

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS  
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL  
NÍVEL MESTRADO**

**AGNES MITZI KICH**

**AVALIAÇÃO DO BENEFICIAMENTO E RECUPERAÇÃO DE MATERIAIS  
CRÍTICOS DE ÍMÃS DE NdFeB PÓS-CONSUMO**

**SÃO LEOPOLDO**

**2025**

AGNES MITZI KICH

**AVALIAÇÃO DO BENEFICIAMENTO E RECUPERAÇÃO DE MATERIAIS  
CRÍTICOS DE ÍMÃS DE NdFeB PÓS-CONSUMO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS).

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Feliciane Andrade Brehm

São Leopoldo

2025

K46a

Kich, Agnes Mitzi.

Avaliação do beneficiamento e recuperação de materiais críticos de ímãs de NdFeB pós-consumo / por Agnes Mitzi Kich. – 2025.

121 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) — Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, São Leopoldo, RS, 2025.

“Orientadora: Dra. Feliciane Andrade Brehm”.

1. Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos. 2. Hard disk drivers (HDS). 3. Materiais críticos. 4. Ímãs de NdFeB. 5. Recuperação. 6. Decrepitação por hidrogênio. 7. Reciclagem. 8. Elementos terras raras. I. Título.

CDU: 628.4:621.38

AGNES MITZI KICH

**AVALIAÇÃO DO BENEFICIAMENTO E RECUPERAÇÃO DE MATERIAIS  
CRÍTICOS DE ÍMÃS DE NdFeB PÓS-CONSUMO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS).

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Feliciane Andrade Brehm

Aprovado em 26 de março de 2025.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes – UNISINOS

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Iara Janaína Fernandes – UNISINOS

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Daiane Calheiro Evaldt – UNILA

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por sempre terem me incentivado em todas as etapas de minha vida. Agradeço por todo suporte, zelo e apoio incondicional, pela educação que tive e pelo que sou hoje, meus sinceros agradecimentos.

À minha família e amigos com quem compartilhei a vivência deste trabalho.

À minha orientadora professora Dr<sup>a</sup>. Feliciane Andrade Brehm pela orientação, auxílio e apoio durante o período de desenvolvimento deste trabalho, por todos os momentos de dúvidas solucionadas, de conselhos e por sempre acreditar no meu potencial e me incentivar.

Às bolsistas de IC Milena e Camila que sempre estiveram dispostas a me ajudar quando precisei e solicitei apoio.

À Cooperativa Paulo Freire pela coleta dos HDs e ao professor Carlos e professora Feliciane pela logística de recebimento e entrega na Unisinos.

Aos Laboratoristas Cláudia, Mateus, Michele e Sandy do Laboratório de Materiais de Construção por todo o apoio no desenvolvimento de testes.

Ao professor Rafael do LdTM – UFRGS pelo apoio e orientação para realização dos ensaios de decrepitação por hidrogênio na UFRGS.

Ao professor Carlos Würzel e Jocelito pelo suporte nos testes de sinterização realizados no Instituto Federal sul-rio-grandense, campus Sapucaia do Sul.

Ao pessoal do Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais e itt Oceaneon pelo auxílio na realização dos ensaios de FRX, DRX, ICP-OES e MEV.

Às Laboratoristas do Laboratório de Química e Farmácia pelo empréstimo e uso da mufla.

Aos Laboratoristas do Laboratório de Fabricação Mecânica e ao professor Wagner pela fabricação do reator e da matriz utilizados no desenvolvimento dessa pesquisa.

Aos técnicos do ISI Engenharia de Polímeros pelo apoio na realização dos ensaios de MEV.

À todos que de forma direta ou indireta contribuíram na realização deste trabalho.

## RESUMO

O aumento da geração de Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos (REEE) tem se tornado uma preocupação global sendo impulsionado pelo rápido avanço tecnológico e pelo aumento do consumo de dispositivos eletrônicos. A disposição inadequada desses resíduos não só tem o potencial de causar impactos ambientais negativos, como também resulta na perda de recursos valiosos, incluindo elementos terras raras (ETR), essenciais para a produção de tecnologias modernas. Diante desse cenário, este estudo avaliou a viabilidade da reciclagem de ímãs de NdFeB provenientes de HDs pós-consumo por meio da recuperação desses materiais. Foi utilizada a metodologia de decrepitação por hidrogênio (DH) como etapa inicial para a extração e separação dos ímãs. Esse processo foi aplicado com o objetivo de recuperar os materiais para posterior fabricação de ímãs reciclados por meio da rota convencional de metalurgia do pó. A etapa de preparo dos pós para posterior compactação dos corpos de prova, foi adaptada para reduzir impactos ambientais e riscos ocupacionais, eliminando o uso de solventes na etapa de moagem. Essa modificação visou minimizar a geração de efluentes líquidos perigosos e a exposição dos trabalhadores a substâncias tóxicas, além da simplificação do processo. Os ímãs de NdFeB dos REEE foram caracterizados através das técnicas de ICP-OES, DRX, FRX e MEV. A utilização da DH demonstrou um aumento significativo na eficiência da moagem dos ímãs, passando de 25,33% para 73,33%. Esse percentual refere-se à quantidade de material efetivamente moído dentro do mesmo tempo de moagem. No entanto, a etapa de sinterização apresentou resultados insatisfatórios, pois a ausência de solventes na moagem comprometeu a granulometria e a compactação dos corpos de prova, favorecendo a oxidação e prejudicando a coesão dos ímãs obtidos. A pesquisa reforça a necessidade de controle rigoroso das condições de processamento para minimizar esses efeitos. Os resultados obtidos através das micrografias de MEV indicam que a DH é uma abordagem promissora para a reciclagem de ímãs de NdFeB. Contudo, ajustes são necessários para viabilizar a produção de ímãs reciclados, destacando a recuperação de REEE como estratégia fundamental para reduzir a extração de matérias-primas críticas e promovendo a circularidade de materiais.

**Palavras-chave:** resíduos de equipamentos eletroeletrônicos; HDs; materiais críticos; ímãs de NdFeB; recuperação; decrepitação por hidrogênio.

## ABSTRACT

The increase in Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) generation has become a global concern, driven by rapid technological advancement and the growing consumption of electronic devices. The improper disposal of this waste not only has the potential to cause negative environmental impacts but also results in the loss of valuable resources, including rare earth elements (REEs), which are essential for the production of modern technologies. In this context, this study evaluated the feasibility of recycling NdFeB magnets from post-consumer hard disk drives (HDDs) through the recovery of these materials. The hydrogen decrepitation (HD) method was employed as an initial step for the extraction and separation of the magnets. This process was applied with the goal of recovering materials for the subsequent production of recycled magnets using the conventional powder metallurgy route. The powder preparation stage, prior to compacting the test specimens, was adapted to reduce environmental impact and occupational risks by eliminating the use of solvents during milling. This modification aimed to minimize the generation of hazardous liquid effluents and workers' exposure to toxic substances, while also simplifying the process. NdFeB magnets from WEEE were characterized using ICP-OES, XRD, XRF, and SEM techniques. The use of HD demonstrated a significant increase in the grinding efficiency of the magnets, rising from 25.33% to 73.33%. This percentage refers to the amount of material effectively ground within the same milling time. However, the sintering stage yielded unsatisfactory results, as the absence of solvents during milling affected particle size distribution and specimen compaction, promoting oxidation and compromising the cohesion of the resulting magnets. The research highlights the need for strict control of processing conditions to minimize these effects. The SEM micrographs indicate that HD is a promising approach for NdFeB magnet recycling. Nevertheless, adjustments are required to enable the effective production of recycled magnets, emphasizing WEEE recovery as a key strategy for reducing the extraction of critical raw materials and promoting material circularity.

