do ácido oxálico ser

di-básico e fraco, onde a ionização secundária ocorre em solução aquosa, conforme as equações a seguir.



O comportamento destas espécies ionizadas é expresso no diagrama de especiação em função do pH, independentemente da concentração do ácido oxálico, mas em função das constantes de equilíbrio, conforme a **Figura 32**. Desta forma, em pH próximo de zero, a espécie predominante é  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , enquanto que em pH 3 e 7 são as espécies  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  e  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  que predominam, respectivamente. O oxalato de ETRs é formado pela reação entre o cátion  $\text{ETR}^{3+}$  e o ânion  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  (Eq. 3.11), mas a solução lixiviada, inicial do processo contendo os ETRs, possui pH próximo a 2. Sendo assim, a quantidade de ácido oxálico adicionada não interage completamente com ETRs, pois a quantidade da espécie  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  não é suficiente, resultando em menos oxalatos de ETRs. Esta situação é ainda piorada em função da diminuição do pH dos experimentos pela liberação de íons  $\text{H}^+$ .

**Figura 32** – Diagrama de especiação do ácido oxálico em solução aquosa em função do pH



Fonte: Hydra & Medusa

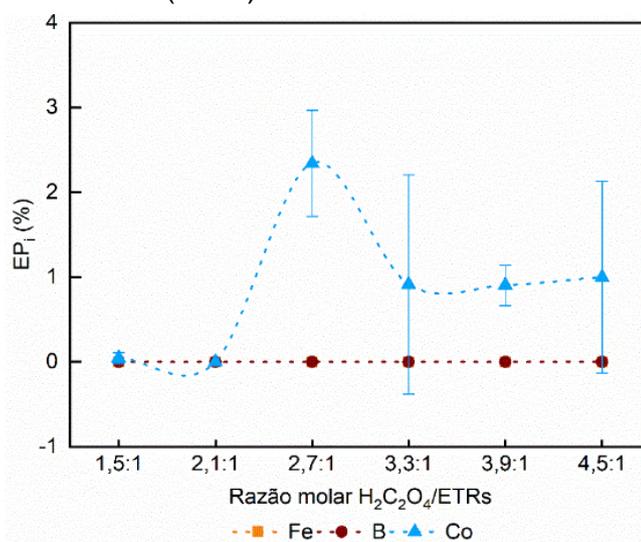
Este combinado de situações não favorece a  $\text{EP}_i$ , uma vez que em pH abaixo de 2 os três mecanismos citados anteriormente (Chi e Xu, 1999) convergem para uma baixa  $\text{EP}_i$ . Contrariamente, quando maiores quantidades de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  são adicionados, como ocorreu nestes experimentos de forma cumulativa, esta quantidade de ânions divalentes aumenta e, conseqüentemente, mais ETRs precipitam (Tian et al., 2019; Wu et al., 2019), porém em altas dosagens de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  uma saturação é atingida, o

que ocasiona decréscimo na pureza, uma vez que há uma aceleração na precipitação durante a qual as impurezas são inaptas a difundir-se e adsorvem às partículas precipitadas de oxalatos de ETRs (Tian et al., 2019).

Ademais, foi verificado por Wu et al. (2019) que a quantidade de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  que não reage e fica em solução após a precipitação dos oxalatos de ETRs aumenta à medida que a razão molar entre dois dos reagentes cresce, ou seja, com 200 % de excesso, provavelmente “sobrou”  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Entretanto, estas constatações foram verificadas em lixiviados provenientes de minérios, com diferentes agentes lixiviantes (HCl), o que difere da solução aquosa inicial neste estudo.

Os demais elementos químicos, considerados impurezas como Fe e B, não foram precipitados, e apenas em torno de 1 % de Co foi verificado no precipitado, conforme **Figura 33**. Zhang et al. (2020) avaliaram por meio das constantes de equilíbrio e simulações o efeito de íons metálicos considerados contaminantes na precipitação dos ETRs com ácido oxálico. Foi constatado que íons divalentes, como  $\text{Fe}^{2+}$ , demonstram menor impacto na precipitação de Nd. Por este motivo não foram verificadas alterações na concentração do Fe durante as precipitações dos ETRs, uma vez que as lixiviações com ácido sulfúrico tendem a formar mais de 98 % dos íons de Fe na forma divalentes (Önal et al., 2017a). O estudo de Makarova et al. (2020) concluiu que a cada unidade de aumento de concentração de  $\text{Fe}^{3+}$ , a quantidade de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  necessária aumenta 1,6 unidades.

**Figura 33** – Comportamento da  $\text{EP}_i$  de ferro, boro e cobalto na etapa “ácido oxálico contínuo” entre 0 e 120 min com adições de 0 % até 200 % de excesso de ácido oxálico (n = 3)

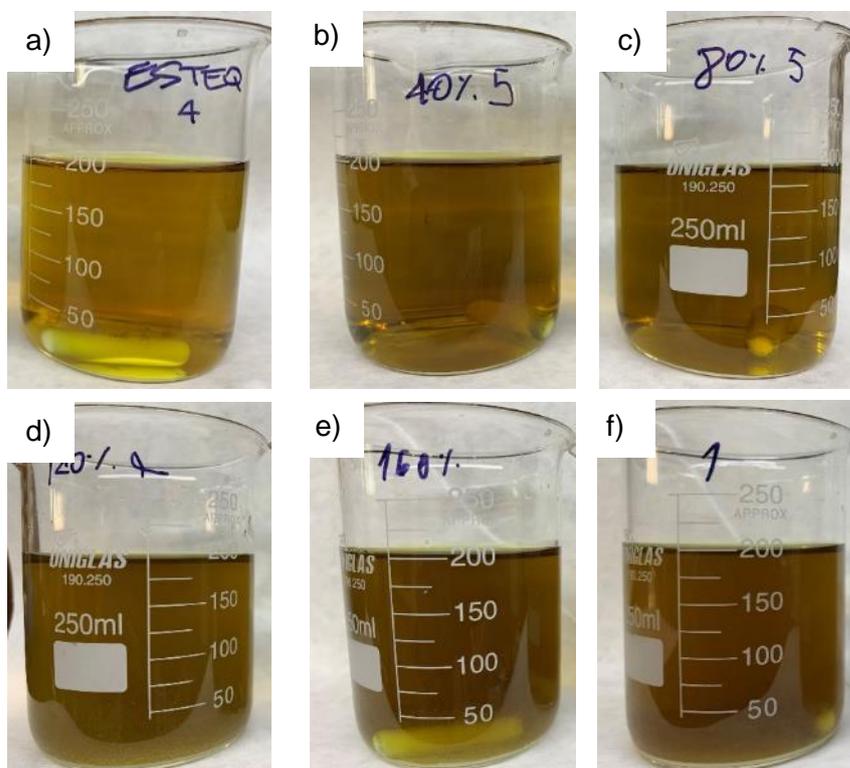


Fonte: autor

### 5.1.3.2 Ácido oxálico fixo

Uma das limitações do método anterior é o curto intervalo de tempo utilizado entre uma adição e outra de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  em excesso e a saturação deste agente precipitante. Além disto, não foi possível observar a ação de quantidades únicas de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Sendo assim, foram realizados experimentos com uma única adição de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  em excesso, no tempo = 0 min, mas com análise da  $\text{EP}_i$  em intervalos de 20 min, até um total de 120 min, uma vez que o método anterior resultou em estagnação da  $\text{EP}_i$  no intervalo de tempo anterior a este. Na **Figura 34a-f** são exibidos seis experimentos ao término de 120 min, demonstrando a evolução da mudança de coloração e os oxalatos de ETRs precipitados no fundo do béquer, que é possível observar a partir do experimento realizado com razão molar  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ :ETRs 3,3:1 (120 % de excesso).

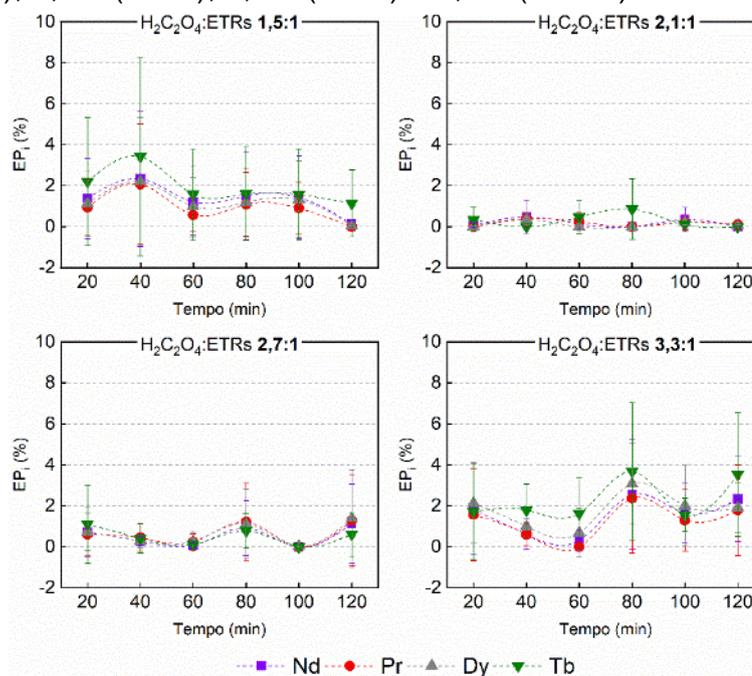
**Figura 34** – Aspecto físico da solução contendo oxalatos de ETRs após 120 min de experimento com ácido oxálico fixo: a) 0 % excesso; b) 40 % excesso; c) 80 % excesso; d) 120 % excesso; e) 160 % excesso; e f) 200 % excesso.



Fonte: autor

Foi observado que de 0 % (1,5:1) a 120 % (3,3:1) de excesso de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , conforme a **Figura 35**, os ETRs precipitaram apenas  $4 \pm 2$  %, indicando que estas condições não são suficientes para a formação de ETRs na forma de oxalatos, uma vez que o pH de todos os experimentos iniciou próximo de 2 e diminuiu bruscamente nos primeiros 20 min de reação, até atingir entre 0,8 e 0,6 ao final de 120 min, conforme apresentado na **Figura 36**, demonstrando a falta da espécie  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  de acordo com o diagrama da **Figura 32** e HAN (2020), que reiterou a perda de efetividade dos oxalatos em  $\text{pH} = 1$ . Contrariamente, Van Loy et al. (2020) realizou precipitações com  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  em dois valores de pH, 4,3 e 1,9, e diferentes razões molares  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ :ETRs, de 1,0 a 2,5, e não observou variação na  $\text{EP}_i$  em relação aos valores de pH, apenas um acréscimo quando aumentou de 1,0 para 1,5 a razão molar. Estes resultados contradizem Chi e Xu (1999), quando afirmaram que é necessário pelo menos 40 % de excesso de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  para atingir precipitações acima de 90 % dos ETRs, porém, é importante ressaltar que as soluções foram lixiviadas de formas diferentes por estes autores.

**Figura 35** – Comportamento da  $\text{EP}_i$  dos ETRs em relação ao tempo (min) e ao excesso de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  adicionado (%) ao final de 120 min (n = 3): 1,5:1 (0 %), 2,1:1 (40 %), 2,7:1 (80 %) e 3,3:1 (120 %)

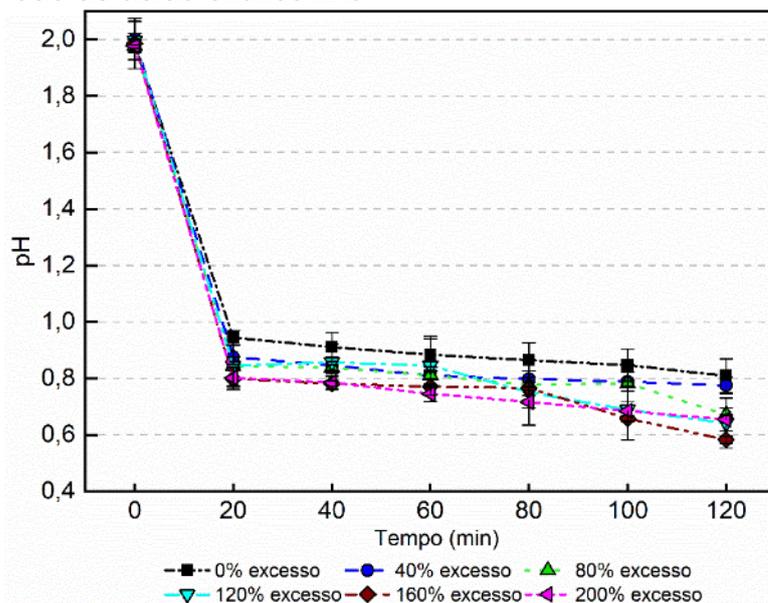


Fonte: autor

Adicionalmente, observou-se uma fluatibilidade na  $\text{EP}_i$  em relação ao tempo.

Kumari et al. (2018) obtiveram elevada  $EP_i$  na razão estequiométrica entre  $H_2C_2O_4$  e ETRs 1,5:1 e em  $pH = 2$ , porém utilizaram HCl na etapa de dissolução do ímã de NdFeB. Da mesma forma, Venkatesan et al. (2018) precipitaram 99 % dos ETRs em solução lixiviada com HCl com pouco menos de 40 % de excesso (2:1) de  $H_2C_2O_4$ , enquanto o Co co-precipitou apenas 0,5 %.

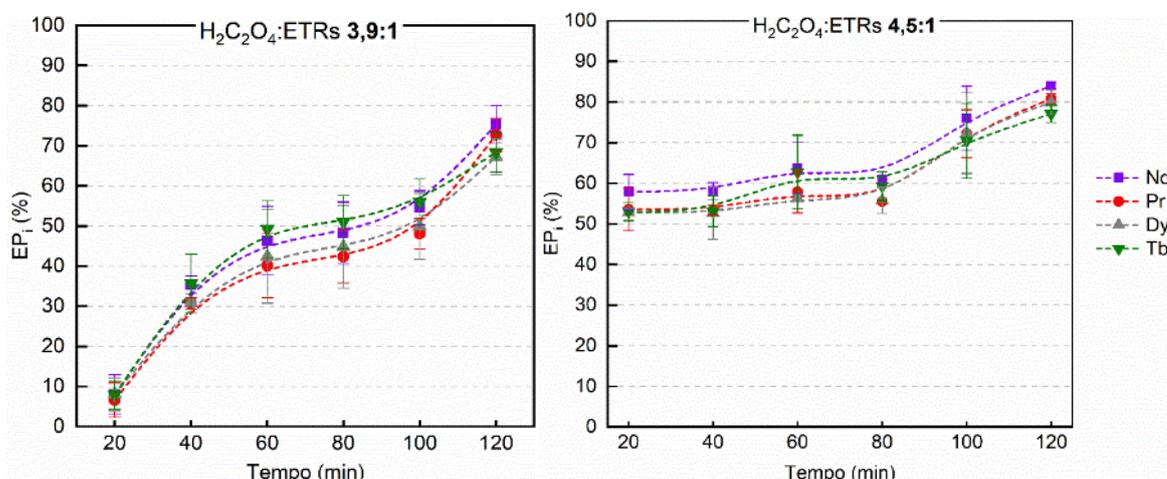
**Figura 36** – Comportamento do pH ao longo do tempo para os experimentos do método de ácido oxálico fixo



Fonte: autor

De forma diferente, os experimentos realizados com 160 % (3,9:1) e 200 % (4,5:1) de excesso de  $H_2C_2O_4$  demonstraram considerável aumento na  $EP_i$  dos ETRs. Segundo a **Figura 37**, a média de precipitação após 120 min com razão molar 4,5:1 (200 % de excesso) atingiu entre 75-85 % para os ETRs. Ao considerar 160 % de excesso, uma curva ascendente a partir de 20 min foi verificada até 120 min, atingindo  $EP_i$  entre 65-75 % para os ETRs. Com apenas uma adição de  $H_2C_2O_4$  na razão molar ETRs: $H_2C_2O_4$  1:1,8 (20 % de excesso), Chi e Xu (1999) demonstraram  $EP_i$  acima de 90 % nos primeiros 15 min de reação e atingiram a estabilidade a partir de 40 min. Entretanto, esta baixa  $EP_i$  dos ETRs apresentada neste estudo em relação aos já citados autores provavelmente está diretamente relacionada às altas concentrações de Fe em solução, que inibem o processo de precipitação de oxalatos de ETRs, uma vez que a partir de 90 % de precipitação de Nd, e conseqüente diminuição de concentração, foi observada co-precipitação de Fe (Lyman e Palmer, 1993; Tunsu, 2018).

**Figura 37** – Comportamento da  $EP_i$  dos ETRs em relação ao tempo (min) e ao excesso de  $H_2C_2O_4$  adicionado (%) ao final de 120 min (n = 3): 3,9:1 (160 %) e 4,5:1 (200 %)



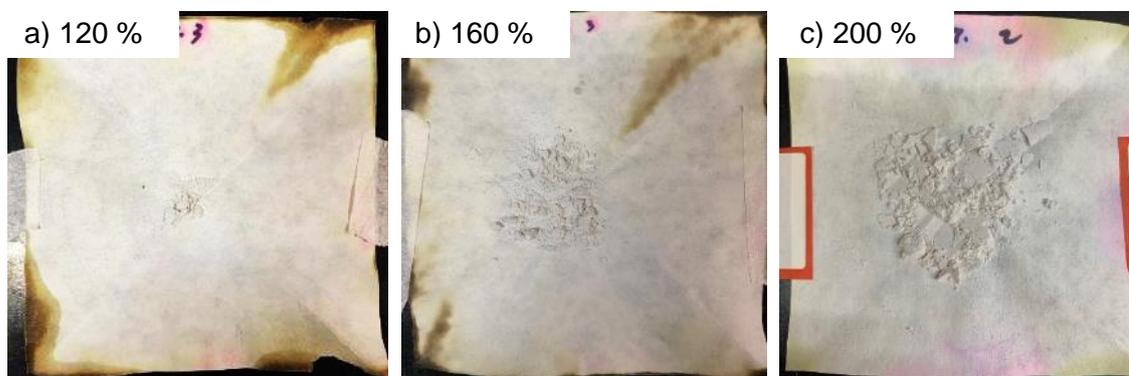
Fonte: autor

Na **Tabela 14** é demonstrada a tendência de crescimento na quantidade de material precipitado em função dos excessos de  $H_2C_2O_4$  adicionados ao fim de 120 min. Foi observado que quantidades insignificativas precipitaram até 3,3:1 (120 % de excesso), como a  $EP_i$  já demonstrou, diferentemente dos 1,735 g e 2,160 g que resultaram das adições de 3,9:1 (160 %) e 4,5:1 (200 %). Na **Figura 38a-c** são exibidos estes precipitados após a secagem.

**Tabela 14** – Quantidade de oxalato de ETRs precipitado, em g, de acordo com a quantidade de excesso de  $H_2C_2O_4$  adicionado

Razão molar $H_2C_2O_4$ :ETR	Média precipitada (g)
1,5:1	0,202 ± 0,161
2,1:1	0,149 ± 0,082
2,7:1	0,186 ± 0,076
3,3:1	0,301 ± 0,210
3,9:1	1,735 ± 0,290
4,5:1	2,160 ± 0,481

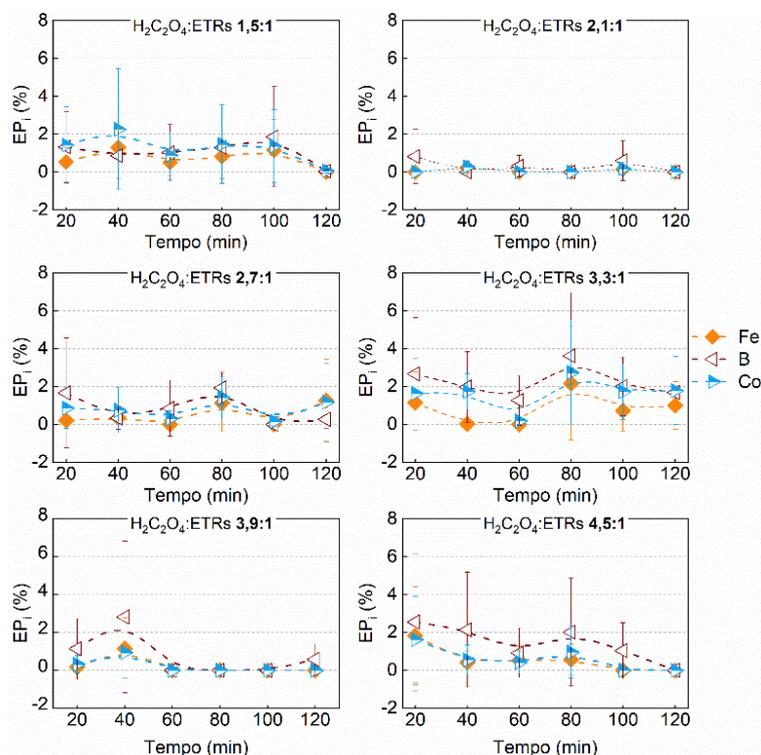
**Figura 38** – Quantidade de oxalato de ETRs precipitado de acordo com a quantidade de excesso de  $H_2C_2O_4$  adicionado: 120 % (3,3:1), 160 % (3,9:1) e 200 % (4,5:1)



Fonte: autor

Foram avaliadas também eventuais co-precipitações de impurezas, tais como os elementos B, Co e Fe, que fazem parte da liga de NdFeB original e foram dissolvidos nas etapas 1 e 2 de lixiviação. Observou-se que nenhum dos três metais apresentou precipitação superior a  $4 \pm 2$  % conforme a **Figura 39**, o que configura um resultado satisfatório, elevando o grau de pureza do oxalato de ETRs. Todavia, Van Loy et al. (2020) afirma que a adição de excesso de  $H_2C_2O_4$  origina a co-precipitação de Fe(II), visualmente determinado por uma coloração amarelada no precipitado. Adicionalmente, Liu et al. (2020b) afirmam que a presença de Fe(II) tem um impacto negativo na pureza dos produtos de ETRs e que íons férricos ( $Fe^{3+}$ ) resultam em aumento substancial no consumo de  $H_2C_2O_4$ , devido à complexação forte do ânion oxalato com o cátion férrico. Estes mesmos autores também avaliaram a razão molar  $H_2C_2O_4$ :ETRs e concluíram como ideal 3:1 (em torno de 105 % de excesso), atingindo 99 % de EP<sub>i</sub> dos ETRs em pH = 0,79, porém em temperatura de 50 °C. Sendo assim, o comportamento da eficiência de precipitação dos ETRs diante da remoção prévia de Fe foi avaliado no próximo subcapítulo.

**Figura 39** – Comportamento da  $EP_i$  dos metais B, Co e Fe entre 20 e 120 min e de acordo com a quantidade de excesso de  $H_2C_2O_4$



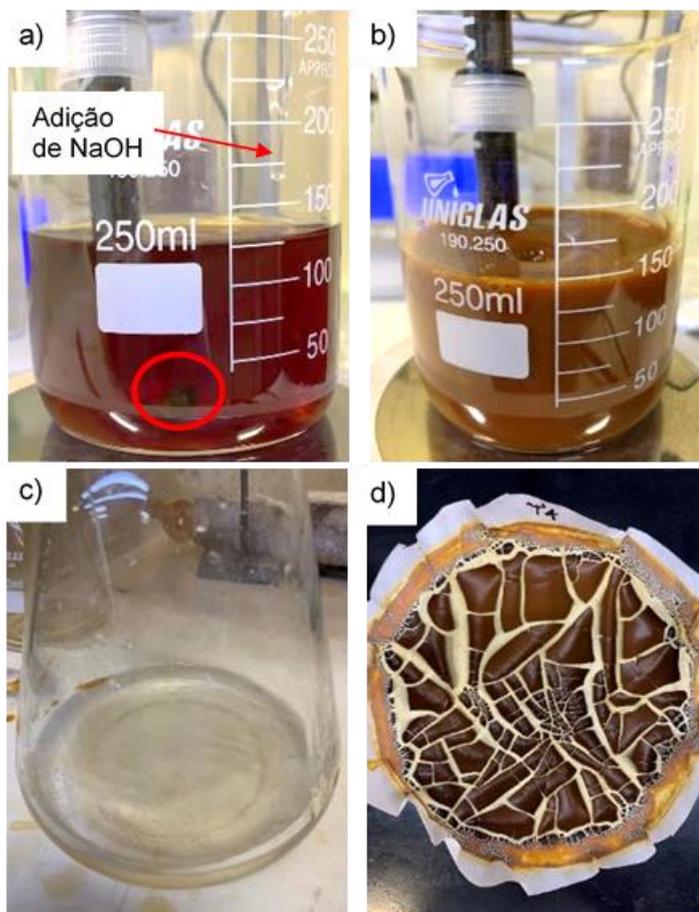
Fonte: autor

### 5.1.3.3 Remoção preliminar de Fe

A fim de remover o Fe da solução lixiviada e maximizar a pureza do oxalato de ETRs, conforme relatado no item anterior, hidróxido de sódio 4M (NaOH) foi adicionado em quantidades de 1 a 5 mL em intervalos de até 10 min, baseados nas características visuais da solução de acordo com as reações químicas. Inicialmente, com a adição dos primeiros mL, foi possível observar a formação de pequenas “gotas” de coloração escura, mas que rapidamente eram dissolvidas na solução em razão da agitação constante, conforme destaque na **Figura 40a**. Nesta situação o pH também se manteve estável em 1,5. Após uma certa quantidade de NaOH, em torno de 15 mL, a solução assumiu uma coloração marrom clara, na qual o pH atingiu valores entre 4 e 4,5, e a viscosidade foi também alterada, adquirindo caráter pastoso, de acordo com a **Figura 40b**. Neste momento a adição de NaOH foi interrompida e a precipitação foi encerrada. Em sequência este líquido pastoso foi filtrado (**Figura 40c**) por meio de bomba de hidrovácuo e papel filtro qualitativo e uma alíquota analisada quantitativamente em ICP OES. O precipitado foi seco, pesado e armazenado (**Figura**

40d).

**Figura 40** – Sequência experimental da remoção de Fe a partir de solução lixiviada: a) adição de NaOH e formação de “gotas”; b) solução com aspecto de lodo em pH ~ 4 – fim da adição de NaOH; c) solução filtrada; e d) precipitado majoritariamente composto de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$

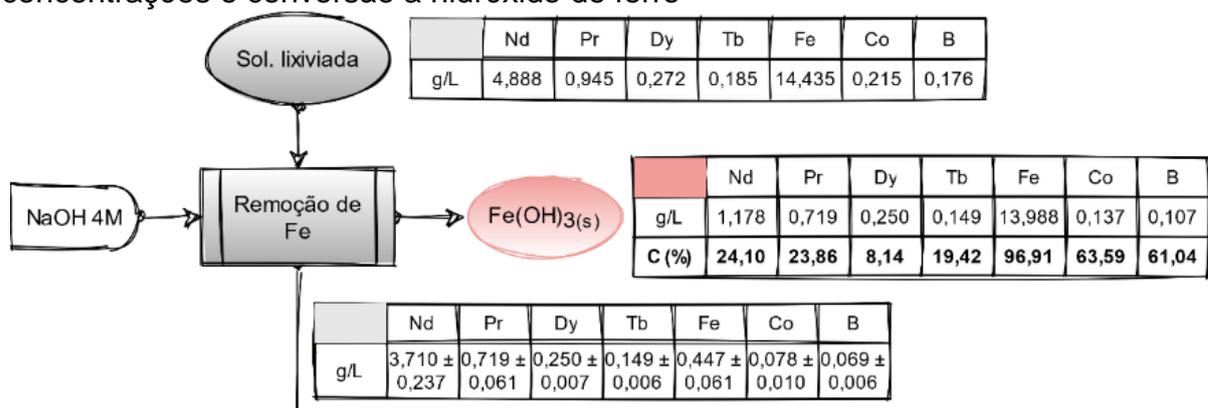


Fonte: autor

A quantidade de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  precipitado nesta remoção de ferro foi de  $4,95 \pm 0,61$  g. Em termos de concentração de cada espécie neste método, no fluxograma da **Figura 41** são apresentados os valores, cujas soluções de entrada e de saída resultaram da análise quantitativa em ICP OES, e por meio de balanço material foi calculada a conversão de cada elemento químico da solução para o precipitado. Inicialmente, foi possível observar que a conversão de Fe alcançou aproximadamente 97 %, caracterizando uma remoção bem sucedida deste elemento da solução. XU et al. (2010) também atingiram elevadas taxas de remoção de Fe utilizando NaOH como agente precipitante em temperatura ambiente, com tempo de reação inferior a 1 h e na faixa de pH entre 4 e 5.

Entretanto, também foi observado que quantidades significativas de ETRs foram precipitadas de forma indesejada no procedimento aqui descrito, cujas perdas atingiram entre 8,14 e 24,10 %. Existem estudos que sugerem que  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , quando assume características de um sólido amorfo de cristalização irregular, possui vasta área superficial e pequena densidade de sítios, o que permite o crescimento da sorção de ETRs em elevadas proporções com o aumento de pH de 4 a 9 (Liu et al., 2017). Da Silva et al. (2018) precipitaram impurezas, tais como Fe, utilizando NaOH em temperatura ambiente até pH = 5,0 a partir de solução contendo ETRs proveniente de minérios lixiviados com ácido sulfúrico. Foi constatado neste estudo que todo o Fe é precipitado, mas também houve co-precipitação de ETRs na ordem de 18 % para Nd, 15 % para Pr, 13 % para Dy e 3 % para Tb, cujos valores são próximos daqueles obtidos neste estudo. À esta co-precipitação, Da Silva et al. (2018) atribui a formação do composto  $\text{NaETRs}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Rabatho et al. (2013) também comprovaram ser não seletiva a precipitação de Fe em relação aos ETRs com adição de NaOH e consequente aumento de pH de 1 a 8, onde a solução foi proveniente de lixiviação com HCl e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Entretanto, conseguiu minimizar a co-precipitação de ETRs em relação ao Fe (98 % removido) com NaOH quando a solução foi proveniente da lixiviação com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , estabelecendo perdas de 23 % para Nd em pH na faixa de 2-3.

**Figura 41** – Fluxograma do método de remoção de Fe e suas respectivas concentrações e conversão a hidróxido de ferro

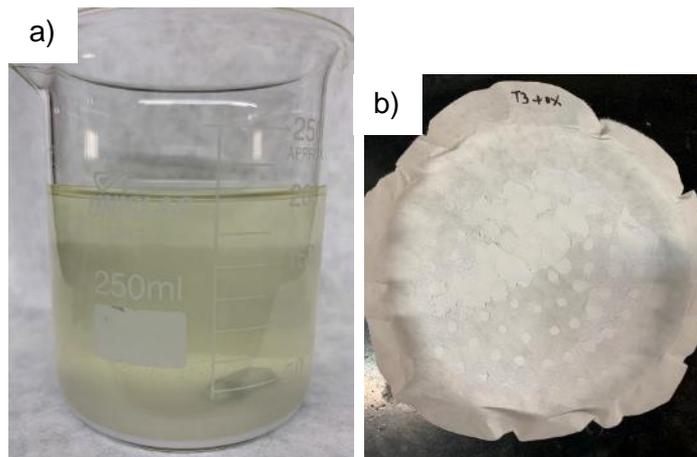


Fonte: autor

Em seguida, a solução filtrada foi submetida à precipitação novamente, por meio do método com ácido oxálico fixo. Na **Figura 42a** é apresentada a solução após 120 min de precipitação e os oxalatos de ETRs depositados no fundo do béquer,

enquanto que na **Figura 42b** é exibido o precipitado após ser filtrado e seco. Foi possível observar uma quantidade inferior de precipitado de ETRs neste procedimento,  $0,78 \pm 0,18$  g, em função das perdas no processo anterior de remoção de Fe.

**Figura 42** – Etapas do processo de precipitação com ácido oxálico fixo após remoção prévia de Fe: a) solução e precipitado depositado no fundo do béquer; e b) oxalato de ETRs precipitado

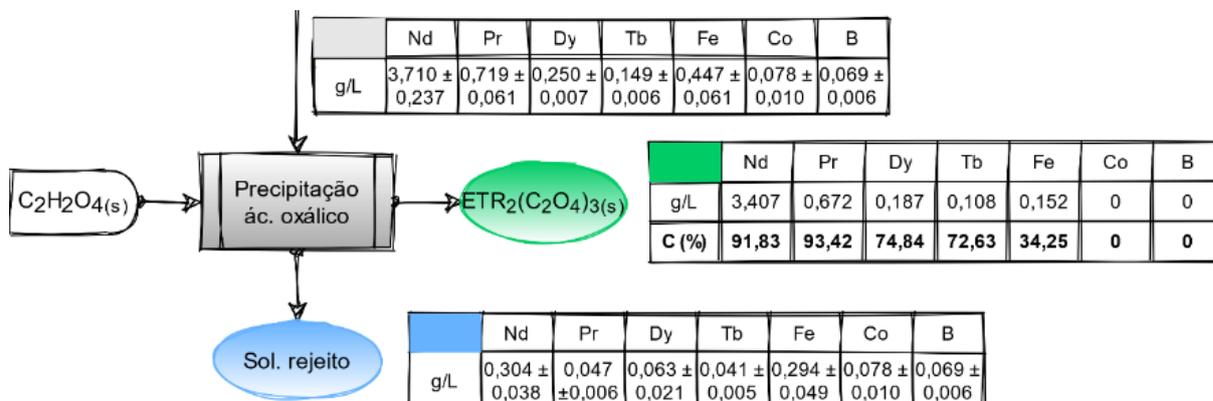


Fonte: autor

Nesta etapa, a precipitação com ácido oxálico atingiu  $EP_i$  de 91,83 % de Nd, 93,42 % de Pr, 74,84 % de Dy e 72,63 % de Tb. Estes valores são superiores aos encontrados nos métodos anteriores, o que se atribui ao pH inicial da solução,  $3,68 \pm 0,03$ , que está na faixa indicada no diagrama de especiação da **Figura 32** correspondente a uma quantidade de aproximadamente 40 % da espécie  $C_2O_4^{2-}$  disponível para a reação de precipitação dos oxalatos de ETRs. Após também remover Fe em uma etapa anterior, Rabatho et al. (2013) precipitaram Nd e Dy com ácido oxálico em  $pH = 8$  utilizando uma razão molar  $H_2C_2O_4:Nd$  em torno de 7:1, o que resultou em 91 % de Nd e 65 % de Dy.

Embora também tenha precipitado 34,25 % do Fe disponível, conforme **Figura 43**, esta quantidade não é significativa em razão da majoritária conversão da etapa anterior. Ainda assim, a sequência das precipitações, com NaOH para remover Fe, e com ácido oxálico, converteu os ETRs em torno de 67 % de média, conforme a **Tabela 15**, o que configura um rendimento satisfatório comparado ao valor de 70-72 % para Nd e 53-60 % para Dy encontrado por Rabatho et al. (2013).