**Keywords:** waste electrical and electronic equipment; HDDs; critical materials; NdFeB magnets; recovery; hydrogen decrepitation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Algumas das metas dos ODS que este estudo de pesquisa contempla ..	23
Figura 2 – Etapas do ciclo de vida dos EEE.....	25
Figura 3 – Categorias dos REEE .....	26
Figura 4 – Elementos encontrados nos REEE .....	27
Figura 5 – Progresso das legislações referentes ao setor de EEE no Brasil .....	30
Figura 6 – Taxa percentual de coleta formal de REEE por continente .....	35
Figura 7 – Matérias-primas críticas a curto prazo (a) e médio prazo (b) .....	39
Figura 8 – Localização do ímã de um HD, em destaque na região vermelha em (a) e ímã preso ao suporte (b) .....	43
Figura 9 – Previsão de fornecimento <i>versus</i> demanda do óxido de neodímio .....	44
Figura 10 – Fluxograma básico do processo de fabricação de ímãs permanentes...	48
Figura 11 – Esquema do processo de sinterização e seus estágios elementares ....	51
Figura 12 – Processos para reciclagem de ímãs de NdFeB .....	54
Figura 13 – Processo de decrepitação por hidrogênio .....	57
Figura 14 – Comparativo dos impactos ambientais de 1 kg de ímã reciclado de forma direta com 1 kg de ímã primário equivalente.....	62
Figura 15 – Fluxograma para desenvolvimento do estudo.....	64
Figura 16 – Etapas para desmontagem dos HDs para segregação dos componentes, com interesse principal no ímã de NdFeB.....	66
Figura 17 – Preparo das amostras de “Ímãs REEE” em cadinho de porcelana para desmagnetização .....	66
Figura 18 – Metodologia manual para fratura dos ímãs .....	67
Figura 19 – Etapas para moagem das amostras, sendo em (a) moinho excêntrico e em (b) amostras fragmentadas e corpos moedores .....	68
Figura 20 – Equipamento utilizado para realização do processo de decrepitação por hidrogênio (a), com o detalhamento das conexões de entrada e a saída de gás (b) ..	73
Figura 21 – Esquema das etapas e parâmetros utilizados no processo de DH .....	74
Figura 22 – Matriz para a fabricação dos corpos de prova .....	77
Figura 23 – Processo de segregação de alguns dos componentes dos ímãs .....	78
Figura 24 – HD com alguns de seus componentes segregados .....	79
Figura 25 – Ímãs de NdFeB utilizados para desenvolvimento desse projeto .....	79
Figura 26 – Ímãs REEE sem o revestimento de proteção.....	80

Figura 27 – Ímãs de NdFeB após fratura manual.....	80
Figura 28 – Ímãs de NdFeB de HDs para realização dos testes de eficiência de moagem sendo “Ímã REEE” em (a) e “Ímã após DH” em (b).....	88
Figura 29 – Difratoograma da amostra “ímã REEE – moído” (a) e “ímã após DH – moído” (b).....	89
Figura 30 – Sobreposição dos difratogramas das amostras “ímã REEE – moído” e “ímã após DH – moído” .....	91
Figura 31 – Mapeamento Elementar da amostra de “Ímã REEE – moído” .....	92
Figura 32 – Mapeamento Elementar da amostra de “Ímã após DH – moído” .....	93
Figura 33 – Comparativo da morfologia da superfície das amostras “Ímã REEE” e “Ímã após DH”, detector SE .....	94
Figura 34 – Morfologia da superfície da amostra “Ímã após DH” com diferentes detectores, evidenciando as regiões fraturadas .....	95
Figura 35 – Amostras de ímãs de NdFeB decrepitadas, com destaque para as regiões fraturadas .....	96
Figura 36 – Comparativo da superfície das amostras antes e após o processo DH, sendo (a) “Ímã REEE”, (b) e (c) “Ímã após DH” em diferentes regiões .....	97
Figura 37 – Registro das amostras após o processo de moagem .....	100
Figura 38 – Análise da distribuição dos pós <i>versus</i> tempo de moagem da amostra de “Ímã após DH”, sendo em (a) 45 min, (b) 90 min e (c) 120 min, em diferentes magnificações .....	101
Figura 39 – Diferença visual na coloração dos ímãs em pós, sendo a amostra de “ímã REEE – moído” em 45 min em (a) e “ímã após DH – moído” em 45 min em (b) ....	102
Figura 40 – Corpos de prova fabricados sem a coesão adequada .....	104
Figura 41 – Superfície das amostras de “ímã REEE” em (a) e dos ímãs após o processo de compactação em (b), com magnificação de 60x.....	106

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Principais elementos comuns encontrados nos REEE que oferecem riscos potenciais aos trabalhadores e ao meio ambiente .....	32
Quadro 2 – Concentração geográfica da produção dos ímãs de NdFeB .....	46
Quadro 3 – Comparativo dos parâmetros utilizado por diferentes autores .....	61
Quadro 4 – Nomenclatura das amostras.....	65
Quadro 5 – Técnicas de caracterização realizados nas amostras .....	69
Quadro 6 – Características dos corpos moedores utilizados .....	76

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição elementar qualitativa das amostras de ímãs .....	82
Tabela 2 – Análise de ICP-OES das amostras “ímã REEE - moído” .....	84
Tabela 3 – Composição de ímãs de NdFeB de REEE encontrada por diferentes autores, em percentual (%), para a análise de ICP-OES .....	85
Tabela 4 – Fases Cristalinas e Fichas Cristalográficas das Amostras “Ímã REEE – Moído” e “Ímã após DH – Moído” por Análise DRX.....	90
Tabela 5 – Eficiência de moagem das amostras antes e após o processo de decrepitação por hidrogênio.....	99

## LISTA DE SIGLAS

ABREE	Associação Brasileira de Reciclagem de Eletroeletrônicos e Eletrodomésticos
ACV	Avaliação Ciclo de Vida
BH <sub>máx</sub>	Produto de Energia Máximo
CDPs	Corpos de Prova
DRX	Difração de Raios-X
DH	Decrepitação por Hidrogênio
EDS	<i>Energy Dispersive System</i>
EEE	Equipamentos Eletroeletrônicos
ETR	Elementos Terras Raras
FRX	Fluorescência de Raios-X
HDs	<i>Hard Disk Drivers</i> - Drivers de disco rígido
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado
Oe	Oersteds
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mt	Toneladas Métricas
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
OTR	Óxido de Terras Raras
PEVs	Pontos de Entrega Voluntária
PLP	<i>Press-less-process</i>
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
REEE	Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
TR	Terras Raras
UE	União Europeia
USGS	<i>United States Geological Survey</i>

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
1.1 TEMA.....	18
1.2 DELIMITAÇÃO DO TEMA .....	18
1.3 OBJETIVOS.....	19
<b>1.3.1 Objetivo geral</b> .....	<b>19</b>
<b>1.3.2 Objetivos específicos</b> .....	<b>19</b>
1.4 JUSTIFICATIVA.....	19
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>24</b>
2.1 RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS – REEE .....	24
<b>2.1.1 Composição dos Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos</b> .....	<b>27</b>
<b>2.1.2 Políticas Ambientais</b> .....	<b>28</b>
<b>2.1.3 Potenciais impactos socioambientais e riscos ocupacionais do processamento de ETR e de REEE</b> .....	<b>31</b>
<b>2.1.4 Reciclagem de Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos</b> .....	<b>35</b>
2.2 ELEMENTOS TERRAS RARAS - ETRS .....	37
<b>2.2.1 Matéria-Prima Crítica</b> .....	<b>38</b>
2.3 ÍMÃS DE NDFEB .....	41
<b>2.3.1 Demandas futuras de ímãs de NdFeB</b> .....	<b>44</b>
<b>2.3.2 Propriedades Magnéticas dos Ímãs de NdFeB</b> .....	<b>46</b>
<b>2.3.3 Processo Produtivo para Fabricação de Ímãs de NdFeB</b> .....	<b>47</b>
2.3.3.1 Processo de moagem.....	48
2.3.3.2 Alinhamento das Partículas e Compactação .....	50
2.3.3.3 Sinterização e Tratamento Térmico.....	50
2.3.3.4 Magnetização .....	51
2.4 RECICLAGEM DE IMÃS NDFEB .....	52
<b>2.4.1 Métodos de Reciclagem de ímãs de NdFeB para recuperação de ETR</b> ...	<b>54</b>
2.4.1.1 Processos Hidrometalúrgicos .....	54
2.4.1.2 Processos Pirometalúrgicos .....	55
2.4.1.3 Processamento por Hidrogênio .....	56
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>64</b>
3.1 ETAPA 1: AMOSTRAGEM DOS ÍMÃS – OBJETIVO A.....	65
<b>3.1.1 Desmontagem manual</b> .....	<b>65</b>