**Figura 43** – Fluxograma do método de precipitação com ácido oxálico e suas respectivas concentrações e conversão a oxalato de ETRs



Fonte: autor

**Tabela 15** – Conversão total de recuperação de ETRs na remoção de Fe e precipitação com ácido oxálico a 200 % de excesso em sequência

Elemento	Conversão total de ETRs (%)
Nd	$69,69 \pm 4,07$
Pr	$71,13 \pm 5,83$
Dy	$68,86 \pm 10,36$
Tb	$58,49 \pm 0,56$

Por meio do balanço material e transformando  $g.L^{-1}$  de concentração em porcentagem, a composição de ambos os precipitados gerados é apresentado na **Tabela 16**. Observa-se que o precipitado de interesse,  $ETR_2(C_2O_4)_3$ , possui somatório de 96,64 % de ETRs, o que sugere uma pureza elevada. Adicionalmente, o precipitado  $Fe(OH)_3$  possui mais de 90 % no somatório de elementos indesejados na composição do precipitado de ETRs, tais como Fe, Co e B.

**Tabela 16** – Composição (%) dos precipitados formados nas etapas de remoção de ferro e precipitação de ácido oxálico fixo baseados no balanço material

Elementos	Composição	
	Fe(OH) <sub>3</sub> (s)	ETR <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (s)
Nd	7,49 ± 1,35	75,25 ± 0,43
Pr	1,43 ± 0,36	14,84 ± 0,43
Dy	0,14 ± 0,05	4,16 ± 0,84
Tb	0,23 ± 0,03	2,39 ± 0,10
Fe	89,15 ± 1,55	3,36 ± 0,08
Co	0,87 ± 0,09	0
B	0,68 ± 0,05	0

#### 5.1.4 Calcinação

Duas amostras de oxalatos de ETRs provenientes de experimentos do método ácido oxálico fixo, 3,9:1 (160 % excesso) e 4,5:1 (200 % excesso), e uma do método de remoção de Fe em conjunto com a precipitação com ácido oxálico foram calcinadas a 800 °C em forno elétrico para conversão a óxidos de ETRs. O aspecto das amostras inicial e final é apresentada na **Figura 44**, onde se observam as colorações branca e escura, respectivamente, indicando a conversão a óxidos. Os compostos presentes neste produto final foram Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NdFeO<sub>3</sub>, conforme a **Figura 45**. Tian et al. (2019) detectaram o composto NdFeO<sub>3</sub> devido à alta razão molar de H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> em relação a quantidade de ETRs, 2,5:1 (em torno de 65 % de excesso), em pH = 2. Todavia, encontrou também o composto Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em diferentes pH (0,8-2,5) e razão molar 1,5:1, o que não foi verificado neste estudo, mesmo em pH similares de 1,5. Rabatho et al. (2013) e Kumari et al. (2018) também verificaram o produto final Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após calcinação a 800 °C a partir de oxalato de ETRs precipitados em processo semelhante.

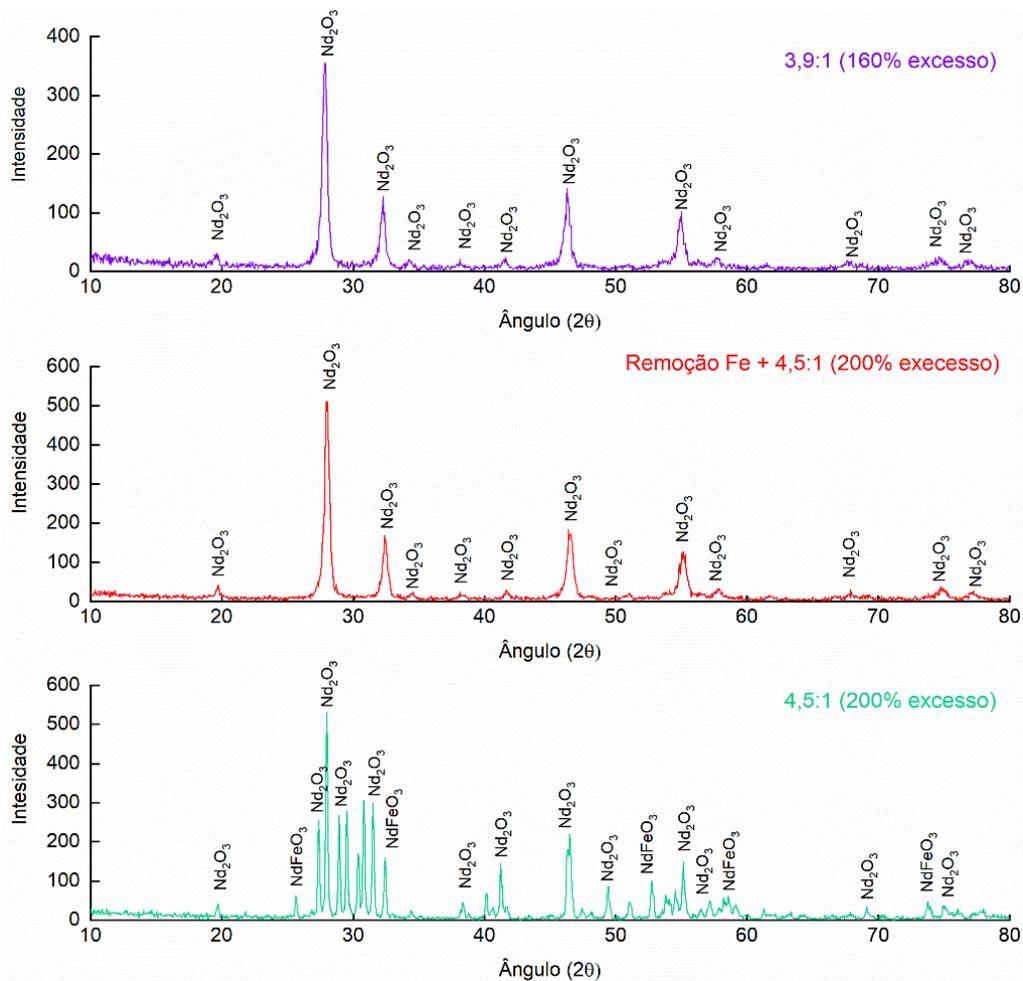
Para cada ETR, conforme a estequiometria da reação Eq. 3.12 e as respectivas composições estimadas na **Tabela 16**, deveriam se formar 0,55 g de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,18 g de Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,032 g de Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 0,018 g de Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cujo somatório teórico seria 0,707 g. A conversão aos óxidos originou 0,68 g, resultando em 96,15 % de eficiência.

**Figura 44** – Material antes e após a calcinação em forno elétrico a 800° C e 2 h: a) oxalato de ETRs (remoção Fe + 200 % de excesso à esquerda e 200 % de excesso à direita); e b) óxidos de ETRs após a calcinação (em mesma ordem)



Fonte: autor

**Figura 45** – DRX de três amostras, 3,9:1 (160 % excesso), 4,5:1 (200 % excesso) e remoção de Fe + 4,5:1 contendo compostos oxidados a partir dos oxalatos de ETRs precipitados



Fonte: autor

Por conseguinte, os resultados otimizados da rota hidrometalúrgica após os processos de lixiviação, precipitação e calcinação são apresentados na **Tabela 17**. Devido ao fato de o produto final desta rota consistir em ETRs na forma de óxidos, foi também estudada uma rota eletro-pirometalúrgica, na qual avaliou-se se a obtenção de ETRs na forma reduzida resultaria em eficiências de processos maiores.

**Tabela 17** – Condições ótimas a partir dos resultados obtidos em cada processo da rota hidrometalúrgica

	<b>Fatores</b>	<b>Resultados</b>
<b>Lixiviação</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Razão sólido/líquido: 1/20;</li> <li>• Temperatura: ambiente, em torno de 25 °C;</li> <li>• Tempo: 15 minutos; e</li> <li>• Concentração do ácido: 0,75 mol.L<sup>-1</sup>.</li> </ul>	<p>Eficiências de lixiviação acima de 95 % para os ETRs. Porém, houve também lixiviação de outros metais (Fe e Co) em quantidades significativas.</p>
<b>Precipitação</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 200 % de excesso de H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> no método contínuo;</li> <li>• Temperatura ambiente, em torno de 25 °C; e</li> <li>• Tempo: 120 minutos.</li> </ul>	<p>Eficiências de precipitação até 85 % para os ETRs. Co-precipitação de impurezas foi minimizada.</p>
<b>Calcinação</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperatura: 800 °C; e</li> <li>• Tempo: 2 h.</li> </ul>	<p>Eficiência de calcinação acima de 96 % conforme a quantidade teórica calculada.</p>

## 5.2 Rota eletro-pirometalúrgica

### 5.2.1 Oxidação

Ao assumir que uma oxidação completa converteria todos os elementos metálicos da liga Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B em óxidos, como a Eq. 5.3 mostra para o Nd, é possível calcular a quantidade teórica de oxigênio necessária com base nas equações estequiométricas e o conteúdo do material inicial, analisado via ICP OES e apresentado na **Tabela 18**.



**Tabela 18** – Conteúdo da liga magnética inicial utilizada nos experimentos da rota eletro-pirometalúrgica (n = 3)

	<b>B</b>	<b>Co</b>	<b>Dy</b>	<b>Fe</b>	<b>Nd</b>	<b>Pr</b>	<b>Tb</b>
<b>Conteúdo (%)</b>	0,82 ± 0,02	0,80 ± 0,01	0,99 ± 0,02	56,85 ± 1,82	26,21 ± 0,92	2,45 ± 0,05	0,14 ± 0,00

Sendo assim, as Eq. 5.4, Eq. 5.5 e Eq. 5.6 expressam os cálculos da massa de oxigênio m<sub>O<sub>2</sub></sub> para Nd, tomando como base de cálculo 100 g.

$$n_{\text{Nd}} = \frac{m_{\text{Nd}}}{M_{\text{Nd}}} = \frac{26,2 \%}{144,24 \frac{\text{g}}{\text{mol Nd}}} = 0,182 \frac{\text{mol Nd} \times \%}{\text{g}} \quad \text{Eq. 5.4}$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{0,182 \frac{\text{mol Nd} \times \%}{\text{g}} \times \frac{3}{2} \text{ mol O}_2}{2 \text{ mol Nd}} = 0,136 \frac{\text{mol O}_2 \times \%}{\text{g}} \quad \text{Eq. 5.5}$$

$$m_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2} \times M_{\text{O}_2} = 0,136 \frac{\text{mol O}_2 \times \%}{\text{g}} \times 31,98 \frac{\text{g}}{\text{mol O}_2} = 4,36 \% \quad \text{Eq. 5.6}$$

Portanto, a oxidação completa da quantidade de Nd na liga magnética resultaria em um ganho de massa de 4,36 %. O ganho de massa teórico foi calculado seguindo esta mesma sequência para os demais elementos presentes no material particulado inicial, cujos resultados são apresentados na **Tabela 19**. Foram adotados os óxidos B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para os cálculos do ganho de massa em função da maior estabilidade química e citação em referências.

**Tabela 19** – Ganho de massa teórico conforme a estequiometria das equações de oxidação dos metais presentes na liga magnética

	B	Co	Dy	Fe	Nd	Pr	Tb	Soma
$m_{O_2}(g)$	1,83	0,22	0,15	24,42	4,36	0,42	0,02	<b>31,39</b>

Na **Tabela 20** é apresentado o resultado da análise estatística para o planejamento fatorial  $2^3$  realizado com a finalidade de determinar os parâmetros ótimos desta etapa de forma que o ganho de massa fosse maximizado. Observou-se que apenas o fator temperatura apresentou valor de  $p < 0,05$ , portanto, apresentando significância estatística. As interações que foram omitidas, AB, AC e ABC, foram incluídas no tempo do erro por apresentarem valores da SQ insignificantes.

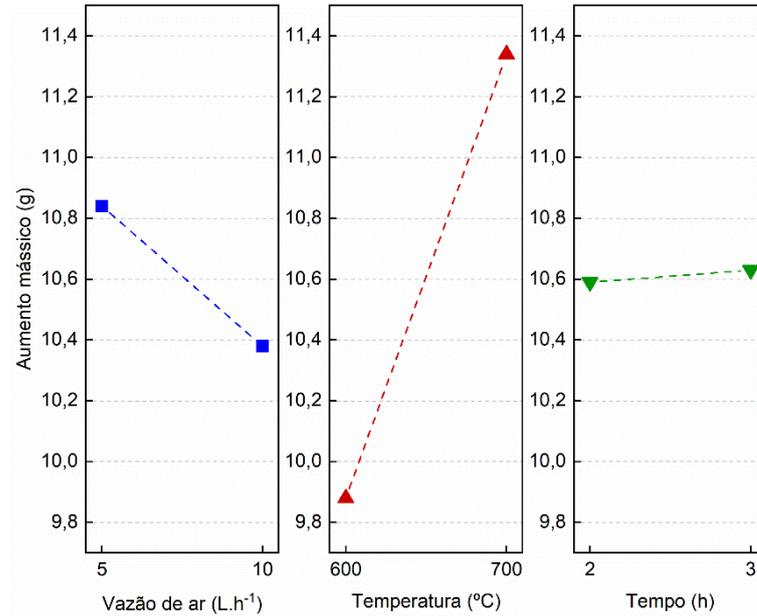
**Tabela 20** – Resultados da estatística ANOVA para o planejamento fatorial  $2^3$  em relação ao ganho de massa na etapa de oxidação da liga magnética

Fatores	GdL	SQ	MQ	F	p
A – Vazão de ar	1	0,44	0,44	1,32	0,334
B – Temperatura	1	4,27	4,27	12,82	0,037
C – Tempo	1	0,01	0,01	0,01	0,935
BC	1	1,71	1,71	5,13	0,108
Erro	3	1,00	0,33		
Total	7	7,41			

Nas **Figura 46** e **Figura 47** são apresentados o comportamento do aumento de massa em relação aos fatores principais isoladamente e à interação de segunda ordem temperatura•tempo (BC), respectivamente. Apesar desta interação não apresentar significância estatística ( $p = 0,108$  e, portanto, maior que 0,05), corrobora na otimização final dos fatores. Sendo assim, com base nestes resultados, observou-se que com o aumento da vazão de ar houve queda no aumento mássico, possivelmente em decorrência de um arraste de partículas para fora do tubo de aço onde a amostra foi posicionada. Também se verificou que a variação de tempo alterou insignificativamente o ganho mássico. Entretanto, o aumento de temperatura de 600 °C para 700 °C influenciou significativamente o aumento mássico, em torno de 1,5 g. Desta forma, considerou-se otimizada esta etapa e os fatores adotados para a continuação dos experimentos de oxidação foram: vazão de ar de 5 L.h<sup>-1</sup>, temperatura de 700 °C e tempo de 2 h. Bian et al. (2015) afirmam que em 700 °C não haveria

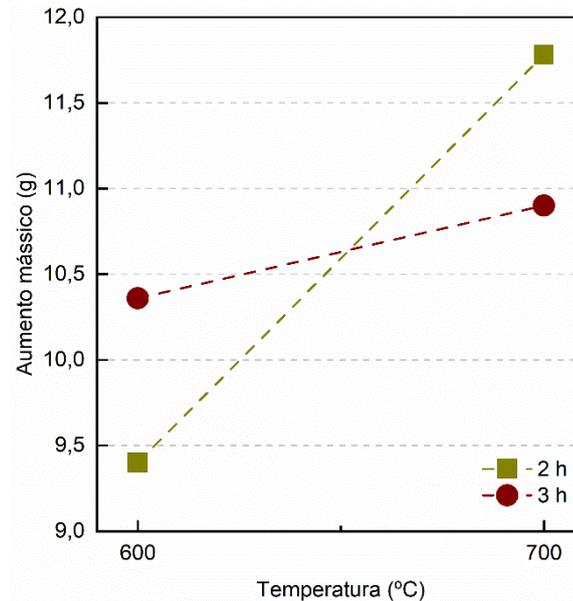
formação da fase  $\text{NdFeO}_3$ , que se desejou evitar, mas haveria a formação de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{ETR}_2\text{O}_3$ .

**Figura 46** – Comportamento do aumento mássico em relação à variação de nível dos fatores principais vazão de ar, temperatura e tempo na etapa de oxidação



Fonte: autor

**Figura 47** – Comportamento do aumento mássico em relação à interação entre os fatores temperatura e tempo (BC) na etapa de oxidação



Fonte: autor

A partir destes resultados preliminares, os experimentos com 50 g de amostra inicial e os fatores otimizados mostraram  $77,61 \pm 7,41$  % de oxidação em relação ao

ganho mássico teórico, o que representa um aumento médio de 12,22 g (de 15,69 g teóricos de acordo com a **Tabela 19**). Este rendimento considerado baixo foi atribuído às perdas no manuseio das amostras, uma vez que Bian et al. (2015) alcançaram ganho de massa em relação à quantidade teórica próximo a 100 %. Também se atribuiu a baixa conversão ao fato de o forno rotativo possivelmente não permitir uma rotação suficiente, o que combinado à pouca quantidade de amostra adicionada não desenvolveu uma homogeneização adequada. Na **Figura 48** são observadas partículas aglomeradas avermelhadas formadas indicando que ocorreu oxidação, principalmente para o Fe.

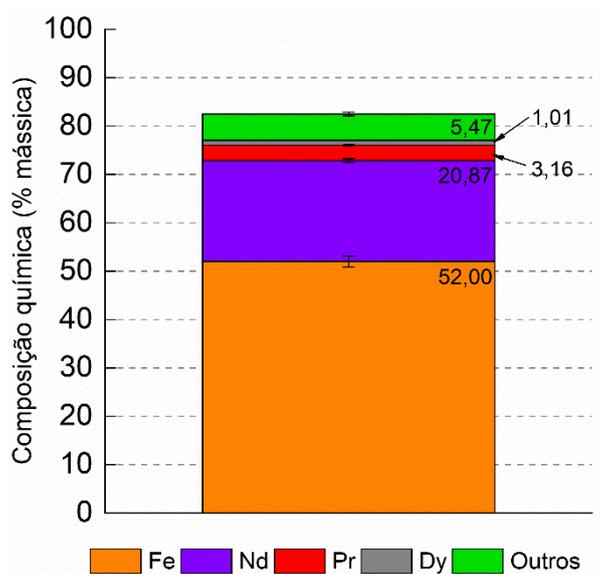
**Figura 48** – Material aglomerado e em tons avermelhados ao final do processo de oxidação indicando formação de óxidos de ferro



Fonte: autor

A análise de ICP OES após a oxidação revelou conteúdos semelhantes aos de antes da oxidação (**Tabela 18**), conforme a **Figura 49**. Outros metais são Al, Co, B, Cu, Ni e Cr, que foi adicionado para investigar a contaminação do forno rotativo; no entanto, não apresentou conteúdo significativo. A porcentagem de O<sub>2</sub> é estimada em relação ao conteúdo cuja análise do ICP OES não atribuiu a nenhum dos outros metais investigados, uma vez que oxigênio não é identificável por meio deste método analítico. Como resultado, os 17,5 % em massa de O<sub>2</sub> estão próximos aos 19,4 % verificado pela análise de TC-EA, que é precisa para a detecção de oxigênio.

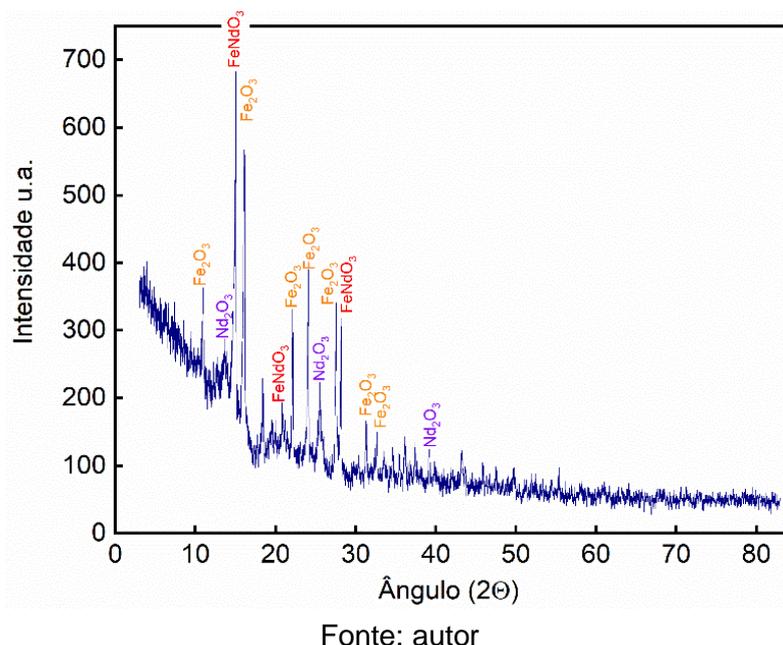
**Figura 49** – Composição química (% mássica) do material particulado oxidado via ICP OES (n = 3)



Fonte: autor

Uma vez que se espera que essas espécies estejam na fase de óxido, uma análise de DRX foi realizada e apresentada na **Figura 50**. Três fases óxidos, conforme esperado e relatado na literatura discutida anteriormente foram identificados: principalmente hematita, um óxido misto de ferro-neodímio e óxido de neodímio. Óxidos de outros ETRs não foram detectados em função da baixa composição percentual mássica. Sob estas circunstâncias, foi observada uma conversão majoritária de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  em óxidos, corroborando os resultados de Bian et al. (2015) e Kruse et al. (2017).

**Figura 50** – DRX do produto após a etapa de oxidação da rota eletro-pirometalúrgica



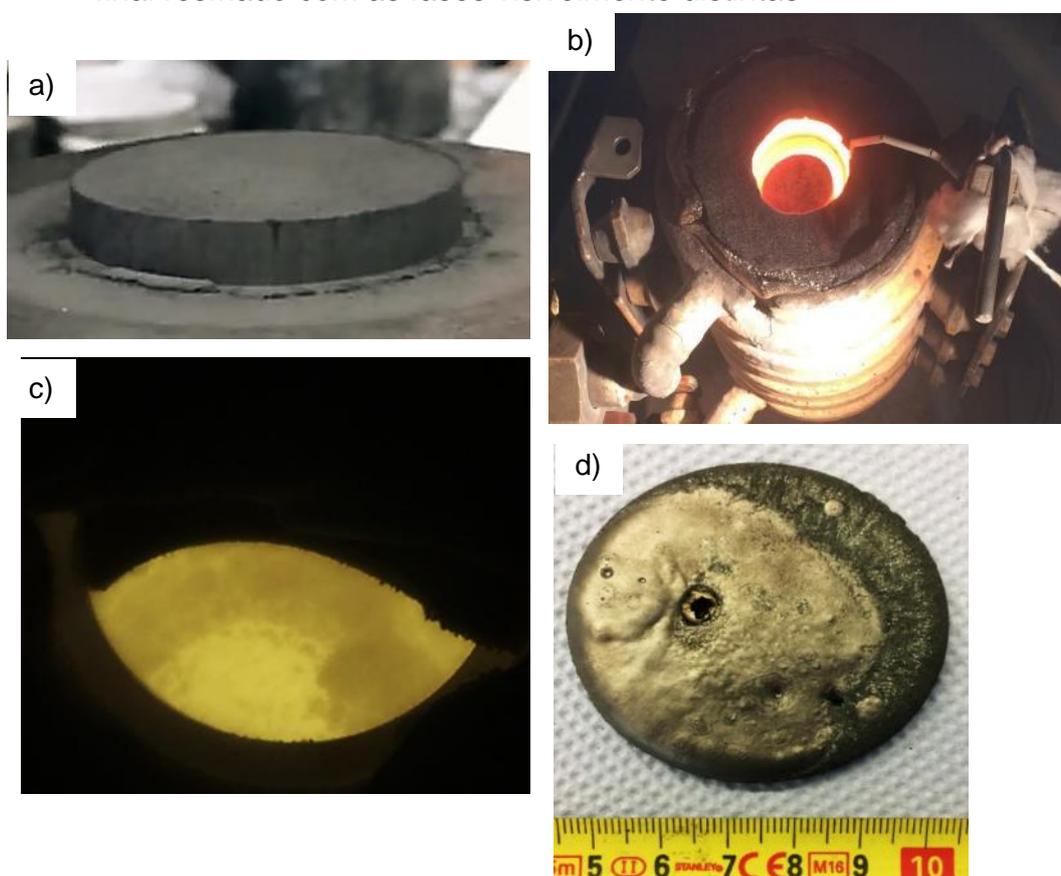
### 5.2.2 Fusão e separação de fases

Em sequência, esta segunda etapa pirometalúrgica inicialmente foi simulada em software termodinâmico. Produtos e quantidades da reação de fusão foram introduzidos no software FactSage v.7.3, onde os dados de entrada foram os resultados da análise via ICP OES após os ensaios de oxidação da etapa anterior. O conteúdo correspondente foi calculado com base em dados e reações termodinâmicas. De acordo com a simulação, duas fases líquidas seriam formadas dentro do cadinho: uma fase escória rica em óxidos de ETRs e uma fase metálica com os outros elementos químicos, principalmente Fe, Cu, Co e Ni, o que o diagrama de Ellingham também consegue prever (**Figura 6**).

Cada ensaio de fusão por batelada apresentou características semelhantes, como por exemplo, o encolhimento do tablete da amostra, que expressou redução na massa observada em média  $71,6 \pm 9,2\%$ , e formação de fumaça, que está relacionada à reação do melão (majoritariamente carbono) formando monóxido de carbono (vide simulação). Enquanto isso ocorreu, a redução do ferro (de acordo com o diagrama de Ellingham) da fase óxido para a fase metálica foi observada, entretanto os óxidos de terras raras não sofreram redução para suas formas metálicas, sendo separados devido à diferença de densidade em uma fase de escória. Na **Figura 51a-d** há uma

sequência de ensaio de fusão mostrando os tabletes de amostra de melaço, o experimento em operação onde o cadinho de grafite brilha em função do aquecimento, com amostras em forma de tablete no interior da bobina indutiva, a separação visual da fase líquida entre os óxidos de ETRs e o Fe metálico e o produto solidificado após resfriamento com fases distintamente visíveis.

**Figura 51** – Sequência na fusão e separação de fases: a) produto oxidado compactado a 150 kN com melaço e carbono; b) aparato do experimento em operação a ~ 1400° C; c) separação visual (diferentes tons de coloração) das fases líquidas escória e metálica; e d) produto final resfriado com as fases visivelmente distintas



Fonte: autor

Na **Tabela 21** é apresentada a composição química de ambos os produtos da etapa de fusão e separação de fases, destacando a concentração dos ETRs na fase escória, assim como a concentração de Fe na fase metálica. Por meio de um balanço de massa tendo como base de cálculo 100 g de liga magnética oxidada na alimentação nesta etapa e as composições químicas de cada produto obtido, obtém-se rendimentos superiores a 80 % para Nd, Pr e Dy, entretanto, também há uma

conversão indesejada de Fe, atingindo em torno de 10 %. Observou-se rendimentos semelhantes aos relatados por Kruse et al. (2015), variando de 80 a 95 %.

**Tabela 21** – Composição química das duas fases após resfriamento e separação manual da etapa de fusão e separação de fases

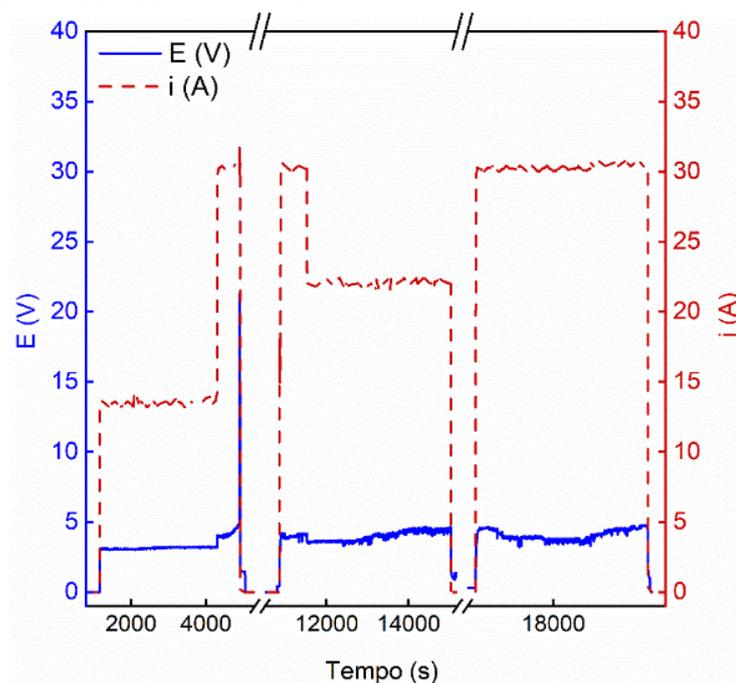
Elementos	Composição mássica (%)	
	Fase escória	Fase metálica
<b>Nd</b>	56,48 ± 5,23	5,54 ± 0,12
<b>Pr</b>	10,03 ± 1,21	0,85 ± 0,09
<b>Dy</b>	2,76 ± 0,36	0,30 ± 0,07
<b>Fe</b>	18,84 ± 0,23	85,09 ± 1,87
<b>B</b>	1,30 ± 0,06	1,91 ± 0,26
<b>Co</b>	0,28 ± 0,01	1,59 ± 0,19

### 5.2.3 Eletrólise de sais fundidos

A etapa final desta rota é caracterizada pelos princípios eletrometalúrgicos. Sendo assim, na **Figura 52** é exibido o comportamento da corrente (A) e do potencial (V) em relação ao tempo ao longo do experimento de eletrólise de sais fundidos, caracterizado por uma eletrodeposição.

Inicialmente, aplicou-se uma corrente constante de 13 A quando foi adicionada a primeira batelada de óxidos de ETRs provenientes da fusão e separação de fases, avaliando-se o comportamento do potencial e dos gases emitidos. De acordo com a equação de Faraday (Eq. 3.27), a massa do material, que neste caso não fica depositado no cátodo, mas que forma gotículas e por diferença de densidade se deslocam ao fundo do cadinho, é diretamente proporcional à quantidade de cargas, e conseqüentemente, à corrente fornecida ao sistema. Desta forma, durante esta primeira batelada de adição de óxidos de ETRs, a corrente teve o valor aumentado de 13 A para 30 A, porém logo observou-se o primeiro efeito do ânodo, onde há inibição do movimento iônico, caracterizado por um aumento brusco de potencial. Conseqüentemente, a densidade de corrente, se muito elevada, causa o empobrecimento das espécies reativas na frente do eletrodo. Outra razão é o aumento do filme gasoso no eletrodo, conforme **Figura 53**, que reduz a superfície ativa até que a molhabilidade do eletrólito seja interrompida (Cai et al., 2018; Feldhaus, 2018).

**Figura 52** – Comportamento do potencial (V) (eixo y-esquerda) e da corrente (A) (eixo y-direita) em relação ao tempo (s) na eletrólise de sais fundidos com objetivo de reduzir ETRs.



Fonte: autor

Portanto, a primeira batelada foi encerrada e o sistema de fornecimento de corrente e potencial interrompido, mantendo apenas a temperatura em aproximadamente 800 °C.

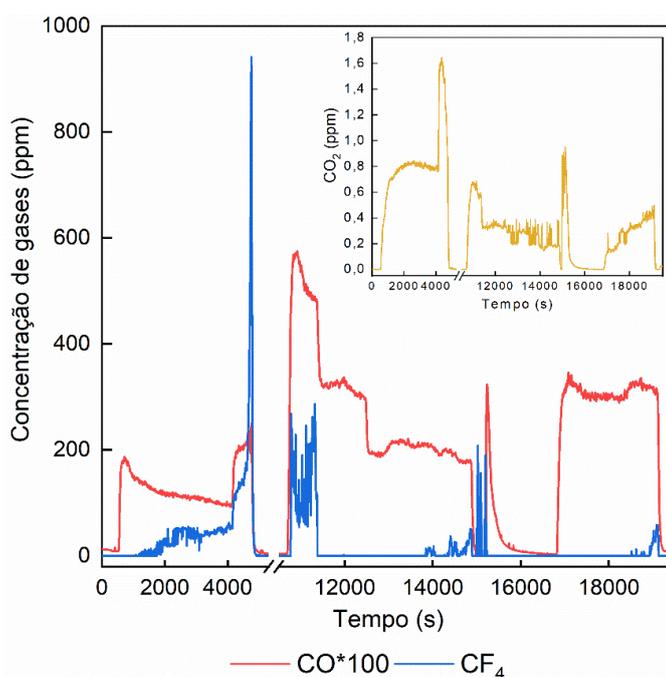
Após um certo período, no mesmo sistema aquecido e vedado, uma segunda adição de 2 % em massa de óxidos de ETRs foi realizada, e a corrente ajustada para 30 A, que logo decidiu-se diminuir para em torno de 23 A. Esta batelada transcorreu com o potencial estável, embora se espere que seja aumentada vagarosamente devido ao decréscimo no conteúdo do óxido adicionado (Vogel e Friedrich, 2017), e foi encerrada após tempo semelhante à batelada anterior devido a um aumento na geração de gás  $CF_4$ , que já configuraria um segundo efeito do ânodo, portando sendo evitado.

Uma terceira e final adição de 2 % em massa de óxidos de ETRs foi realizada após um novo período de inatividade do sistema. Desta vez, 30 A foram aplicados, forçando o fluxo de elétrons para gerar uma maior deposição de metais reduzidos no cátodo. Novamente o potencial manteve-se estável e após um determinado período, o sistema foi desligado. Ao todo, o experimento foi realizado no decorrer de mais de 5 h.

Este método de realização de eletrólise de sais fundidos não permite que se observe a formação do produto durante o experimento, uma vez que a temperatura de operação é elevada, e aqui mantida em torno de 800 °C, o que acarreta em elevados custos, desta forma impedindo que o sistema seja resfriado e aquecido entre as bateladas. Sendo assim, apenas ao final destas três bateladas no mesmo experimento foi possível coletar o material depositado no cadinho de molibdênio, caracterizar e determinar a eficiência do processo.

Na **Figura 53** é demonstrado o comportamento da geração de gases CO, CO<sub>2</sub> e CF<sub>4</sub> ao longo das três bateladas de adição de óxidos de ETRs em função das reações descritas na **Tabela 7**. Observou-se que o efeito do ânodo verificado ao final da primeira batelada de adição de óxidos de ETRs foi desencadeado por uma geração de CF<sub>4(g)</sub> significativa, uma vez que este gás é formado em potenciais de decomposição elevados (Feldhaus, 2018), assim como também foi observado ao final da segunda batelada, em torno de 15.000 s, porém com geração menos significativa. Já a geração de CO apresentou elevadas quantidades ao longo do experimento todo quando o potencial e a corrente foram fornecidos ao sistema, pois este gás, assim como CO<sub>2</sub>, são formados em potenciais mais baixos (Feldhaus, 2018).