<b>3.1.2</b>	<b>Desmagnetização</b>	<b>66</b>
<b>3.1.3</b>	<b>Retirada do recobrimento e fratura dos ímãs</b>	<b>67</b>
<b>3.1.4</b>	<b>Produção dos pós: Moagem em moinho excêntrico</b>	<b>68</b>
<b>3.2</b>	<b>ETAPA 2: ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO – OBJETIVO B</b>	<b>68</b>
<b>3.2.1</b>	<b>Fluorescência de Raios-X (FRX)</b>	<b>69</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)</b>	<b>70</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Difração de Raios-X (DRX)</b>	<b>70</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b>	<b>71</b>
<b>3.2.5</b>	<b>Determinação da densidade aparente dos pós</b>	<b>72</b>
<b>3.3</b>	<b>ETAPA 3: PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DOS ÍMÃS DE NDFEB POR DECREPITAÇÃO POR HIDROGÊNIO – OBJETIVO C</b>	<b>72</b>
<b>3.3.1</b>	<b>Decrepitação por hidrogênio - DH</b>	<b>72</b>
<b>3.4</b>	<b>ETAPA 4: AVALIAÇÃO DA MODIFICAÇÃO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE ÍMÃS ATRAVÉS DA MOAGEM A SECO – OBJETIVO D</b>	<b>75</b>
<b>3.4.1</b>	<b>Produção dos pós: Moagem em moinho de bolas do tipo excêntrico</b>	<b>75</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Alinhamento e prensagem das partículas – compactação</b>	<b>76</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Sinterização e Tratamento Térmico</b>	<b>77</b>
<b>4</b>	<b>ANÁLISE DOS RESULTADOS</b>	<b>78</b>
<b>4.1</b>	<b>ETAPA 1: AMOSTRAGEM DOS ÍMÃS – OBJETIVO A</b>	<b>78</b>
<b>4.1.1</b>	<b>Desmontagem manual dos HDs</b>	<b>78</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Retirada do recobrimento e fratura dos ímãs de NdFeB</b>	<b>80</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Produção dos pós: Moagem em moinho excêntrico</b>	<b>81</b>
<b>4.2</b>	<b>ETAPA 2: ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO INICIAL DOS ÍMÃS DE NDFEB – OBJETIVO B</b>	<b>81</b>
<b>4.2.1</b>	<b>FRX</b>	<b>81</b>
<b>4.2.2</b>	<b>ICP- OES</b>	<b>84</b>
<b>4.3</b>	<b>ETAPA 3: PROCESSO DE BENEFICIAMENTO PARA RECICLAGEM DOS ÍMÃS DE NDFEB POR DECREPITAÇÃO POR HIDROGÊNIO – OBJETIVO C</b>	<b>87</b>
<b>4.3.1</b>	<b>Decrepitação por hidrogênio – DH</b>	<b>88</b>
<b>4.4</b>	<b>ETAPA 2: ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS ÍMÃS DE NDFEB APÓS PROCESSO DE DECREPITAÇÃO POR HIDROGÊNIO – OBJETIVO B</b>	<b>89</b>
<b>4.4.1</b>	<b>DRX</b>	<b>89</b>
<b>4.4.2</b>	<b>MEV-EDS</b>	<b>92</b>

<b>4.4.3 Morfologia das partículas após processo de decrepitação por hidrogênio.....</b>	<b>94</b>
<b>4.5 ETAPA 4: AVALIAÇÃO DA MODIFICAÇÃO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE ÍMÃS ATRAVÉS DA MOAGEM A SECO – OBJETIVO D.....</b>	<b>98</b>
<b>4.5.1 Eficiência de moagem dos ímãs de NdFeB após o processo DH .....</b>	<b>98</b>
<b>4.5.2 Alinhamento e prensagem das partículas .....</b>	<b>103</b>
<b>4.5.3 Sinterização e Tratamento Térmico .....</b>	<b>106</b>
<b>4.5.4 Magnetização .....</b>	<b>107</b>
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>108</b>
<b>6 SUGESTÃO TRABALHOS FUTUROS: SÍNTESE INTEGRADA DOS OBJETIVOS, RESULTADOS E PROPOSTAS DE OTIMIZAÇÃO.....</b>	<b>110</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>111</b>
<b>APÊNDICE A – PLANILHA DE CONTROLE DOS HDS RECEBIDOS PELA COOPERATIVA PAULO FREIRE .....</b>	<b>121</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por equipamentos eletroeletrônicos (EEE) é impulsionada pelo rápido avanço das inovações tecnológicas, alinhada a obsolescência programada desses materiais que contribui para o aumento na geração de resíduos sólidos e para o maior consumo de matérias-primas destinadas a suprir essa demanda. Diante dessas questões, têm sido desenvolvidas novas metodologias que promovem a reciclagem de resíduos sólidos, com foco nos resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE), visando minimizar a extração de recursos naturais não renováveis para a fabricação de novos produtos. O desenvolvimento dessas metodologias também contribui para a redução do descarte inadequado de REEE no meio ambiente (BALDÉ *et al.*, 2024; STALTER, 2022).

Os REEE abrangem uma ampla variedade de dispositivos descartados por seus usuários, sem a intenção de reutilização. Esses resíduos correspondem ao pós-consumo de itens domésticos ou comerciais que possuem circuitos ou componentes elétricos alimentados por energia ou bateria (FORTI *et al.*, 2020). A classificação dos REEE inclui as categorias de: equipamentos de troca de temperatura; telas e monitores; equipamentos de grande porte; equipamentos pequenos; lâmpadas; e pequenos dispositivos de informática e telecomunicações. Cada categoria apresenta diferentes volumes de resíduos, valores econômicos, processos de coleta específicos e tecnologias de reciclagem (FORTI *et al.*, 2020).

Os dados mais recentes sobre a geração de REEE foram apresentados no relatório *The Global E-Waste Monitor 2024*. Segundo dados do relatório, a geração global de REEE alcançou 62 bilhões de kg em 2022, correspondendo a uma média de 7,8 kg per capita. Sendo que apenas 13,8 bilhões de kg (representando cerca de 22%) do REEE gerados foram documentados como adequadamente coletados e reciclados (BALDÉ *et al.*, 2024). Os países pertencentes a Ásia foram responsáveis pela geração de quase metade da produção mundial de REEE, com 30 bilhões de kg. Em relação a geração per capita, a Europa representou a maior geração de quantidade de REEE com 17,6 kg por pessoa, seguido por Oceania (16,1kg) e Américas (14,1 kg). Como essas são as regiões com a infraestrutura de coleta e reciclagem mais avançada, as taxas de coleta per capita também acompanham esses valores, representando 42,8%, 41,4% e 30%, respectivamente. Atualmente, o maior

gerador de REEE na América do Sul é o Brasil, com uma geração de 2,4 bilhões de kg anual, o que equivale a 11,4 kg per capita (BALDÉ *et al.*, 2024).