**Figura 53** – Comportamento dos gases gerados no processo de eletrólise de sais fundidos em relação ao tempo de eletrodeposição



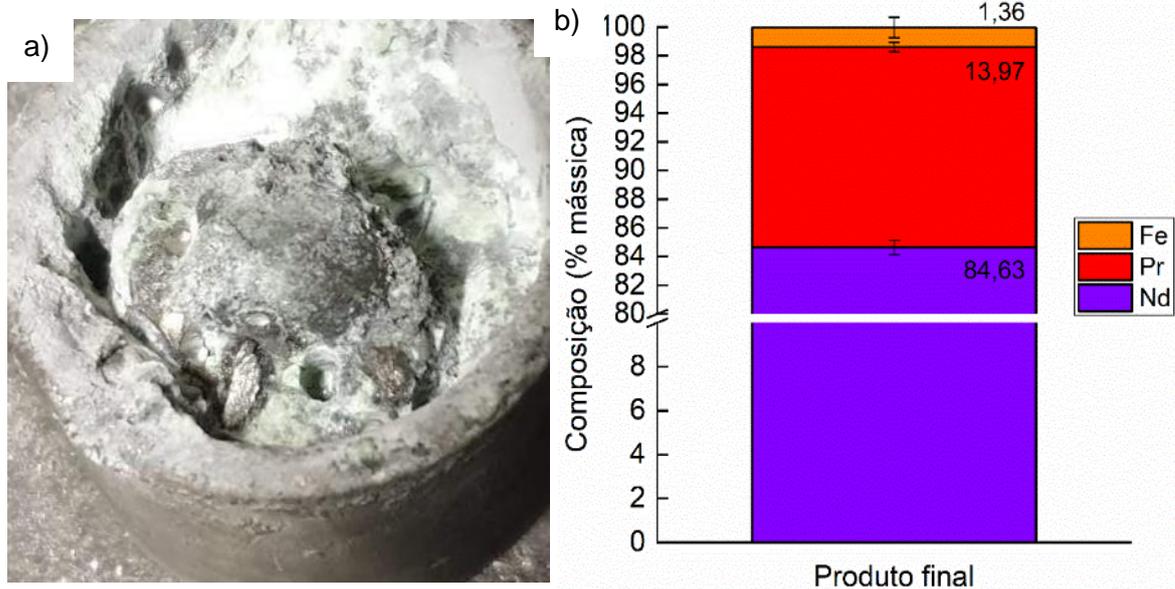
Fonte: autor

Ademais, verifica-se que a geração de CO<sub>2</sub> é relativamente baixa (gráfico em menor escala), uma vez que a reação tende a ser interrompida na formação de CO. Na eletrólise do alumínio, por exemplo, o efeito do ânodo também é atribuído à formação de gases de carbonetos perfluoretados (PFC) à medida que formam camadas gasosas na superfície dos ânodos (Foosnaes et al., 1993). Esta geração de CF<sub>4</sub> incorre em uma diminuição de fluoretos disponíveis para a estabilidade do eletrólito, portanto, em um sistema industrial, precisam ser realimentados ao longo do processo de redução de ETRs.

O produto final desta etapa de eletrólise de sais fundidos foi obtido e é apresentado na **Figura 54a**, onde observa-se dentro do cadinho de molibdênio. A massa deste produto final foi de 21,89 g, após a remoção manual dos resíduos de eletrólito, a partir de um total de 118,83 g alimentados. Ao considerar que 65,88 g e 11,74 g destes 118,83 g são Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente, resulta em uma conversão de 28,13 % para Nd e 26,05 % para Pr no produto final. Dysinger e Murphy (1994) obtiveram 117 g de Nd a partir de 354 g de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o que sugere uma conversão de 32,5 %.

A caracterização em ICP OES realizado neste produto é exibida no gráfico em barras da **Figura 54b**. Percebe-se que Nd e Pr reduzidos somam mais de 98 % em massa do material depositado, porém ainda foi possível detectar a presença de Fe, em torno de 1,36 % e outros metais, que somaram pouco menos de 0,05 %. Kwon et al. (2020) obtiveram também, via EDS, concentrações de Nd acima de 90 % em uma eletro-obtenção com aplicação de 30 A de corrente e 4 % em massa de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adicionado ao eletrólito LiF-NdF<sub>3</sub>.

**Figura 54** – a) Produto final da etapa de eletrólise de sais fundidos; b) composição mássica (%) via ICP OES do produto final



Fonte: autor

A estimativa da eficiência de corrente (EC) deste processo é calculada por meio do quociente da massa real depositada pela massa teórica calculada pela Eq. 3.27 (Gamburg e Zangari, 2011). Sendo assim, de acordo com a equação de Faraday e os parâmetros envolvidos neste experimento, tais como os intervalos de tempo e diferentes correntes utilizadas, obteve-se o valor teórico de 58,22 g, levando em conta apenas a eletrodeposição de Nd. Conseqüentemente, a EC é calculada a seguir.

$$EC(\%) = \frac{21,89g}{58,22g} = 37,60$$

Desta forma, uma eficiência de apenas 37,60 % foi alcançada. Entretanto, sabe-se que Pr também se reduziu, assim como impurezas, e que, portanto, esta eficiência não é a forma ideal de avaliar completamente um processo de eletrólise de sais fundidos quando mais de um elemento está sendo depositado no cátodo. Adicionalmente, em sistemas com eletrólitos fluoretados, a eficiência de corrente é reportada geralmente entre 65-78 % (Schulze et al., 2018), inferior a 80 %, que é abaixo da eletrólise do alumínio (Huang et al., 2016) e entre 75-80 % (Vahidi e Zhao, 2018). Embora 80 % seja um valor considerado ótimo, 37,60 % ainda está distante. Morrice e Henrie (1967), os pioneiros na eletrólise de sais fundidos de ETRs com eletrólise a base de fluoretos obtiveram didímio (liga de Nd-Pr) com eficiência de corrente de apenas 61 %.

Uma amostra de eletrólito também foi analisada qualitativamente por meio de MEV-EDS ao final do experimento e apresentou, em cinco pontos da fase sólida, a composição média mostrada na **Tabela 22**. Observou-se que Nd, Pr e F, em decorrência de seus respectivos sais  $\text{NdF}_3$  e  $\text{PrF}_3$ , somaram aproximadamente 80 % em massa enquanto que Fe somou 10 %, concentrando esta impureza no eletrólito.

**Tabela 22** – Composição mássica (%) via MEV-EDS do eletrólito ao final do experimento de eletrólise de sais fundidos

<b>Elemento</b>	<b>Composição (% mássica)</b>
C	5,31 ± 1,43
O	1,95 ± 0,00
F	35,31 ± 0,34
Fe	10,34 ± 0,19
Pr	5,80 ± 0,11
Nd	39,60 ± 0,74
Outros	1,69 ± 0,04

Sendo assim, esta última etapa foi responsável por reduzir consideravelmente a eficiência global de recuperação do ETRs da rota eletro-pirometalúrgica. Um dos motivos, possivelmente, é devido ao fato de a eletro-obtenção de ligas (Nd-Pr, por exemplo) ser tecnicamente mais complexa em comparação a obtenção de metais individualmente, pois é necessário um controle rigoroso da composição do eletrólito e outros parâmetros do processo (Gamburg e Zangari, 2011). Da mesma forma que na rota hidrometalúrgica, os resultados otimizados da rota eletro-pirometalúrgica após os processos de oxidação, fusão e separação de fases e eletrólise de sais fundidos são apresentados na **Tabela 23**.

**Tabela 23** – Condições ótimas a partir dos resultados obtidos em cada processo da rota eletro-pirometalúrgica

	<b>Fatores</b>	<b>Resultados</b>
<b>Oxidação</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vazão de ar: 5 L/h;</li> <li>• Temperatura: 700 °C; e</li> <li>• Tempo: 2 h.</li> </ul>	Conversão da liga metálica em óxidos com eficiência de aproximadamente 78 %.
<b>Fusão e separação de fases</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 15 % em massa de carbono; e</li> <li>• Temperatura: 1400-1500°C.</li> </ul>	A fase escória, concentrando óxidos de ETRs, teve redução de 90 % do teor de Fe.
<b>Eletrólise de sais fundidos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 6 % em massa de óxidos de ETRs adicionados em três partes de 2 % cada;</li> <li>• Eletrólito de fluoretos (LiF, NdF<sub>3</sub> e PrF<sub>3</sub>);</li> <li>• Eletrodeposição maximizada com corrente aplicada até 30 A;</li> <li>• Ânodo: carbono; e</li> <li>• Cátodo: tungstênio.</li> </ul>	Eficiência de corrente baixa, em torno de 37 %, mas com produto formado contendo 98,6 % em massa de Nd-Pr e apenas 1,36 % em massa de Fe.

## 6. COMPARAÇÃO ENTRE ROTAS DE RECUPERAÇÃO DE ETRs

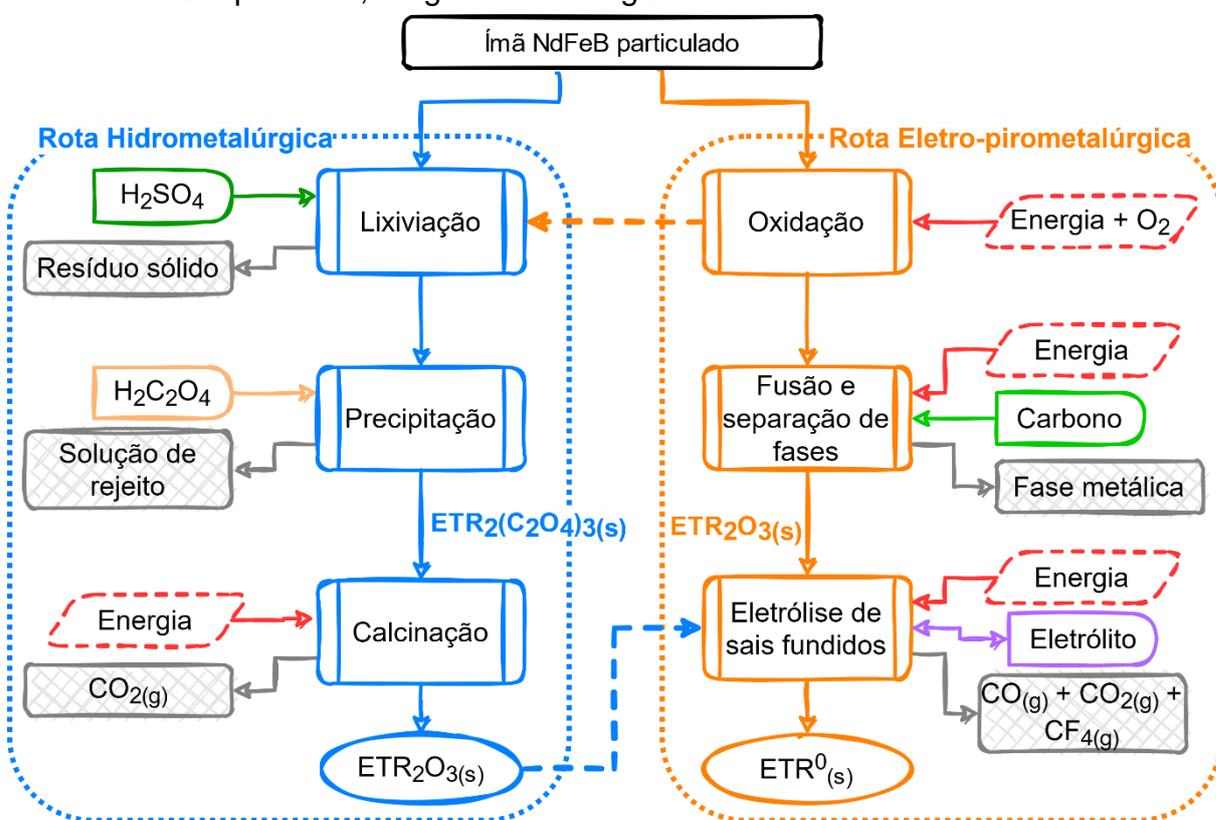
A literatura não diferencia as taxas de reciclagem de ETRs procedentes de REEE para as rotas hidro, piro e eletrometalúrgicas em aplicação no mundo. Também, empresas que produzem ímãs de NdFeB pouco reportam sobre a taxa de reciclagem dos ETRs a partir dos resíduos do processo produtivo. Binnemans et al. (2013) estimaram que menos de 1 % dos ETRs foram reciclados em 2011 a partir de REEE, a “mineração urbana” (*Urban Mining*, do inglês). A European Commission (2017), entretanto, reportou taxas de reciclagem de 3 % e 8 % para ETRs leves (La, Ce, Pr, Nd e Sm) e pesados (Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Lu, Tb, Yb e Y), respectivamente, dentro da União Europeia. No entanto, não diferenciam por quais rotas de reciclagem estes números foram atribuídos, ou mesmo se há uma combinação de rotas. O que a literatura de fato reporta amplamente é o benefício da reciclagem em relação à exploração primária a partir do minério (Schulze et al., 2018).

A comparação de rotas hidro e eletro-pirometalúrgicas de recuperação de ETRs apresentada neste estudo baseou-se primordialmente nos balanços materiais destes elementos de interesse e suas impurezas, em função de eficiências de processos e conversões. Todavia, ressalta-se que o balanço energético, não avaliado aqui, é tão importante quanto o balanço material. O consumo energético, majoritariamente proveniente das altas temperaturas, e, conseqüentemente, o custo destes processos, não foram estimados. O objetivo focou apenas na concepção de duas rotas distintas que produzissem ETRs de tal forma que pudessem ser empregados na indústria de transformação como matérias primas para a produção de novos ímãs permanentes de NdFeB.

Desta forma, a obtenção de óxidos de ETRs, majoritariamente  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , foi originado a partir da rota hidrometalúrgica, enquanto que os metais reduzidos formando uma liga, majoritariamente composta de Nd-Pr, foi originada a partir da rota eletro-pirometalúrgica. Na **Figura 55** são exibidas as duas rotas, lado a lado, comparando os reagentes, produtos e subprodutos. As duas setas tracejadas sugerem a intercambialidade entre as rotas, já estudadas por alguns autores e que sugerem benefícios. Por exemplo, a oxidação da liga NdFeB como etapa prévia à lixiviação condiciona uma seletividade do ácido sulfúrico a reagir majoritariamente com os ETRs na forma de óxidos, cuja cinética é mais rápida. Além disto, a oxidação

de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  nesta calcinação prévia permite a precipitação [como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ] durante a lixiviação com ácidos diluídos, evitando assim que se necessite removê-lo posteriormente (Önal et al., 2017b, 2015; Sun et al., 2017; Vander Hoogerstraete et al., 2014). Entretanto, esta oxidação prévia precisa ser otimizada a fim de limitar a formação do composto  $\text{NdFeO}_3$ , que é parcialmente insolúvel (Liu et al., 2020b). Há relatos de eficiências de lixiviação para ETRs de 99 % e apenas 0,5 % para Fe sob calcinação prévia a 900 °C durante 6 h (Sun et al., 2017). Outra opção seria a utilização dos óxidos de ETRs gerados posteriormente à precipitação e calcinação como produto para a etapa eletrometalúrgica, na eletrólise de sais fundidos, a fim de se obter ETRs reduzidos. Adicionalmente, com a eliminação de Fe e demais elementos na etapa de precipitação seletiva anterior, a eletrólise operaria com menor quantidade de impurezas, sendo mais eficiente e originando um produto de pureza elevada.

**Figura 55** – Fluxograma comparativo de ambas rotas de recuperação de ETRs a partir de ímãs de NdFeB de HDs de computadores com os principais produtos, subprodutos, reagentes e energia

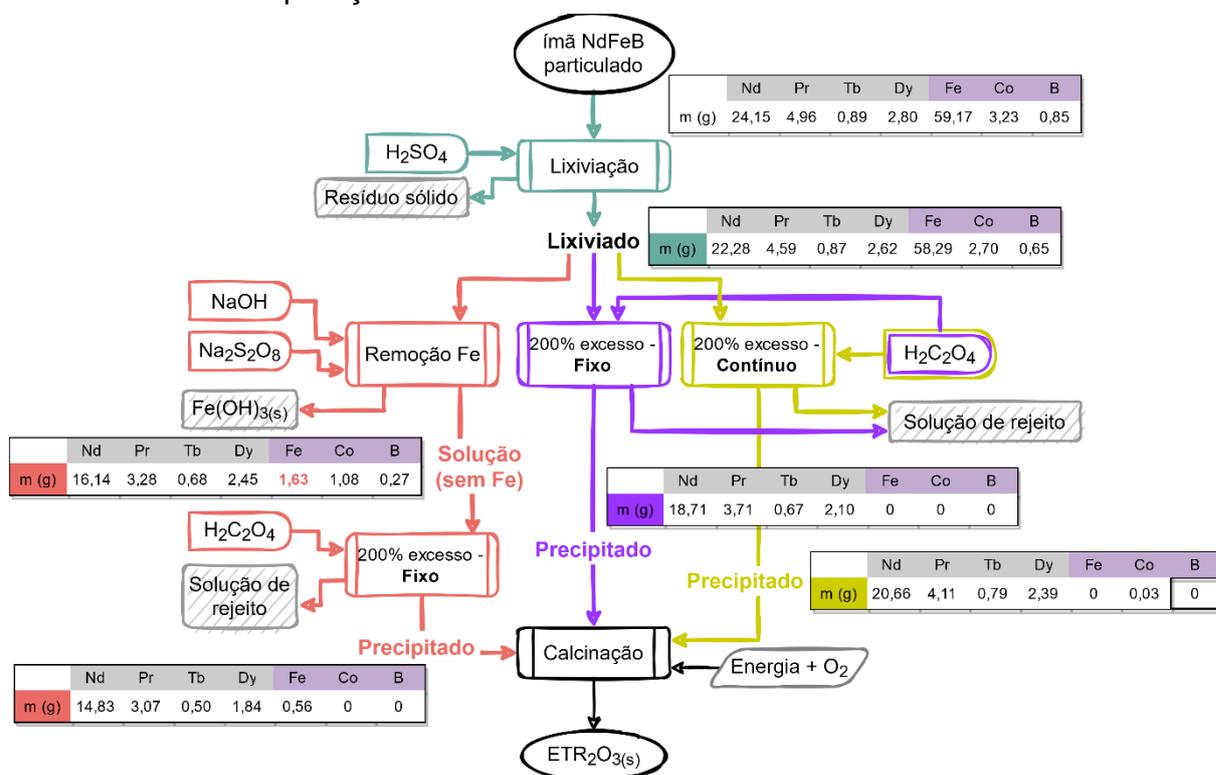


Fonte: autor

Cada uma das rotas de reciclagem de ETRs utilizadas neste estudo foi avaliada

quanto ao seu balanço material. Para ambas, foi utilizado 100 g de ímã de NdFeB inicial como base de cálculo. Na **Figura 56** são apresentados os valores do balanço material para a rota hidrometalúrgica adotada, cujas eficiências apresentadas foram as máximas alcançadas entre os experimentos. Na **Tabela 24** estão as eficiências globais de cada método, diferenciado pelas cores apresentadas na **Figura 56**. Observou-se que na primeira operação, a lixiviação, as eficiências de dissolução dos ETRs foram elevadas, entretanto também Fe, Co e B foram solubilizados. Por um lado, cumpre-se o objetivo de solubilizar os ETRs, mas por outro também promove a “contaminação” com os demais metais nesta solução destinada às próximas etapas.

**Figura 56** – Balanço material, por etapa, da rota hidrometalúrgica utilizada na recuperação de ETRs



Fonte: autor

Na sequência, as eficiências de precipitação, verificadas pelo balanço material entre a composição das soluções de rejeito e de entrada, medidas no ICP OES, trazem a diferença das eficiências globais de recuperação dos ETRs na rota hidrometalúrgica. A remoção de Fe anteriormente à precipitação dos ETRs com H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prejudicou a eficiência global de recuperação de ETRs (rota vermelha), uma

vez que até 26,27 % de Pr, assim com os demais ETRs, foi co-precipitado com  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  nesta etapa, ou seja, menor quantidade de ETRs ficou disponível para a precipitação na etapa seguinte com  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Sendo assim, apenas 55-65 % dos ETRs que foram inseridos nesta rota hidrometalúrgica específica foram recuperados. Embora as precipitações com 200 % de excesso de ácido oxálico diferenciaram-se apenas nos métodos de adição, o contínuo (rota amarela) apresentou de 82-89 % de eficiência global de recuperação dos ETRs enquanto o método fixo (rota roxa) apresentou de 74-77 %. Esta diferença de eficiência global de precipitação de ETRs possivelmente está relacionada ao consumo do  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  em excesso em cada método utilizado nos experimentos. Apesar de ser adicionada a mesma quantidade em ambos os métodos ao fim de 120 min, no contínuo houve uma adição em partes, o que possivelmente permitiu atingir o equilíbrio completamente a cada 20 min. No método fixo de adição de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , o pH cai bruscamente já no início do experimento (**Figura 36** – p. 90), atingindo patamar próximo do valor que apresenta ao final dos 120 min. Portanto, a queda brusca de pH altera a formação do complexo  $\text{ETR}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  ao longo do experimento, como já mencionado anteriormente.

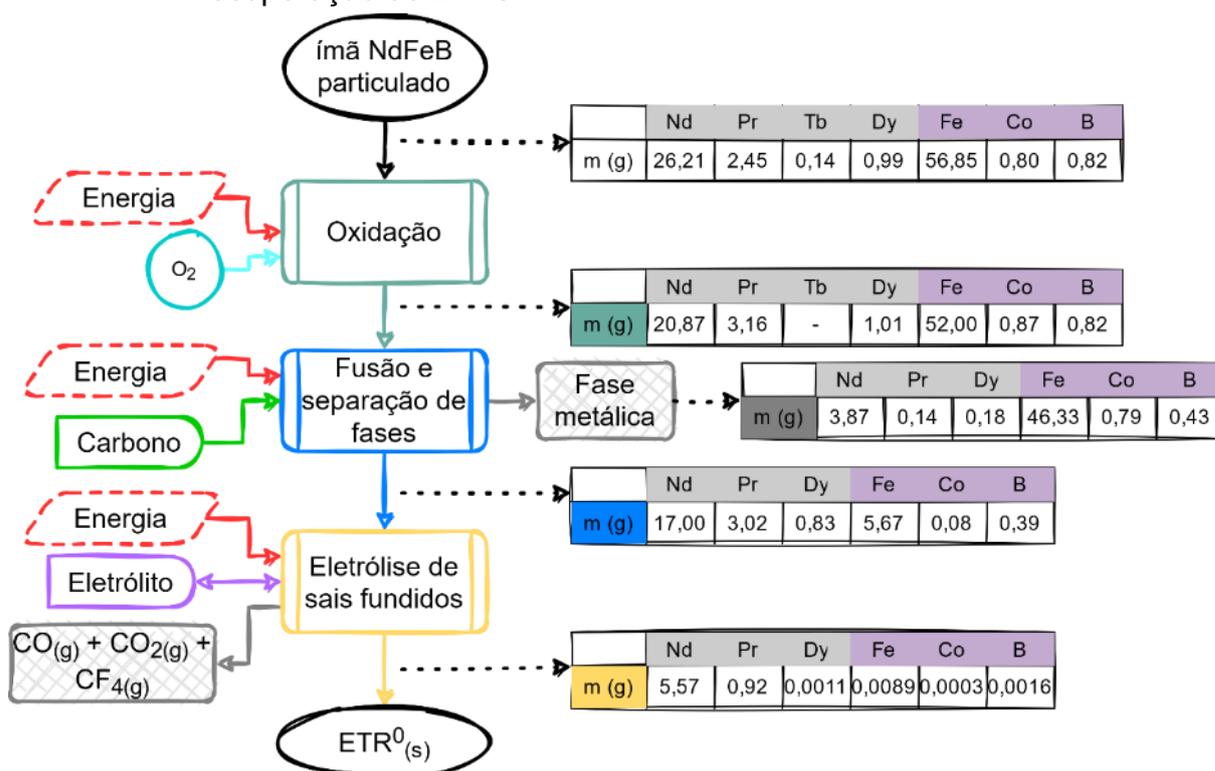
**Tabela 24** – Eficiência global de recuperação de ETRs segundo a rota hidrometalúrgica para os três métodos, expressos por cores, da **Figura 56**

<b>Eficiência global de recuperação/método (%)</b>	<b>Nd</b>	<b>Pr</b>	<b>Dy</b>	<b>Tb</b>
Roxa – método fixo	77,47	74,68	74,91	75,69
Amarela – método contínuo	85,57	82,83	85,30	89,40
Vermelha – remoção prévia de Fe	61,39	61,80	65,65	55,92

Na **Figura 57** é exibido o balanço material para a rota mista, composta por eletrometalurgia e pirometalurgia. Como já mencionado, esta rota apresenta um grau de complexidade mais elevada. Inicialmente, a conversão de metais, presentes na liga magnética NdFeB, para suas formas oxidadas envolve reações químicas diretas e indiretas, como por exemplo a formação de  $\text{NdFeO}_3$  a partir de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Eq. 3.21). A análise do conteúdo deste produto oxidado foi realizada por meio de ICP OES, que tem como princípio a análise quantitativa elementar, portanto, não sendo observado o teor percentual dos óxidos. Além disso, estas duas análises elementares, antes e depois da primeira etapa de oxidação, foram realizadas em equipamentos

diferentes, sendo uma no LACOR (Brasil) antes do envio pelos Correios e outra no IME-RWTH (Alemanha), evidenciando assim a diferença de composições, apesar de perdas insignificantes na realização dos experimentos. Observou-se então a diminuição de Nd e Fe, além da não-detecção de Tb, mas um ganho de massa para Pr, Dy e Co.

**Figura 57** – Balanço material, por etapa, da rota eletro-pirometalúrgica utilizada na recuperação de ETRs



Fonte: autor

Na etapa seguinte, onde duas fases distintas são geradas e separadas por propriedades físico-químicas, manifestou-se uma baixa eficiência no processo, no qual aproximadamente 16 % da massa dos ETRs foi aglomerada juntamente à corrente da fase metálica. O principal fator que gera essa ineficiente separação é o manuseio das fases sólidas formadas ao término do resfriamento. Uma das formas de evitar esta perda de ETRs é o basculamento de apenas uma das fases fundidas, ainda dentro do forno sob elevadas temperaturas, o que resultaria uma separação bem definida, mas exige precisão e um forno apto a tal procedimento.

A eficiência global da rota eletro-pirometalúrgica para os ETRs é apresentada na **Tabela 25**, cujos valores são menores do que aqueles da rota hidrometalúrgica. Como

já reportado, a eletrólise de sais fundidos, em escala industrial, possui rendimento de até 80 %, porém com matéria-prima não proveniente de sucatas eletrônicas, onde os óxidos de ETRs apresentam pureza de 99 % e majoritariamente provenientes de extrações por solventes (Vahidi e Zhao, 2018). Os parâmetros temperatura e composição do eletrólito precisam ser rigorosamente controlados ao longo da redução de ETRs, uma vez que mudanças sutis desencadeiam efeitos consideráveis no produto final.

**Tabela 25** – Eficiência global de recuperação de ETRs segundo a rota eletro-pirometalúrgica

	<b>Nd</b>	<b>Pr</b>	<b>Dy</b>	<b>Tb</b>
<b>Eficiência global de recuperação (%)</b>	21,27	37,58	0,11	0

## 7. CONCLUSÕES

Ambas as rotas de recuperação de elementos terras raras provenientes de ímãs de NdFeB de HDs de computadores foram capazes de gerar produtos passíveis de serem empregados na indústria de processamento destes metais, porém ainda com algum refino necessário. Todavia, destaca-se que ambos os produtos finais foram distintos, sendo o óxido de ETR, com teor de pureza satisfatoriamente elevado, e a liga didímio, contendo Nd e Pr na forma metálica também com baixo teor de contaminantes.

Entretanto, ao compará-las em relação às eficiências globais, por meio de balanço material, pode-se verificar que a rota hidrometalúrgica apresentou valores superiores a rota eletro-pirometalúrgica. Com uma eficiência global entre 82 e 89 % para os ETRs, considera-se que a rota hidrometalúrgica proposta foi bem sucedida, enquanto que a rota eletro-pirometalúrgica apenas atingiu um máximo de 37 %.

Conforme a **Tabela 3** (p. 30), cuja comparação entre as rotas de recuperação de ETRs é baseada em outras referências, e as duas rotas desenvolvidas e testadas neste estudo, percebe-se que de fato, a rota eletro-pirometalúrgica possui um grau de complexidade superior à rota hidrometalúrgica, e por isto apresentou eficiência global de recuperação de ETRs não satisfatória. O consumo energético é o destaque negativo da rota eletro-pirometalúrgica, uma vez que todas as três etapas empregam temperaturas acima de 700 °C. Além disto, esta rota demanda uma estrutura experimental robusta e bem estabelecida, com equipamentos específicos, e também um sistema de filtragem de gases do efeito estufa, como CO, CO<sub>2</sub> e CF<sub>4</sub>, que são gerados na etapa da eletrólise de sais fundidos. Adicionalmente, esta rota está sujeita a maiores perdas, principalmente na separação das fases metálica e escória, que é importante para a remoção de Fe. Embora empregue quantidade significativamente inferior de energia e não gere emissões atmosféricas, a rota hidrometalúrgica gera quantidades expressivas de efluentes líquidos corrosivos contendo impurezas. Entretanto, a rota hidrometalúrgica não proporciona como produto final uma liga metálica como a rota eletro-pirometalúrgica, mas apenas óxidos misturados, já que a precipitação seletiva entre os ETRs é de extrema dificuldade devido aos produtos de solubilidade serem similares.

## 8. SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

De forma a enriquecer as discussões aqui apresentadas e detalhar ainda mais os resultados, alguns experimentos e análises para estudos futuros são sugeridos:

- Realizar a lixiviação do ímã de NdFeB já moído com ácido oxálico a fim de avaliar um processo simultâneo de extração e precipitação;
- Abranger a faixa de pH para valores acima de 2 na avaliação da precipitação com ácido oxálico;
- Abranger também a faixa de pH na avaliação da precipitação de impurezas, tais como Fe;
- Verificar a composição do precipitado  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  de forma analítica;
- Verificar o grau de pureza do precipitado produto final  $\text{ETR}_2\text{O}_3$ ;
- Realizar análise do teor de óxidos após a etapa de oxidação na rota eletro-pirometalúrgica;
- Utilizar o método de bascular uma das fases fundidas, separando-a da outra, que contém majoritariamente Fe;
- Aprimorar a eletrólise de sais fundidos em relação à eficiência de corrente, aumentando o controle do processo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abbondanza, M.N.M., Souza, R.G., 2019. Estimating the generation of household e-waste in municipalities using primary data from surveys: A case study of Sao Jose dos Campos, Brazil. *Waste Manag.* 85, 374–384. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.12.040>
- ABDI, 2012. Logística Reversa de Equipamentos Eletroeletrônicos Análise de Viabilidade Técnica e Econômica. Agência Bras. Desenvolv. Ind. - ABDI 177.
- ABINEE, 2020. Economic Overview and Performance of the Sector 2020. São Paulo, SP.
- Abrahami, S.T., Xiao, Y., Yang, Y., 2015. Rare-earth elements recovery from post-consumer hard-disc drives. *Miner. Process. Extr. Metall.* 124, 106–115. <https://doi.org/10.1179/1743285514Y.0000000084>
- Araújo, M.G., Magrini, A., Mahler, C.F., Bilitewski, B., 2012. A model for estimation of potential generation of waste electrical and electronic equipment in Brazil. *Waste Manag.* 32, 335–342. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.09.020>
- Atkins, P., Paula, J. de, 2010. *Physical Chemistry*, 9th ed. W. H. Freeman and Company, New York, NY.
- Bandara, H.M.D., Field, K.D., Emmert, M.H., 2016. Rare earth recovery from end-of-life motors employing green chemistry design principles. *Green Chem.* 18, 753–759. <https://doi.org/10.1039/c5gc01255d>
- Bard, A.J., Faulkner, L.R., 2001. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd. ed. John Wiley & Sons.
- Barros Neto, B. de, Scarminio, I.S., Bruns, R.E., 2011. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimeno na ciência e na indústria*, 2<sup>a</sup>. ed. Editora da Unicamp, Campinas, SP.
- Behera, S.S., Parhi, P.K., 2016. Leaching kinetics study of neodymium from the scrap magnet using acetic acid. *Sep. Purif. Technol.* 160, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.014>
- Bian, Y.-Y., Guo, S.-Q., Xu, Y.-L., Tang, K., Lu, X.-G., Ding, W.-Z., 2015. Recovery of rare earth elements from permanent magnet scraps by pyrometallurgical process. *Rare Met.* <https://doi.org/10.1007/s12598-015-0554-x>
- Binnemans, K., Jones, P.T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Yang, Y., Walton, A.,

- Buchert, M., 2013. Recycling of rare earths: a critical review. *J. Clean. Prod.* 51, 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.037>
- Buahombura, P., Kareram, A., Piyawit, W., Boonmee, S., 2020. Hydrometallurgical process for selective extraction of Nd and rare-earth metals from end-of-life hard disk drives NdFeB magnet scrap. *Key Eng. Mater.* 845 KEM, 81–86. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.845.81>
- Buschow, K.H.J., Boer, F.R. De, 2003. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. Kluwer Academic, New York. <https://doi.org/10.1007/b100503>
- Cai, B., Liu, H., Kou, F., Yang, Y., Yao, B., Chen, X., Wong, D.S., Zhang, L., Li, J., Kuang, G., Chen, L., Zheng, J., Guan, D., Shan, Y., 2018. Estimating perfluorocarbon emission factors for industrial rare earth metal electrolysis. *Resour. Conserv. Recycl.* 136, 315–323. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.04.018>
- Chi, R., Xu, Z., 1999. Solution chemistry approach to the study of rare earth element precipitation by oxalic acid. *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* 30, 189–195. <https://doi.org/10.1007/s11663-999-0047-0>
- Coudurier, L., Hopkins, D.W., Wilkomirsky, I., 1985. *Fundamentals of Metallurgical Processes*, 2nd ed. Pergamon Press, Oxford, UK.
- Cox, C., Kynicky, J., 2017. The rapid evolution of speculative investment in the REE market before, during, and after the rare earth crisis of 2010-2012. *Extr. Ind. Soc.* <https://doi.org/10.1016/j.exis.2017.09.002>
- da Silva, R.G., de Moraes, C.A., Teixeira, L.V., de Oliveira, É.D., 2018. Selective removal of impurities from rare earth sulphuric liquor using different reagents. *Miner. Eng.* 127, 238–246. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.08.007>
- Das, G., Lencka, M.M., Eslamimanesh, A., Wang, P., Anderko, A., Riman, R.E., Navrotsky, A., 2019. Rare earth sulfates in aqueous systems: Thermodynamic modeling of binary and multicomponent systems over wide concentration and temperature ranges. *J. Chem. Thermodyn.* <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.10.020>
- De Castro, J.A., Rodrigues, D., De Campos, M.F., 2014. From Neodymium Oxide to NdFeB Alloy: An Overview on the Reduction Methods. 23rd Int. Work. Rare Earth Futur. Perm. Magnets Their Appl. 358–360. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3487.0807>

- Dean, J.A., 1999. Lange's Handbook of Chemistry, 15th ed. McGraw-Hill, Inc., USA.
- Dysinger, D.K., Murphy, J.E., 1994. Electrowinning of Neodymium From a Molten Oxide-Fluoride Electrolyte. U.S. Department of the Interior, Springfield, VA, USA.
- Echegaray, F., 2015. Consumers' reactions to product obsolescence in emerging markets: the case of Brazil. *J. Clean. Prod.* 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.08.119>
- European Commission, 2017. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions on the 2017 list of Critical Raw Materials for the EU, Official Journal of the European Union. Brussels.
- Feldhaus, D., 2018. Investigation of anodic processes during molten salt electrolysis of didymium. RWTH Aachen.
- Firdaus, M., Rhamdhani, M.A., Durandet, Y., Rankin, W.J., McGregor, K., 2016. Review of High-Temperature Recovery of Rare Earth (Nd/Dy) from Magnet Waste. *J. Sustain. Metall.* 2, 276–295. <https://doi.org/10.1007/s40831-016-0045-9>
- Firdaus, M., Rhamdhani, M.A., Rankin, W.J., Pownceby, M., Webster, N.A.S., D'Angelo, A.M., McGregor, K., 2018. High temperature oxidation of rare earth permanent magnets. Part 1 – Microstructure evolution and general mechanism. *Corros. Sci.* 133, 374–385. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.01.040>
- Foosnaes, T., Grjotheim, K., Huglen, R., Kvande, H., Lillebuen, B., Møllerud, T., Naterstad, T., 1993. Introduction to Aluminium Electrolysis - Understanding the Hall-Héroult Process, 2nd ed. Aluminium-Verlag GmbH, Düsseldorf, Germany.
- Forti, V., Baldé, C.P., Kuehr, R., Bel, G., 2020. The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential. Bonn/Geneva/Rotterdam.
- Friedrich, B., Kruse, S., Raulf, K., Pretz, T., 2015. Recovery of rare earth elements from NdFeB based grinding slurries, in: Proceedings of EMC 2015. pp. 1015–1025. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.28318.13127>
- Fu, X., Han, X., Du, Z., Feng, H., Li, Y., 2013. Microstructural investigation of Nd-rich phase in sintered Nd-Fe-B magnets through electron microscopy. *J. Rare Earths* 31, 765–771. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60355-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60355-X)
- Gamburg, Y.D., Zangari, G., 2011. Theory and Practice of Metal Electrodeposition, Electrodeposition from Ionic Liquids. Springer New York, New York, NY.