Os resíduos eletrônicos são regulamentados pelo Decreto nº 10.240/2020, que institui o sistema obrigatório de logística reversa. Esse decreto estabelece metas de coleta e reciclagem, visando atingir 30% ainda em 2025, além de definir responsabilidades e monitorar o ciclo de vida desses resíduos (BRASIL, 2020). No entanto, apesar dessas diretrizes, uma quantidade significativa de materiais recuperáveis de alto valor ainda deixa de ser coletada para reutilização e/ou reciclagem, muitas vezes resultando em descarte de maneira inadequada no meio ambiente (BALDÉ *et al.*, 2024). Esse descarte é particularmente problemático, pois os REEE contêm substâncias tóxicas em sua composição que, quando não tratados corretamente, podem causar impactos ambientais negativos e prejudicar a saúde dos seres vivos (BLANCO *et al.*, 2021). Além disso, os REEE são frequentemente considerados uma "mina urbana", pois, além de conterem materiais como metais preciosos e elementos terras raras (ETR) (UNU, 2014; FORTI *et al.*, 2020), também representam uma fonte significativa de recursos valiosos que, se adequadamente reciclados, podem ser recuperados para a produção de novos produtos.

Os ETR estão entre as matérias-primas com alto risco de falta de abastecimento, não só relacionado a disponibilidade geológica, mas também a instabilidades geopolíticas dos países fornecedores dessas matérias-primas, ao baixo potencial de reciclagem e a dificuldade de substituição desses elementos (XAVIER; LINS, 2018; ADIBI; LAFHAJ; PAYET, 2019). Os terras raras (TR) ou elementos terras raras são representados por 15 elementos químicos e estão listados na tabela periódica em lantanídeos (La–Lu) que compreendem os elementos químicos com números atômicos de 57 a 71, incluindo os metais de transição escândio (Sc) e ítrio (Y) (SMITH *et al.*, 2022). Esses elementos são quimicamente semelhantes e muitas vezes estão presentes nos mesmos depósitos minerais, são eles: Lantânio (La), Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd), Promécio (Pm), Samário (Sm), Európio (Eu), Gadolínio (Gd), Térbio (Tb), Disprósio (Dy), Hólmio (Ho), Érbio (Er), Túlio (Tm), Itérbio (Yb) e Lutécio (Lu) (EGGERT *et al.*, 2016; SMITH *et al.*, 2022).

Os ETR são relativamente abundantes na crosta terrestre, mas em menores concentrações mineráveis do que para a maioria das outras *commodities* (U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2023).

Segundo dados do Serviço Geológico dos Estados Unidos (*United States Geological Survey – USGS*) de 2024, o mercado de terras raras apresenta uma elevada concentração geográfica de produção, com a China dominando amplamente tanto a extração quanto a exportação desses elementos, representando mais de 70% da produção mundial. Estima-se que as reservas globais de ETR sejam de 120 milhões de toneladas. Sendo a ordem decrescente de reservas: China (44 milhões), Vietnã (22 milhões), Brasil (22 milhões) e Rússia (12 milhões). Apesar de Vietnã e Brasil terem grandes reservas, esses países não têm produção de ETR expressivas, ocupando apenas a nona e a décima colocação, ambos empatados com uma produção estimada de 1 mil toneladas ao ano (USGS, 2024).

A produção de matérias-primas que utilizam em sua composição ETR, inclui a produção de materiais de fontes primárias, neste caso, os ETR são extraídos diretamente das reservas (mineração) ou fontes secundárias (material reciclado) (SMITH *et al.*, 2022). Segundo Jyothi *et al.* (2020), ocorre pequena produção mundial de ETR oriundos de fontes secundárias, mas esses elementos podem ser extraídos de uma variedade de REEE, tais como, ligas em baterias e sucata, *smartphones* e ímãs permanentes presentes nos discos rígidos, também chamados de *Hard Disk Drivers* (HDs) de computadores e notebooks.

Entre os ETR, o Nd está entre os de maior interesse, devido a suas amplas aplicações que incluem tecnologias de energia limpa, tais como, como turbinas eólicas e veículos elétricos (CIACCI *et al.*, 2019). O Nd pode ser encontrado na composição de ímãs permanentes de neodímio-ferro-boro (NdFeB). O ímã de NdFeB registrou nos últimos anos uma alta na demanda devido a sua aplicação no setor de energia limpa que vem crescendo (KHANOLKAR; MONDAL; TRIPATHY, 2021).

Para enfrentar a crise de oferta de ímãs de terras raras e de outros elementos críticos, pesquisadores têm se concentrado no desenvolvimento de alternativas para substituir os ETR. Uma abordagem promissora para aumentar o fornecimento de Nd usado na fabricação de ímãs é a recuperação desse material por meio da reciclagem de resíduos de ímãs de NdFeB provenientes de diversos REEE (KHANOLKAR; MONDAL; TRIPATHY, 2021). Complementar à produção primária, a reciclagem de REEE contribui para a mitigação da volatilidade dos preços dos ETR, diversificando o suprimento desses elementos no mercado global (SMITH *et al.*, 2022).

A maioria das técnicas de reciclagem dos ímãs de NdFeB e de outros ETR são realizadas através de processos hidrometalúrgico ou pirometalúrgico. O método

hidrometalúrgico requer o desenvolvimento de muitas etapas antes da obtenção de novos ímãs, o que pode tornar o processo demorado e complexo. Além disso, há um alto consumo de produtos químicos, o que pode aumentar os custos e impactar de forma negativa o meio ambiente. Outro ponto negativo é a geração de grandes volumes de efluentes líquidos, que requerem tratamento adequado para evitar a contaminação ambiental (HAWKINS, 2024). Já no processo pirometalúrgico há um alto consumo energético devido às altas temperaturas necessárias para a purificação e obtenção dos ETRs (LIU *et al.*, 2024). A hidrometalurgia oferece vantagens ambientais em relação à pirometalurgia, como menor consumo de energia e emissões reduzidas de gases de efeito estufa (GEE) (CHEN *et al.*, 2023). No entanto, esse processo apresenta desafios, principalmente com a geração de resíduos químicos tóxicos devido ao uso de ácidos fortes e metais pesados, alto consumo de água e o risco de drenagem ácida de mina causada pela oxidação de sulfetos metálicos nos resíduos, pode acidificar o meio ambiente e mobilizar metais tóxicos, podendo contaminar o solo e recursos hídricos (HAWKINS, 2024).

Pesquisas sugerem que o hidrogênio pode ser uma solução de beneficiamento eficiente para a reciclagem de ímãs de NdFeB presentes em diversos REEE, promovendo a fragilização do material e facilitando seu processamento subsequente com menos etapas (BURKHARDT *et al.*, 2023). Esses ímãs reciclados podem ser fabricados por meio da rota de metalurgia do pó, sendo preparados a partir do processo de decrepitação por hidrogênio (DH) (SMITH *et al.*, 2022). A reciclagem direta de ímã-para-ímã (*magnet-to-magnet*), também conhecida como reciclagem de circuito curto, que emprega o processamento com hidrogênio, destaca-se como uma alternativa ambientalmente adequada. Esse método apresenta menores impactos ambientais e maior eficiência energética em comparação com os processos hidrometalúrgicos e pirometalúrgicos tradicionalmente usados para reciclar ímãs NdFeB pós-consumo (BURKHARDT *et al.*, 2023).