<https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9669-5>

- Geankopolis, C.J., 1993. Transport Processes and Unit Operations, 3rd ed. ed. Prentice-Hall International, Inc.
- Gunn, G., 2015. Critical Metals Handbook. Wiley. [https://doi.org/10.1016/S0065-2156\(09\)70001-8](https://doi.org/10.1016/S0065-2156(09)70001-8)
- Guo, X., Sietsma, J., Yang, Y., 2014. Solubility of rare earth oxides in molten fluorides, in: ERES2014: 1st European Rare Earth Resources Conference. Milos, pp. 149–155.
- Gupta, C.K., Krishnamurthy, N., 2016. Extractive metallurgy of rare earths. {CRC} Press.
- Guyonnet, D., Planchon, M., Rollat, A., Escalon, V., Tuduri, J., Charles, N., Vaxelaire, S., Dubois, D., Fargier, H., 2015. Material flow analysis applied to rare earth elements in Europe. *J. Clean. Prod.* <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.04.123>
- Habib, K., 2019. A product classification approach to optimize circularity of critical resources – the case of NdFeB magnets. *J. Clean. Prod.* <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.048>
- Han, K.N., 2020. Characteristics of precipitation of rare earth elements with various precipitants. *Minerals* 10. <https://doi.org/10.3390/min10020178>
- Herbst, J.F., Croat, J.J., 1991. Neodymium-iron-boron permanent magnets. *J. Magn. Magn. Mater.* 100, 57–78. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(91\)90812-O](https://doi.org/10.1016/0304-8853(91)90812-O)
- Huang, C., Liu, X., Gao, Y., Liu, S., Li, B., 2016. Cathodic processes of neodymium(III) in LiF-NdF<sub>3</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> melts. *Faraday Discuss.* 190, 339–349. <https://doi.org/10.1039/c6fd00014b>
- IDEC, 2013. Ciclo de Vida de Eletroeletrônicos [WWW Document]. URL [http://www.idec.org.br/uploads/testes\\_pesquisas/pdfs/market\\_analysis.pdf](http://www.idec.org.br/uploads/testes_pesquisas/pdfs/market_analysis.pdf) (accessed 12.11.20).
- Işildar, A., Rene, E.R., van Hullebusch, E.D., Lens, P.N.L., 2017. Electronic waste as a secondary source of critical metals: Management and recovery technologies. *Resour. Conserv. Recycl.* <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.07.031>
- Jacobson, J., Kim, A., 1987. Oxidation behavior of Nd-Fe-B magnets. *J. Appl. Phys.* 61, 3763–3765. <https://doi.org/10.1063/1.338635>
- Jha, M.K., Kumari, A., Panda, R., Rajesh Kumar, J., Yoo, K., Lee, J.Y., 2016. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. *Hydrometallurgy* 165, 2–26.

- <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.035>
- Jiles, D., 1998. Introduction to magnetism and magnetic materials, 2. ed. ed. Chapman & Hall, London [u.a].
- Kikuchi, Y., Matsumiya, M., Kawakami, S., 2014. Extraction of rare earth ions from Nd-Fe-B magnet wastes with TBP in tricaprylmethylammonium nitrate. *Solvent Extr. Res. Dev.* 21, 137–145. <https://doi.org/10.15261/serdj.21.137>
- Kim, C.J., Yoon, H.S., Chung, K.W., Lee, J.Y., Kim, S.D., Shin, S.M., Lee, S.J., Joe, A.R., Lee, S. II, Yoo, S.J., Kim, S.H., 2014. Leaching kinetics of lanthanum in sulfuric acid from rare earth element (REE) slag. *Hydrometallurgy* 146, 133–137. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.04.003>
- Kisza, A., 2006. The capacitance of the diffuse layer of electric double layer of electrodes in molten salts. *Electrochim. Acta* 51, 2315–2321. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.03.093>
- Kruse, S., Raulf, K., Pretz, T., Friedrich, B., 2017. Influencing Factors on the Melting Characteristics of NdFeB-Based Production Wastes for the Recovery of Rare Earth Compounds. *J. Sustain. Metall.* 3, 168–178. <https://doi.org/10.1007/s40831-016-0093-1>
- Kruse, S., Raulf, K., Trentmann, A., Pretz, T., Friedrich, B., 2015. Processing of Grinding Slurries Arising from NdFeB Magnet Production. *Chemie Ing. Tech.* 87, 1589–1598. <https://doi.org/10.1002/cite.201500070>
- Kumari, A., Jha, M.K., Pathak, D.D., 2020. An innovative environmental process for the treatment of scrap Nd-Fe-B magnets. *J. Environ. Manage.* 273, 111063. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111063>
- Kumari, A., Sinha, M.K., Pramanik, S., Sahu, S.K., 2018. Recovery of rare earths from spent NdFeB magnets of wind turbine: Leaching and kinetic aspects. *Waste Manag.* 75, 486–498. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.01.033>
- Kwon, S., Ryu, H.Y., Cho, S.H., Lee, J.H., 2020. Effect of the electrolyte composition on the electrochemical behavior of Nd fluoride complex in a LiF-NdF<sub>3</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molten salt. *J. Electroanal. Chem.* 879, 114751. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114751>
- Lai, W., Liu, M., Li, C., Suo, H., Yue, M., 2014. Recovery of a composite powder from NdFeB slurry by co-precipitation. *Hydrometallurgy* 150, 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.08.014>

- Lee, C.-H.H., Chen, Y.-J.J., Liao, C.-H.H., Popuri, S.R., Tsai, S.-L.L., Hung, C.-E.E., 2013. Selective Leaching Process for Neodymium Recovery from Scrap Nd-Fe-B Magnet. *Metall. Mater. Trans. A* 44, 5825–5833. <https://doi.org/10.1007/s11661-013-1924-3>
- Li, Z., Diaz, L.A., Yang, Z., Jin, H., Lister, T.E., Vahidi, E., Zhao, F., 2019. Comparative life cycle analysis for value recovery of precious metals and rare earth elements from electronic waste. *Resour. Conserv. Recycl.* <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.05.025>
- Liu, F., Porvali, A., Halli, P., Wilson, B.P., Lundström, M., 2020a. Comparison of Different Leaching Media and Their Effect on REEs Recovery from Spent Nd-Fe-B Magnets. *Jom* 72, 806–815. <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03844-7>
- Liu, F., Porvali, A., Wang, J.L., Wang, H., Peng, C., Wilson, B.P., Lundström, M., 2020b. Recovery and separation of rare earths and boron from spent Nd-Fe-B magnets. *Miner. Eng.* 145, 106097. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106097>
- Liu, H., Pourret, O., Guo, H., Bonhoure, J., 2017. Rare earth elements sorption to iron oxyhydroxide: Model development and application to groundwater. *Appl. Geochemistry* 87, 158–166. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.10.020>
- Lyman, B.J.W., Palmer, G.R., 1993. Recycling of Neodymium Iron Boron Magnet Scrap.
- Makarova, I., Ryl, J., Sun, Z., Kurilo, I., Górnicka, K., Laatikainen, M., Repo, E., 2020. One-step recovery of REE oxalates in electro-leaching of spent NdFeB magnets. *Sep. Purif. Technol.* 251, 117362. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117362>
- Mancheri, N.A., Sprecher, B., Bailey, G., Ge, J., Tukker, A., 2019. Effect of Chinese policies on rare earth supply chain resilience. *Resour. Conserv. Recycl.* 142, 101–112. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.11.017>
- Marra, A., Cesaro, A., Belgiorno, V., 2018. Separation efficiency of valuable and critical metals in WEEE mechanical treatments. *J. Clean. Prod.* <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.112>
- Mathias, S., Christian, H., Ruediger, K., Federico, M. galini, Claudia, M., Christina, M., Esther, M., Feng, W., Schluep, M., Christian, H., Kuehr, R., Magalini, F., Claudia, M., Christina, M., Esther, M., Wang, F., Hagelueken, C., Kuehr, R., Magalini, F., Maurer, C., Meskers, C., Mueller, E., Wang, F., 2009. RECYCLING – FROM E-WASTE TO RESOURCES, United Nations Environment Programme.

- Milicevic, K., Feldhaus, D., Friedrich, B., 2018. Conditions and mechanisms of gas emissions from didymium electrolysis and its process control. *Miner. Met. Mater. Ser. Part F4*, 1435–1441. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-72284-9\\_187](https://doi.org/10.1007/978-3-319-72284-9_187)
- Minitab, I., 2013. Minitab.
- Montgomery, D., 2001. *Design and Analysis of Experiments*, 5th ed. ed. John Wiley.
- Morrice, E., Henrie, T.A., 1967. *Electrowinning High-purity Neodymium, Praseodymium, and Didymium Metals from Their Oxides*. Washington, D.C.
- Mueller, S., 2010. *Upgrading and Repairing PCs*, 19th ed, Xtemp-01. Pearson Education, Inc.
- München, D.D., Veit, H.M., 2017. Neodymium as the main feature of permanent magnets from hard disk drives (HDDs). *Waste Manag.* 61, 372–376. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.01.032>
- Nakamoto, M., Kubo, K., Katayama, Y., Tanaka, T., Yamamoto, T., 2012. Extraction of Rare Earth Elements as Oxides from a Neodymium Magnetic Sludge. *Metall. Mater. Trans. B* 43, 468–476. <https://doi.org/10.1007/s11663-011-9618-y>
- Önal, M.A.R., Borra, C.R., Guo, M., Blanpain, B., Van Gerven, T., 2017a. Hydrometallurgical recycling of NdFeB magnets: Complete leaching, iron removal and electrolysis. *J. Rare Earths* 35, 574–584. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)60950-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60950-5)
- Önal, M.A.R., Borra, C.R., Guo, M., Blanpain, B., Van Gerven, T., 2015. Recycling of NdFeB Magnets Using Sulfation, Selective Roasting, and Water Leaching. *J. Sustain. Metall.* 1, 199–215. <https://doi.org/10.1007/s40831-015-0021-9>
- Önal, M.A.R., Jönsson, C., Zhou, W., Van Gerven, T., Guo, M., Walton, A., Blanpain, B., 2017b. Comparative oxidation behavior of Nd-Fe-B magnets for potential recycling methods: Effect of hydrogenation pre-treatment and magnet composition. *J. Alloys Compd.* 728, 727–738. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.046>
- Pan, S., 2013. *Rare Earth Permanent-Magnet Alloys' High Temperature Phase Transformation*. Springer, Beijing, China.
- Parliament, E., 2012. Directive 2012/19/EU on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE). Off. J. Eur. Union.
- Paulick, H., Machacek, E., 2017. The global rare earth element exploration boom: An analysis of resources outside of China and discussion of development

- perspectives. *Resour. Policy* 52, 134–153.  
<https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2017.02.002>
- Prakash, V., Sun, Z.H.I., Sietsma, J., Yang, Y., 2014. Electrochemical Recovery of Rare Earth Elements From Magnet Scraps - a Theoretical Analysis, in: *Proceedings of 1st European Rare Earth Resources Conference (ERES)*. pp. 163–170.
- Puigdomenech, I., 2015. *Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software*.
- Rabatho, J.P., Tongamp, W., Takasaki, Y., Haga, K., Shibayama, A., 2013. Recovery of Nd and Dy from rare earth magnetic waste sludge by hydrometallurgical process. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 15, 171–178.  
<https://doi.org/10.1007/s10163-012-0105-6>
- Rademaker, J.H., Kleijn, R., Yang, Y., 2013. Recycling as a Strategy against Rare Earth Element Criticality: A Systemic Evaluation of the Potential Yield of NdFeB Magnet Recycling. *J. Environ. Sci. Technol.* 47, 10129–10136.  
<https://doi.org/10.1021/es305007w>
- Reimer, M. V., Schenk-Mathes, H.Y., Hoffmann, M.F., Elwert, T., 2018. Recycling decisions in 2020, 2030, and 2040—when can substantial NdFeB extraction be expected in the EU? *Metals (Basel)*. 8. <https://doi.org/10.3390/met8110867>
- Richardson, J.F., Harker, J.H., Backhurst, J.R., 2001. *Particle Technology and Separation Processes*, 5th ed.
- Rodrigues, A.C., Boscov, M.E.G., Günther, W.M.R., 2020. Domestic flow of e-waste in São Paulo, Brazil: Characterization to support public policies. *Waste Manag.* 102, 474–485. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.052>
- Schulze, R., Abbasalizadeh, A., Bulach, W., Schebek, L., Buchert, M., 2018. An Ex-ante LCA Study of Rare Earth Extraction from NdFeB Magnet Scrap Using Molten Salt Electrolysis. *J. Sustain. Metall.* 9. <https://doi.org/10.1007/s40831-018-0198-9>
- Schulze, R., Buchert, M., 2016. Estimates of global REE recycling potentials from NdFeB magnet material. *Resour. Conserv. Recycl.* 113, 12–27.  
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.05.004>
- Schweitzer, G.K., Pesterfield, L.L., 2010. *The Aqueous Chemistry of Elements*, Journal of Chemical Information and Modeling. Oxford University Press, Inc.
- Shamsuddin, M., 2016. *Physical Chemistry of Metallurgical Processes*. Phys. Chem.

- Metall. Process. 1–592. <https://doi.org/10.1002/9781119078326>
- Shittu, O.S., Williams, I.D., Shaw, P.J., 2020. Global E-waste management: Can WEEE make a difference? A review of e-waste trends, legislation, contemporary issues and future challenges. *Waste Manag.* 120, 549–563. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.10.016>
- Sprecher, B., Kleijn, R., Kramer, G.J., 2014a. Recycling Potential of Neodymium: The Case of Computer Hard Disk Drives. *J. Environ. Sci. Technol.* 48, 9506–9513. <https://doi.org/10.1021/es501572z>
- Sprecher, B., Xiao, Y., Walton, A., Speight, J., Harris, R., Kleijn, R., Visser, G., Kramer, G.J., 2014b. Life cycle inventory of the production of rare earths and the subsequent production of NdFeB rare earth permanent magnets. *Environ. Sci. Technol.* 48, 3951–3958. <https://doi.org/10.1021/es404596q>
- Statista, 2020. Global shipment figures for Hard Disk Drives [WWW Document]. URL <https://www.statista.com/statistics/398951/global-shipment-figures-for-hard-disk-drives/> (accessed 1.8.21).
- Stefanidaki, E., Hasiotis, C., Kontoyannis, C., 2001. Electrodeposition of neodymium from LiF – NdF<sub>3</sub> – Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> melts. *Electrochim. Acta* 46, 2665–2670.
- STEP, 2014. Solving the E-Waste Problem (Step) White Paper. One Global Definition of E-waste. Step 3576, 13.
- Steubing, B., Böni, H., Schluep, M., Silva, U., Ludwig, C., 2010. Assessing computer waste generation in Chile using material flow analysis. *Waste Manag.* 30, 473–482. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.09.007>
- Stewart, M., Roebuck, B., Gee, M.G., 1991. Oxidation sizing of iron and iron-neodymium-boron powders. *J. Mater. Sci.* 26, 1401–1408. <https://doi.org/10.1007/BF00544485>
- Sun, Z., Cao, H., Xiao, Y., Sietsma, J., Jin, W., Agterhuis, H., Yang, Y., 2017. Toward Sustainability for Recovery of Critical Metals from Electronic Waste: The Hydrochemistry Processes. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5, 21–40. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00841>
- Suresh, S.S., Bonda, S., Mohanty, S., Nayak, S.K., 2018. A review on computer waste with its special insight to toxic elements, segregation and recycling techniques. *Process Saf. Environ. Prot.* <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.03.003>
- Tian, Y., Liu, Z., Zhang, G., 2019. Recovering REEs from NdFeB wastes with high