Na rota de reciclagem baseada na decrepitação por hidrogênio, o material fragmentado passa por moagem com o uso de solventes, compactação e sinterização, seguindo a rota tradicional para a produção desse tipo de ímã, na metodologia de ímã-para-ímã (ZAKOTNIK *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2014; MA *et al.*, 2020). Embora o processo de circuito curto para reciclagem de ímãs de NdFeB através do método DH apresente vantagens significativas, algumas etapas ainda dependem do uso de solventes orgânicos, tais como, ciclohexano e heptano, por exemplo. Os solventes utilizados no

processo de reciclagem de ímãs de NdFeB geralmente vêm de recursos fósseis, o que envolve impactos ambientais significativos durante sua extração, produção e posterior descarte. Isso contribui para a dependência de recursos não renováveis e promovendo desafios de sustentabilidade no ciclo de vida desses solventes. O uso desses solventes também exige etapas adicionais de tratamento para garantir a remoção adequada dos resíduos e minimizar impactos ambientais (ROY, 2000; TOBISZEWSKI, NAMIEŚNIK, PENA-PEREIRA, 2017). Além disso, o emprego de solventes potencialmente tóxicos acarreta riscos ocupacionais para os trabalhadores, expondo-os a substâncias perigosas, o que demanda medidas de segurança adequadas.

Sendo assim, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a viabilidade de adaptar o processo de reciclagem de ímãs de NdFeB utilizando o método de reciclagem de ímã-para-ímã, priorizando alternativas que minimizem o impacto ambiental e reduzam a exposição dos trabalhadores a riscos ocupacionais evitando o uso de solventes. Além da eficiência na recuperação, buscou-se desenvolver uma metodologia que torne o processo mais seguro, reduzindo a necessidade de tratamento de efluentes líquidos e a exposição a substâncias perigosas.

## 1.1 TEMA

O tema abordado nesta pesquisa refere-se ao processo de recuperação de ETR a partir de ímãs obtidos de resíduos sólidos. Esses ímãs são provenientes de HDs pós-consumo e, essa recuperação possibilita sua reciclagem para fabricação de ímãs sinterizados. Foi avaliada a viabilidade de modificações aplicadas na etapa de moagem das amostras, com o desenvolvimento de técnicas que minimizassem os impactos ambientais e os riscos ocupacionais relacionados ao uso de solventes.

## 1.2 DELIMITAÇÃO DO TEMA

Esta pesquisa teve como foco a avaliação da viabilidade da recuperação de ímãs de NdFeB retirados de HDs provenientes de REEE que apresentam ETR em sua composição. O estudo explora o potencial de reciclagem desses ímãs, com o objetivo de reutilizá-los como matéria-prima na fabricação de ímãs sinterizados reciclados. Para a recuperação, foi empregado o processo de decrepitação por hidrogênio e posterior rota da metalurgia do pó para produção dos ímãs.

A reciclagem de ímãs via decrepitação por hidrogênio se destaca por decompor o material de forma eficiente sem o uso de solventes potencialmente poluentes, ao contrário de metodologias convencionais como a lixiviação ácida e a extração por solventes. Esses processos químicos, amplamente utilizados na recuperação de terras raras, podem envolver o uso de ácidos fortes e compostos orgânicos, gerando resíduos tóxicos, exigindo medidas rigorosas de segurança para evitar riscos ocupacionais e impactos ambientais.

### 1.3 OBJETIVOS

#### 1.3.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste estudo foi avaliar a viabilidade ambiental e técnica da recuperação de materiais presentes na composição de ímãs de NdFeB provenientes de REEE.

#### 1.3.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos desta pesquisa são:

- a) Avaliar a eficiência do processo de beneficiamento das amostras de HDs;
- b) Avaliar as propriedades químicas e morfológicas das amostras de NdFeB como recebidos, após processo DH e dos ímãs sinterizados testados;
- c) Avaliar a viabilidade do uso da metodologia DH para o beneficiamento dos ímãs de NdFeB para recuperação de matéria-prima crítica oriunda de REEE;
- d) Avaliar a modificação do processo de fabricação de ímãs por metalurgia do pó, visando reduzir o uso de substâncias tóxicas na etapa de moagem, viabilizando a reinserção de materiais reciclados via reciclagem ímã-para-ímã modificada.

### 1.4 JUSTIFICATIVA

Os desafios no gerenciamento de REEE são recentes. Nossos hábitos de consumo, aliados à diversidade de produtos eletroeletrônicos, à evolução tecnológica cada vez mais acelerada e à obsolescência programada, contribuem para o aumento da geração de REEE descartados de forma inadequada. O descarte desses materiais sem a devida recuperação das matérias-primas presentes em sua composição,

representa um desperdício de recursos naturais (GIESE, 2021), especialmente quando se considera a alta demanda por matérias-primas na produção de EEE, o potencial risco de seus componentes e seu alto valor agregado (FORTI *et al.*, 2020).

De acordo com Forti *et al.* (2020), o aumento na geração de REEE, a ausência de um gerenciamento adequado desses resíduos sólidos e o descarte inadequado representam desafios significativos para o meio ambiente, a saúde humana e o alcance dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS). A reciclagem dos REEE promove a economia circular de matérias-primas críticas, contribuindo para o aumento da eficiência na recuperação de recursos para a fabricação de novos ímãs de NdFeB (KAYA *et al.*, 2021).

Entre os ETR presentes na composição dos ímãs de NdFeB, o Nd é uma das matérias-primas críticas de maior destaque atualmente. Isso ocorre devido ao seu papel essencial em diversas aplicações, incluindo tecnologias limpas voltadas para o uso de energia renovável. A reciclagem de REEE, como complemento à produção primária, poderia diversificar o suprimento de Nd (CIACCI *et al.*, 2019).

Preocupações originadas durante a crise dos ETR no início do ano de 2010, têm colocado um maior foco na necessidade do desenvolvimento de métodos para a reciclagem de fontes secundárias, incluindo os resíduos provenientes da produção de ímãs. A baixa quantidade desses ímãs em determinadas aplicações, construção complexa dos produtos e as dificuldades de separação, tornam sua reciclagem em larga escala um desafio (TUNSU, 2018). Entre as técnicas convencionais para a recuperação de ETR, esses elementos podem ser reciclados através das seguintes rotas de destaque: hidrometalúrgica e pirometalúrgica (SMITH *et al.*, 2022).

A principal dificuldade nos estudos voltados para o desenvolvimento de metodologias para recuperação dos ETR está na composição do material recuperado, uma vez que outros elementos residuais estão presentes junto ao elemento de interesse, tornando o processamento um desafio (WALTON, 2015; LUKOWIAK *et al.*, 2020). Além da complexidade na separação dos elementos de terras raras devido às suas propriedades físicas e químicas semelhantes, as metodologias tradicionalmente utilizadas na recuperação desses materiais frequentemente envolvem o uso de solventes e reagentes químicos agressivos, como ácidos fortes e extratores orgânicos (LUKOWIAK *et al.*, 2020). Esses processos geram resíduos potencialmente tóxicos, exigindo sistemas de tratamento específicos para mitigar impactos ambientais e riscos ocupacionais.

A manipulação desses compostos exige infraestrutura adequada e protocolos de segurança, elevando os desafios operacionais e os custos. Diante disso, cresce o interesse por alternativas mais sustentáveis que minimizem o uso de substâncias perigosas e seus impactos ambientais. A reciclagem desses materiais é justificada pela redução dos impactos ambientais negativos, como a contaminação do solo e dos recursos hídricos por metais pesados devido ao descarte inadequado dos REEE, pela conservação de recursos naturais não renováveis (como o Nd, classificado como matéria-prima crítica), pela diminuição da dependência de produtos importados, pela redução do consumo de energia e pela diminuição das emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (ZAKOTNIK *et al.*, 2008; ZAKOTNIK *et al.*, 2009).

Segundo Walton (2015), a reciclagem de ímãs NdFeB dos REEE é uma solução para a escassez de matérias-primas críticas. Ainda segundo o autor, a mineração e refino de ETR geram impactos ambientais e riscos aos trabalhadores devido à presença de elementos radioativos e ao uso de substâncias potencialmente poluidoras. Além disso, o aumento do uso de matérias-primas críticas e materiais fósseis aumenta a pegada ambiental dos EEE, com riscos de contaminação ambiental e exposição a materiais nocivos (WALTON, 2015; PARAJULY *et al.*, 2019).

Os HDs de computadores são considerados estratégicos para iniciativas de economia circular devido à presença de matérias-primas críticas, como os ímãs de terras raras, em sua composição. Os autores descreveram uma cadeia de valor ideal voltada à recuperação e reciclagem desses materiais, começando pela reutilização integral dos HDs e seus componentes sempre que possível, seguida pela reciclagem dos ímãs de NdFeB, extração de óxidos de terras raras, recuperação de metais básicos e, por fim, recuperação de energia. Tais ações se concentram na valorização dos metais e compostos presentes nos HDs, especialmente nos ímãs, promovendo a circularidade de recursos e reduzindo a dependência da extração de matérias-primas virgens (FROST *et al.*, 2021).

Nesse contexto, é necessário desenvolver novas tecnologias para a obtenção de ETR a partir da reciclagem de REEE, alterando o procedimento estratégico de recuperação de modo a gerar benefícios econômicos sem comprometer o meio ambiente ou a saúde dos seres vivos expostos a esses materiais. A demanda cada vez maior por ímãs permanentes de NdFeB levará o fornecimento global por óxido de neodímio ao desequilíbrio entre a produção e a demanda. Esse cenário justifica a busca por metodologias alternativas de recuperação, que permitam a reutilização

desse material sem os riscos associados a processos convencionais (TAKEHARA, 2015; CASTILLOUX, 2019). Dessa forma, a reciclagem segura e sustentável se torna uma estratégia essencial para garantir a disponibilidade desse recurso crítico.

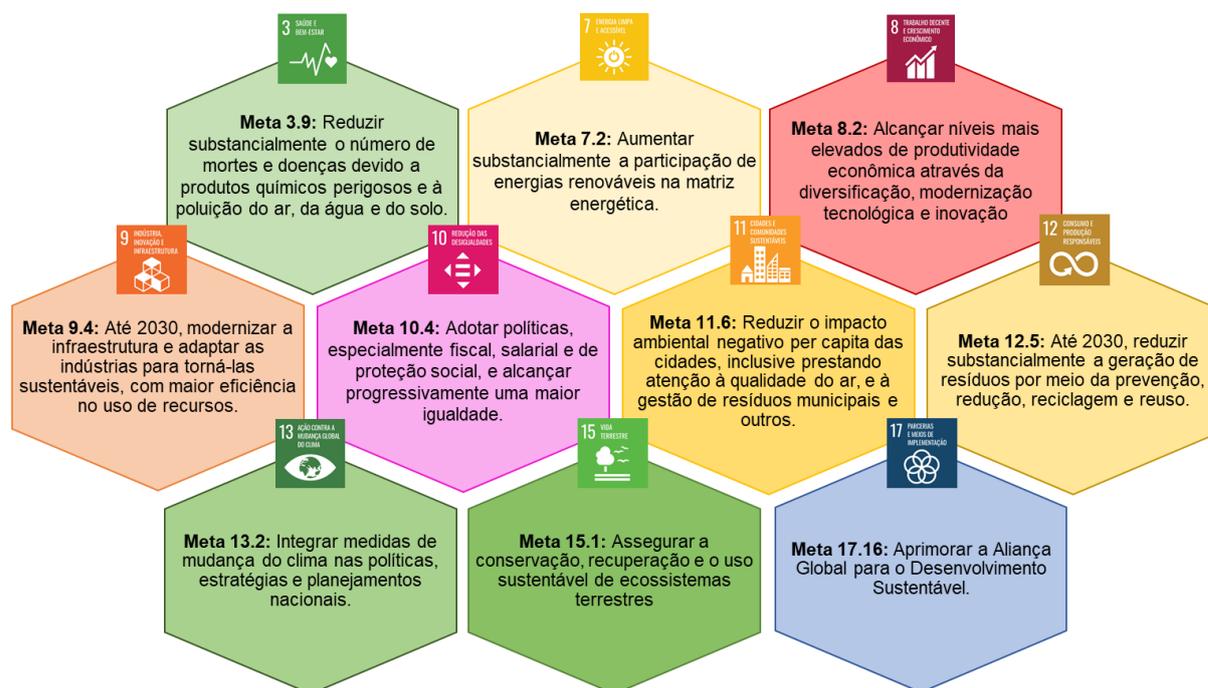
Como resultado da pesquisa na literatura sobre os estudos de recuperação de ETR, a reciclagem de ímãs de REEE recebeu a maior atenção, devido ao grande crescimento previsto na demanda por ímãs de NdFeB e à presença de um ETR altamente crítico em sua composição. O processo DH é um método adequado para reciclar ímãs de NdFeB provenientes de HDs de REEE. Dessa forma, no desenvolvimento deste trabalho, foi utilizado o processo de decrepitação por hidrogênio como agente de processamento dos ímãs de NdFeB, promovendo a recuperação desse material para sua aplicação na produção de ímãs sinterizados reciclados. Ressalta-se que ao longo do desenvolvimento do estudo, foram implementadas modificações visando a redução à exposição a substâncias potencialmente tóxicas, tais como, o uso de solventes. Dessa forma, buscou-se testar uma rota ambientalmente mais adequada e com menor risco de exposição à saúde.

O processo de reciclagem convencional é baseado na extração de metais por lixiviação, consumindo grandes quantidades de ácidos e reagentes químicos, inevitavelmente, gerando efluentes líquidos e resíduos orgânicos, com potencial de causar poluição ambiental, representando ameaças à saúde dos operadores e ao meio ambiente e utilizando recursos não renováveis nos seus ciclos de vida de produção (PRAKASH *et al.*, 2018; JIANG *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2020). Segundo Kaya *et al.* (2024), o processo de reciclagem dos ímãs de NdFeB deve seguir rotas eficazes para recuperação dos ETRs com forte seletividade contra impurezas, versátil o suficiente para trabalhar com uma variedade de composições complexas e diferentes concentrações de ETRs e ecologicamente correto, visando o baixo consumo de energia e produtos químicos e com a geração mínima de resíduos.

Visando atender essas diretrizes de processamento, optou-se por não utilizar solventes neste estudo, com base em princípios voltados para a modificação do processo, priorizando a saúde, segurança e a redução dos impactos ambientais negativos. Essa escolha também contribui para a minimização da geração de efluentes líquidos e elimina a necessidade de tratamentos complexos para os solventes, reduzindo a exposição durante o manuseio e armazenamento. Como consequência, esperou-se que o processo de moagem seja simplificado reduzindo também consumo energético.

O presente estudo se insere no campo técnico da recuperação de ETR presentes na composição de REEE a partir de ímãs de NdFeB. A gestão de REEE, por meio da recuperação desses materiais, pode impactar positivamente os ODS, através do uso eficiente de recursos, redução da poluição e reaproveitando de resíduos. Além disso, promove a melhoria da saúde e o bem-estar das comunidades ao destinar corretamente esse material ao meio ambiente. Sendo assim, o estudo está de acordo com os ODS da agenda de 2030, como destacado na Figura 1.

Figura 1 – Algumas das metas dos ODS que este estudo de pesquisa contempla



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Esta pesquisa está inserida no Desenvolvimento Técnico Industrial, da Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), aprovada na Chamada Pública Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI), FINEP e Ação Transversal – Materiais Avançados e Minerais Estratégicos, iniciado em maio de 2020. O projeto mencionado, tem como objetivo principal a reciclagem de metais terras raras, metais nobres e críticos presentes em REEE visando suprir a demanda crescente destes materiais. Salienta-se que, esse projeto de pesquisa também é parte integrante do projeto de desenvolvimento intitulado “Gestão, Logística Reversa, Beneficiamento, Caracterização e Recuperação de metais críticos de Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos”, possuindo metas correlacionadas com o projeto do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, será apresentada a revisão bibliográfica utilizada como base para fundamentar os assuntos referentes ao tema foco deste estudo de pesquisa. Em suma, o estado da arte se baseia nos conceitos referentes aos resíduos de equipamentos eletroeletrônicos, elementos terras raras, reciclagem de REEE, mineração urbana e a possível aplicação dos ETR recuperados dos ímãs de NdFeB através de processo de reciclagem para transformação de produto.