- purity and efficiency by leaching and selective precipitation process with modified agents. *J. Rare Earths*. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.10.002>
- Todorovsky, D.S., Milanova, M.M., Minkova, N.L., Balarev, C., 1993. Solubility of some lanthanide sulfates in polycomponent systems containing H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Monatshefte für Chemie* 124, 673–679.
- Tuncuk, A., Stazi, V., Akcil, A., Yazici, E.Y., Deveci, H., 2012. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. *Miner. Eng.* 25, 28–37. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.019>
- Tunsu, C., 2018. Hydrometallurgy in the recycling of spent NdFeB permanent magnets, in: *Waste Electrical and Electronic Equipment Recycling: Aqueous Recovery Methods*. Elsevier Ltd, pp. 175–211. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102057-9.00008-1>
- Tunsu, C., Petranikova, M., Gergorić, M., Ekberg, C., Retegan, T., 2015. Reclaiming rare earth elements from end-of-life products: A review of the perspectives for urban mining using hydrometallurgical unit operations. *Hydrometallurgy* 156, 239–258. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.06.007>
- Ueberschaar, M., Rotter, V.S., 2015. Enabling the recycling of rare earth elements through product design and trend analyses of hard disk drives. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 17, 266–281. <https://doi.org/10.1007/s10163-014-0347-6>
- Vahidi, E., Zhao, F., 2018. Assessing the environmental footprint of the production of rare earth metals and alloys via molten salt electrolysis. *Resour. Conserv. Recycl.* 139, 178–187. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.08.010>
- van der Sloot, H.A., Heasman, L., Quevauviller, P., 1998. *Studies in Environmental Science 70 - Harmonization of Leaching/ Extraction tests*. Elsevier, Amsterdam.
- Van Loy, S., Önal, M.A.R., Binnemans, K., Van Gerven, T., 2020. Recovery of valuable metals from NdFeB magnets by mechanochemically assisted ferric sulfate leaching. *Hydrometallurgy* 191, 105154. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105154>
- Vander Hoogerstraete, T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Binnemans, K., 2014. From NdFeB magnets towards the rare-earth oxides: a recycling process consuming only oxalic acid. *RSC Adv.* 4, 64099–64111. <https://doi.org/10.1039/C4RA13787F>
- Veit, H.M., Bernardes, A.M., 2015. *Electronic Waste: Generation and Management*, in: Veit, H.M., Moura Bernardes, A. (Eds.), *Electronic Waste*. Springer International

- Publishing, pp. 3–12. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-15714-6\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-15714-6_2)
- Venkatesan, P., Vander Hoogerstraete, T., Binnemans, K., Sun, Z., Sietsma, J., Yang, Y., 2018. Selective Extraction of Rare-Earth Elements from NdFeB Magnets by a Room-Temperature Electrolysis Pretreatment Step. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6, 9375–9382. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01707>
- Vogel, H., Flerus, B., Stoffner, F., Friedrich, B., 2017. Reducing Greenhouse Gas Emission from the Neodymium Oxide Electrolysis. Part I: Analysis of the Anodic Gas Formation. *J. Sustain. Metall.* 3, 99–107. <https://doi.org/10.1007/s40831-016-0086-0>
- Vogel, H., Friedrich, B., 2017. Reducing Greenhouse Gas Emission from the Neodymium Oxide Electrolysis. Part II: Basics of a Process Control Avoiding PFC Emission. *Int. J. Nonferrous Metall.* 06, 27–46. <https://doi.org/10.4236/ijnm.2017.63003>
- Widmer, R., Oswald-Krapf, H., Sinha-Khetriwal, D., Schnellmann, M., Böni, H., 2005. Global perspectives on e-waste. *Environ. Impact Assess. Rev.* <https://doi.org/10.1016/j.eiar.2005.04.001>
- Wu, X., Zhou, F., Feng, J., Liu, X., Zhang, Z., Chi, R., 2019. Direct reuse of rare earth oxalate precipitation mother liquor for rare earth leaching. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 55, 760–769. <https://doi.org/10.5277/ppmp19002>
- XU, T., ZHANG, X., LIN, Z., LÜ, B., MA, C., Gao, X., 2010. Recovery of rare earth and cobalt from Co-based magnetic scraps. *J. Rare Earths* 28, 485–488. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60355-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60355-9)
- Yan, G., McGuinness, P.J., Farr, J.P.G., Harris, I.R., 2009. Environmental degradation of NdFeB magnets. *J. Alloys Compd.* 478, 188–192. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.153>
- Yang, Y., Walton, A., Sheridan, R., Güth, K., Gauß, R., Gutfleisch, O., Buchert, M., Steenari, B.-M., Van Gerven, T., Jones, P.T., Binnemans, K., 2017. REE Recovery from End-of-Life NdFeB Permanent Magnet Scrap: A Critical Review. *J. Sustain. Metall.* 3, 122–149. <https://doi.org/10.1007/s40831-016-0090-4>
- Yingnakorn, T., Laokhen, P., Sriklang, L., Patcharawit, T., Khumkoa, S., 2020. Study on recovery of rare earth elements from NdFeB magnet scrap by using selective leaching. *Mater. Sci. Forum* 1009 MSF, 149–154. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1009.149>

- Yoon, H.-S., Kim, C.-J., Chung, K.W., Lee, S.-J., Joe, A.-R., Shin, Y.-H., Lee, S.-I., Yoo, S.-J., Kim, J.-G., 2014. Leaching kinetics of neodymium in sulfuric acid from E-scrap of NdFeB permanent magnet. *Korean J. Chem. Eng.* 31, 706–711. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0259-5>
- Zakotnik, M., Tudor, C.O., 2015. Commercial-scale recycling of NdFeB-type magnets with grain boundary modification yields products with “designer properties” that exceed those of starting materials. *Waste Manag.* 44, 48–54. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.07.041>
- Zhang, L., Xu, Z., 2016. A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment. *J. Clean. Prod.* 127, 19–36. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.004>
- Zhang, W., Noble, A., Ji, B., Li, Q., 2020. Effects of contaminant metal ions on precipitation recovery of rare earth elements using oxalic acid. *J. Rare Earths.* <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.11.008>
- Zhu, X., Sun, S., Liu, C., Tu, G., 2018. Solubility of RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RE = La and Nd) in light rare earth fluoride molten salts. *J. Rare Earths* 36, 765–771. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.03.004>

# ANEXO I

Tabela 5. Limites unilaterais da distribuição F de Fisher-Snedecor ao nível de 5% de probabilidade.

GL	V1																			
V2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	40	60	120	240
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.0	243.9	244.7	245.4	245.9	248.0	251.1	252.2	253.3	253.8
2	18.513	19.000	19.164	19.247	19.296	19.329	19.353	19.371	19.385	19.396	19.405	19.412	19.419	19.424	19.429	19.446	19.471	19.479	19.487	19.492
3	10.128	9.552	9.277	9.117	9.013	8.941	8.887	8.845	8.812	8.785	8.763	8.745	8.729	8.715	8.703	8.660	8.594	8.572	8.549	8.538
4	7.709	6.944	6.591	6.388	6.256	6.163	6.094	6.041	5.999	5.964	5.936	5.912	5.891	5.873	5.858	5.803	5.717	5.688	5.658	5.643
5	6.608	5.786	5.409	5.192	5.050	4.950	4.876	4.818	4.772	4.735	4.704	4.678	4.655	4.636	4.619	4.558	4.464	4.431	4.398	4.382
6	5.987	5.143	4.757	4.534	4.387	4.284	4.207	4.147	4.099	4.060	4.027	4.000	3.976	3.956	3.938	3.874	3.774	3.740	3.705	3.687
7	5.591	4.737	4.347	4.120	3.972	3.866	3.787	3.726	3.677	3.637	3.603	3.575	3.550	3.529	3.511	3.445	3.340	3.304	3.267	3.249
8	5.318	4.459	4.066	3.838	3.688	3.581	3.500	3.438	3.388	3.347	3.313	3.284	3.259	3.237	3.218	3.150	3.043	3.005	2.967	2.947
9	5.117	4.256	3.863	3.633	3.482	3.374	3.293	3.230	3.179	3.137	3.102	3.073	3.048	3.025	3.006	2.936	2.826	2.787	2.748	2.727
10	4.965	4.103	3.708	3.478	3.326	3.217	3.135	3.072	3.020	2.978	2.943	2.913	2.887	2.865	2.845	2.774	2.661	2.621	2.580	2.559
11	4.844	3.982	3.587	3.357	3.204	3.095	3.012	2.948	2.896	2.854	2.818	2.788	2.761	2.739	2.719	2.646	2.531	2.490	2.448	2.426
12	4.747	3.885	3.490	3.259	3.106	2.996	2.913	2.849	2.796	2.753	2.717	2.687	2.660	2.637	2.617	2.544	2.426	2.384	2.341	2.319
13	4.667	3.806	3.411	3.179	3.025	2.915	2.832	2.767	2.714	2.671	2.635	2.604	2.577	2.554	2.533	2.459	2.339	2.297	2.252	2.230
14	4.600	3.739	3.344	3.112	2.958	2.848	2.764	2.699	2.646	2.602	2.565	2.534	2.507	2.484	2.463	2.388	2.266	2.223	2.178	2.155
15	4.543	3.682	3.287	3.056	2.901	2.790	2.707	2.641	2.588	2.544	2.507	2.475	2.448	2.424	2.403	2.328	2.204	2.160	2.114	2.090
16	4.494	3.634	3.239	3.007	2.852	2.741	2.657	2.591	2.538	2.494	2.456	2.425	2.397	2.373	2.352	2.276	2.151	2.106	2.059	2.035
17	4.451	3.592	3.197	2.965	2.810	2.699	2.614	2.548	2.494	2.450	2.413	2.381	2.353	2.329	2.308	2.230	2.104	2.058	2.011	1.986
18	4.414	3.555	3.160	2.928	2.773	2.661	2.577	2.510	2.456	2.412	2.374	2.342	2.314	2.290	2.269	2.191	2.063	2.017	1.968	1.943
19	4.381	3.522	3.127	2.895	2.740	2.628	2.544	2.477	2.423	2.378	2.340	2.308	2.280	2.256	2.234	2.155	2.026	1.980	1.930	1.905
20	4.351	3.493	3.098	2.866	2.711	2.599	2.514	2.447	2.393	2.348	2.310	2.278	2.250	2.225	2.203	2.124	1.994	1.946	1.896	1.870
21	4.325	3.467	3.072	2.840	2.685	2.573	2.488	2.420	2.366	2.321	2.283	2.250	2.222	2.197	2.176	2.096	1.965	1.916	1.866	1.839
22	4.301	3.443	3.049	2.817	2.661	2.549	2.464	2.397	2.342	2.297	2.259	2.226	2.198	2.173	2.151	2.071	1.938	1.889	1.838	1.811
23	4.279	3.422	3.028	2.796	2.640	2.528	2.442	2.375	2.320	2.275	2.236	2.204	2.175	2.150	2.128	2.048	1.914	1.865	1.813	1.785
24	4.260	3.403	3.009	2.776	2.621	2.508	2.423	2.355	2.300	2.255	2.216	2.183	2.155	2.130	2.108	2.027	1.892	1.842	1.790	1.762
25	4.242	3.385	2.991	2.759	2.603	2.490	2.405	2.337	2.282	2.236	2.198	2.165	2.136	2.111	2.089	2.007	1.872	1.822	1.768	1.740
26	4.225	3.369	2.975	2.743	2.587	2.474	2.388	2.321	2.265	2.220	2.181	2.148	2.119	2.094	2.072	1.990	1.853	1.803	1.749	1.720
27	4.210	3.354	2.960	2.728	2.572	2.459	2.373	2.305	2.250	2.204	2.166	2.132	2.103	2.078	2.056	1.974	1.836	1.785	1.731	1.702
28	4.196	3.340	2.947	2.714	2.558	2.445	2.359	2.291	2.236	2.190	2.151	2.118	2.089	2.064	2.041	1.959	1.820	1.769	1.714	1.685
29	4.183	3.328	2.934	2.701	2.545	2.432	2.346	2.278	2.223	2.177	2.138	2.104	2.075	2.050	2.027	1.945	1.806	1.754	1.698	1.669
30	4.171	3.316	2.922	2.690	2.534	2.421	2.334	2.266	2.211	2.165	2.126	2.092	2.063	2.037	2.015	1.932	1.792	1.740	1.683	1.654
40	4.085	3.232	2.839	2.606	2.449	2.336	2.249	2.180	2.124	2.077	2.038	2.003	1.974	1.948	1.924	1.839	1.693	1.637	1.577	1.544
50	4.034	3.183	2.790	2.557	2.400	2.286	2.199	2.130	2.073	2.026	1.986	1.952	1.921	1.895	1.871	1.784	1.634	1.576	1.511	1.476
60	4.001	3.150	2.758	2.525	2.368	2.254	2.167	2.097	2.040	1.993	1.952	1.917	1.887	1.860	1.836	1.748	1.594	1.534	1.467	1.430
80	3.960	3.111	2.719	2.486	2.329	2.214	2.126	2.056	1.999	1.951	1.910	1.875	1.845	1.817	1.793	1.703	1.545	1.482	1.411	1.370
100	3.936	3.087	2.696	2.463	2.305	2.191	2.103	2.032	1.975	1.927	1.886	1.850	1.819	1.792	1.768	1.676	1.515	1.450	1.376	1.333
120	3.920	3.072	2.680	2.447	2.290	2.175	2.087	2.016	1.959	1.910	1.869	1.834	1.803	1.775	1.750	1.659	1.495	1.429	1.352	1.307
240	3.881	3.033	2.642	2.409	2.252	2.136	2.048	1.977	1.919	1.870	1.829	1.793	1.761	1.733	1.708	1.614	1.445	1.375	1.290	1.237

Fonte: BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS (2011)

## ANEXO II

Fatores	GdL				SQ				MQ				F				p			
	Nd	Pr	Dy	Tb	Nd	Pr	Dy	Tb	Nd	Pr	Dy	Tb	Nd	Pr	Dy	Tb	Nd	Pr	Dy	Tb
<b>A</b>	1	1	1	1	1800,33	679,20	1977,37	1951,09	1800,33	679,20	1977,37	1951,09	178,50	52,90	202,25	109,59	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>B</b>	1	1	1	1	3,82	0,06	1,99	10,66	3,82	0,06	1,99	10,66	0,38	0,00	0,20	0,60	0,547	0,948	0,658	0,450
<b>C</b>	1	1	1	1	0,41	11,99	32,82	47,68	0,41	11,99	32,82	47,68	0,04	0,93	3,36	2,68	0,842	0,348	0,086	0,121
<b>D</b>	1	1	1	1	2027,08	1105,84	2074,28	2348,30	2027,08	1105,84	2074,28	2348,30	200,98	86,12	212,16	131,90	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>AB</b>	1	1	1	1	0,33	9,57	43,13	153,12	0,33	9,57	43,13	153,12	0,03	0,75	4,41	8,60	0,859	0,401	0,052	0,010
<b>AC</b>	1	1	1	1	0,15	1,41	8,33	5,67	0,15	1,41	8,33	5,67	0,01	0,11	0,85	0,32	0,905	0,745	0,370	0,580
<b>AD</b>	1	1	1	1	1661,54	1182,16	2197,83	2325,55	1661,54	1182,16	2197,83	2325,55	164,73	92,07	224,80	130,62	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>BC</b>	1	1	1	1	21,81	31,83	5,81	10,62	21,81	31,83	5,81	10,62	2,16	2,48	0,59	0,60	0,161	0,135	0,452	0,451
<b>BD</b>	1	1	1	1	0,46	4,12	39,24	50,03	0,46	4,12	39,24	50,03	0,05	0,32	4,01	2,81	0,833	0,579	0,062	0,113
<b>CD</b>	1	1	1	1	0,13	6,93	6,81	20,94	0,13	6,93	6,81	20,94	0,01	0,54	0,70	1,18	0,911	0,473	0,416	0,294
<b>ABC</b>	1	1	1	1	9,38	139,25	96,58	138,99	9,38	139,25	96,58	138,99	0,93	10,84	9,88	7,81	0,349	0,005	0,006	0,013
<b>ABD</b>	1	1	1	1	3,41	28,72	9,93	33,89	3,41	28,72	9,93	33,89	0,34	2,24	1,02	1,90	0,569	0,154	0,328	0,187
<b>ACD</b>	1	1	1	1	0,01	4,07	3,80	9,63	0,01	4,07	3,80	9,63	0,00	0,32	0,39	0,54	0,974	0,581	0,542	0,473
<b>BCD</b>	1	1	1	1	15,94	68,63	3,20	23,49	15,94	68,63	3,20	23,49	1,58	5,35	0,33	1,32	0,227	0,034	0,575	0,268
<b>ABCD</b>	1	1	1	1	5,69	83,86	1,72	0,12	5,69	83,86	1,72	0,12	0,56	6,53	0,18	0,01	0,464	0,021	0,681	0,935
<b>Erro</b>	16	16	16	16	161,38	205,45	156,43	284,85	10,09	12,84	9,78	17,80								
<b>Total</b>	31	31	31	31	5711,87	3563,07	6659,27	7414,67												

A = razão sólido/líquido (g.mL<sup>-1</sup>), B = temperatura (°C), C = tempo (min), D = concentração H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (mol.L<sup>-1</sup>). Células em verde = valor de p < 0,05, o que indica significância.

### ANEXO III

Fatores	GdL				SQ				MQ				F				p			
	Nd	Pr	Dy	Tb	Nd	Pr	Dy	Tb	Nd	Pr	Dy	Tb	Nd	Pr	Dy	Tb	Nd	Pr	Dy	Tb
<b>A</b>	3	3	3	3	7761,70	6874,60	8197,60	7191,90	2587,23	2291,54	2732,54	2397,31	194,23	118,76	166,11	161,77	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>D</b>	3	3	3	3	2893,40	2252,20	3409,70	3584,90	964,48	750,73	1136,56	1194,97	72,40	38,91	69,09	80,64	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>AD</b>	9	9	9	9	2870,50	2736,40	2871,80	3634,20	318,95	304,04	319,09	403,80	23,94	15,76	19,40	27,25	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Erro</b>	16	16	16	16	213,10	308,70	263,20	237,10	13,32	19,30	16,45	14,82								
<b>Total</b>	31	31	31	31	13738,80	12171,90	14742,30	14648,10												

A = razão sólido/líquido (g.mL<sup>-1</sup>), D = concentração H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (mol.L<sup>-1</sup>). Células em verde = valor de p < 0,05, o que indica significância.