### 2.1 RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS – REEE

A geração de REEE é uma das que mais cresce em todo o mundo, compreendendo um fluxo importante em nível global devido à escassez e alto valor agregado dos materiais que os constituem (SHITTU; WILLIAMS; SHAW, 2020). Destaca-se ainda que, a reciclagem dos REEE é um tema desafiador, justamente pelos materiais que os compõe, pela sua heterogeneidade e pela presença de substâncias perigosas e de metais críticos, cuja recuperação se torna um atrativo atualmente (MARRA; CESARO; BELGIORNO, 2018).

Para um melhor entendimento do que se tratam os REEE, precisa-se ter bem definido o que são os equipamentos eletroeletrônicos. A definição de produtos eletroeletrônicos, de acordo como o Decreto nº 10.240, de 12 de fevereiro de 2020, é: “equipamentos de uso doméstico cujo funcionamento depende de correntes elétricas com tensão nominal de, no máximo, duzentos e quarenta volts” (BRASIL, 2020).

Nesse sentido, o termo referente aos REEE abrange itens relacionados com os EEE que foram descartados pelos seus usuários sem a intenção de reutilização após o seu funcionamento (fim da vida útil) ou obsolescência. Os EEE compreendem uma grande variedade de produtos, cada um com seu conteúdo de material exclusivo, forma de abordagens de descarte e reciclagem (BALDÉ *et al.*, 2024).

Segundo os autores Baldé *et al.* (2024), os equipamentos eletroeletrônicos de uso doméstico podem ser classificados em seis categorias, sendo elas:

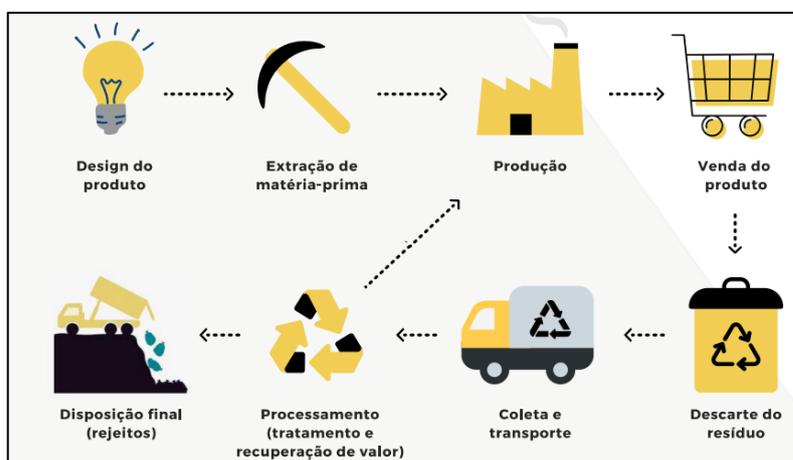
1. Equipamento de Troca de Temperatura: equipamentos de resfriamento e congelamento, essa categoria inclui itens como refrigeradores, freezers, condicionadores de ar e bombas de calor.

2. Telas e Monitores: esta categoria inclui televisores, monitores, laptops, notebooks e tablets.
3. Lâmpadas: lâmpadas fluorescentes, de descarga de alta intensidade e LED.
4. Equipamentos Grandes: máquinas de lavar, secadoras de roupas, lava-louças, fogões elétricos, grandes impressoras, equipamentos de cópia e painéis fotovoltaicos.
5. Equipamentos Pequenos: esta categoria inclui aspiradores de pó, micro-ondas, brinquedos elétricos e eletrônicos, pequenas ferramentas elétricas e eletrônicas, pequenos instrumentos de monitoramento e controle etc.
6. Equipamentos de TI e Telecomunicações Pequenos: celulares e outros telefones, computadores pessoais, dispositivos GPS etc.

Historicamente, os impactos ambientais negativos dos primeiros EEE produzidos estavam relacionados principalmente com a fase de utilização, devido ao consumo excessivo de energia, por exemplo. Entretanto, conforme os EEE se tornam mais avançados e usam um número maior de recursos, os impactos ambientais estão mudando para os estágios de extração de matéria-prima, processo produtivo e posterior destinação (PARAJULY *et al.*, 2019).

Os EEE passam por vários estágios em seu ciclo de vida, desde a extração das matérias-primas até sua obsolescência e consequente descarte, etapa final que se tornou preocupação global, pois provoca um aumento da geração de resíduos sólidos (HUANG *et al.*, 2019; NUNES *et al.*, 2021). Como pode ser observado na Figura 2 apresentada a seguir, onde são ilustradas as etapas do ciclo de vida dos EEE.

Figura 2 – Etapas do ciclo de vida dos EEE



Fonte: Xavier; Ottoni; Sierpe (2021, p. 09).

As etapas desse ciclo abrangem desde o *design* inicial do produto até a disposição final, composta por rejeitos — materiais que não têm uma tecnologia ambientalmente viável para reciclagem ou reaproveitamento. Nesse contexto, a distinção entre o que é considerado resíduo ou não, se torna uma questão crucial especialmente no mercado de reciclagem e reaproveitamento. Embora nem todos os produtos descartados sejam inutilizáveis, muitos perdem seu valor de mercado por estarem obsoletos. Idealmente, no ciclo de vida dos EEE, a destinação dos REEE deveria ser feita por meio de etapas de coleta e transporte. Após essa fase, os REEE passariam por um processo de tratamento, visando a recuperação de materiais de alto valor (XAVIER; OTTONI; SIERPE, 2021). Como visto, ao fim de sua vida útil e uma vez esgotadas as possibilidades de reparo, utilização ou reuso, os EEE passam a ser classificados como resíduos sólidos (GIESE *et al.*, 2021). Nesse contexto, a distinção entre o que é considerado resíduo ou não se torna uma questão fundamental para o mercado de reciclagem e reaproveitamento. Assim, os REEE podem ser classificados de forma a direcioná-los adequadamente para o mercado de reciclagem e reaproveitamento, como ilustrado na Figura 3:

Figura 3 – Categorias dos REEE



Fonte: Giese *et al.* (2021, p. 22).

Em 2022, a categoria de pequenos equipamentos representou a maior parte da geração global de REEE com 20 bilhões de kg (cerca de um terço do total global). A segunda maior categoria foi a de grandes equipamentos, excluindo os painéis fotovoltaicos, com 15 bilhões de kg. As telas e monitores somaram 5,9 bilhões de kg, enquanto os pequenos equipamentos de TI e telecomunicações totalizaram 5 bilhões de kg e as lâmpadas representaram 2 bilhões de kg (BALDÉ *et al.*, 2024).

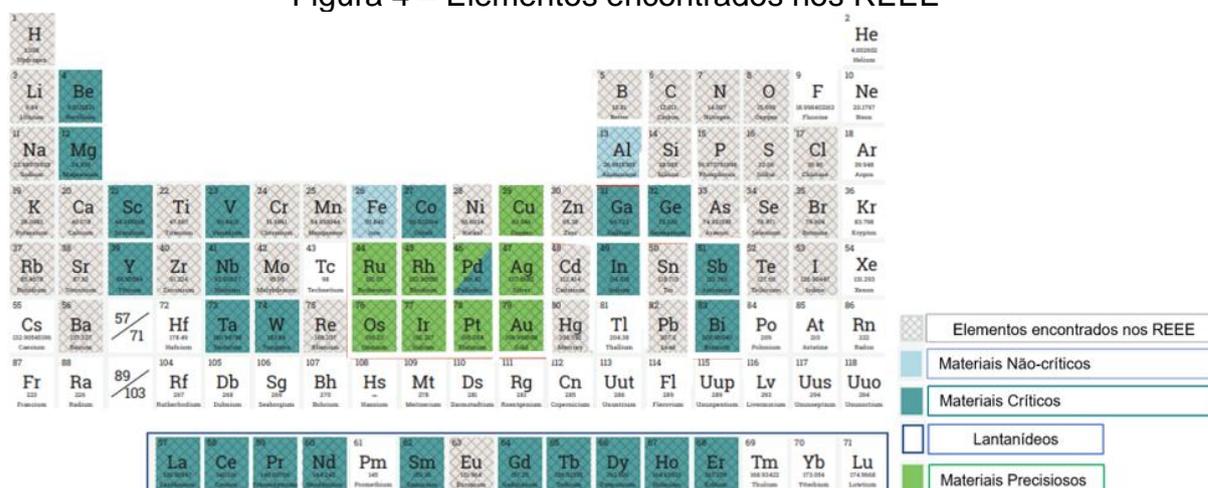
Compreender a composição dos REEE, incluindo seus componentes e materiais específicos, motiva iniciativas voltadas para a recuperação de recursos. A extração eficaz de materiais valiosos de dispositivos descartados promove a circularidade dos recursos, ao mesmo tempo em que diminui a dependência da

mineração e os impactos ambientais relacionados à extração de matérias-primas (BALDÉ *et al.*, 2024).

### 2.1.1 Composição dos Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos

Os REEE são caracterizados como um fluxo de resíduos único devido à sua diversidade, compostos por materiais e componentes variados, diferentes tipos de produtos, com a presença de peças miniaturizadas. A composição dos REEE varia conforme o tipo de equipamento, mas é principalmente formada por metais e polímeros (BALDÉ *et al.*, 2024). Na Figura 4, estão exemplificados os elementos da tabela periódica que podem estar presente na composição dos REEE.

Figura 4 – Elementos encontrados nos REEE



Fonte: Adaptado de Dubzer (2019).

A complexidade do gerenciamento dos REEE está na sua composição. Os equipamentos eletroeletrônicos são constituídos por uma gama extensa de diversos materiais. Cerca de 69 elementos distintos podem ser encontrados nos REEE, muitos deles podem ser tecnicamente recuperados, destacam-se metais comuns (ferro e alumínio), metais preciosos (ouro, prata, platina) e os ETR (Nd, Dy, Ga, entre outros) (BALDÉ *et al.*, 2017).

Em 2022, os REEE coletados globalmente eram compostos principalmente por metais (31 bilhões de kg) e polímeros (17 bilhões de kg), com o restante composto por materiais como ligas metálicas e vidro. Atualmente, a gestão inadequada dos REEE resulta na liberação anual de 58 mil kg de mercúrio e 45 milhões de kg de diferentes polímeros contendo retardadores de chama bromados no meio ambiente

(BALDÉ *et al.*, 2024). Em vista disso, a geração crescente de REEE representa uma ameaça ao meio ambiente, mas também oferece uma oportunidade de negócio para a extração de matérias-primas comuns, preciosas e críticas provenientes de fontes secundárias presentes nesses resíduos (BALDÉ *et al.*, 2022). A crescente demanda por ETR na indústria eletrônica tem impulsionado o interesse mundial pelos resíduos de REEE. A reciclagem desses materiais pode, assim, ser vista como uma oportunidade para promover a conservação de recursos primários e minimizar a geração de resíduos sólidos (MARRA; CESARO; BELGIORNO, 2018).

A gestão de REEE requer legislação específica e infraestrutura adequada de coleta (WAGNER *et al.*, 2022). Nos países em desenvolvimento, a falta de políticas públicas e legislações torna esse processo ainda mais desafiador (GIESE *et al.*, 2021).

### **2.1.2 Políticas Ambientais**

Uma regulamentação eficiente voltada a gestão dos REEE é fundamental para conter o crescimento dos fluxos não documentados desse tipo de resíduo, proteger o meio ambiente, a sociedade e a saúde humana, além de viabilizar a recuperação de recursos valiosos, garantindo a sustentabilidade das cadeias de suprimentos futuras (BALDÉ *et al.*, 2024).

Várias leis foram implementadas no Brasil para abordar a gestão de resíduos eletrônicos, tornando-o um dos pioneiros na América Latina na criação de legislações voltadas para o correto gerenciamento dos EEE e de seus resíduos. Em 2021, foi o primeiro ano da obrigatoriedade com metas específicas voltadas a reciclagem dos REEE no país (ABREE, 2022).

No Brasil, a destinação adequada dos resíduos, incluindo os REEE, é regulamentada pela Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), estabelecida pela Lei nº 12.305 de 2010 e pelo Decreto Federal nº 10.240 de 2020. A PNRS é composta por 57 artigos que fornecem os princípios essenciais para promover uma sociedade mais consciente. Elaborada para fortalecer a gestão integrada e sustentável, a PNRS estabelece diretrizes e metas voltadas para a minimização da geração de resíduos. Além disso, essa Lei determina a obrigatoriedade da criação dos Planos de Gestão de Resíduos e a implementação dos Sistemas de Logística Reversa para diferentes categorias de resíduos (GIESE *et al.*, 2021).

De acordo com o artigo 1º, a PNRS dispõe sobre:

os princípios, objetivos e instrumentos, bem como sobre as diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, incluídos os perigosos, às responsabilidades dos geradores e do poder público e aos instrumentos econômicos aplicáveis (BRASIL, 2020).

Os EEE são citados no caput do art. 33 do texto da PNRS e trata dos tipos de resíduo cujo descarte depende de um sistema de logística reversa específico, estabelecendo que:

Art. 33. São obrigados a estruturar e implementar sistemas de logística reversa, mediante retorno dos produtos após o uso pelo consumidor, de forma independente do serviço público de limpeza urbana e de manejo dos resíduos sólidos, os fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes de: (...) VI – produtos eletroeletrônicos e seus componentes (BRASIL, 2010).

A PNRS, por meio de seus artigos, introduz o conceito de responsabilidade compartilhada, que define que todos os envolvidos no ciclo de vida dos produtos — como fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes, consumidores e os responsáveis pelos serviços públicos de limpeza urbana e manejo de resíduos sólidos — têm responsabilidade sobre a gestão dos resíduos gerados (BRASIL, 2010). A Lei determina que esses agentes devem trabalhar para minimizar o volume de resíduos e rejeitos produzidos, além de mitigar os impactos ambientais e riscos à saúde humana (BRASIL, 2010). O objetivo da responsabilidade compartilhada é incentivar práticas de responsabilidade socioambiental por todos os envolvidos ao longo dessa cadeia de geração de resíduos (GIESE *et al.*, 2021).

Foi assinado em 2019 no Brasil, “O Acordo Setorial para implantação de Sistema de Logística Reversa de Produtos Eletroeletrônicos Domésticos e seus Componentes” estabelecendo que os integrantes de toda a cadeia produtiva dos produtos eletroeletrônicos de uso doméstico e seus componentes, sejam responsáveis e se comprometam com ações visando o atendimento da PNRS (BRASIL, 2019). O objetivo do Acordo Setorial é a estruturação, implementação e operacionalização do SLR, que por sua vez, tem o objetivo de fortalecer a reciclagem e a reinserção dos materiais na cadeia produtiva, garantindo sempre sua destinação adequada (BRASIL, 2019).

O Decreto Federal 10.240/2020 foi instituído para regulamentar o inciso VI do caput do art. 33 e o art. 56 da Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, e estabelece

as normas quanto à implementação de SLR de EEE e seus componentes de uso doméstico (BRASIL, 2020). Esse Decreto institui uma meta escalonada para a coleta e destinação de REEE em todo o Brasil. A meta é não cumulativa e o percentual a ser coletado e destinado a cada ano pelo SLR teve início em 2021 com 1%, seguindo por 3% em 2022, 6% em 2023, 12% em 2024 e deve chegar a 17% no ano de 2025 para atingir a totalidade dos municípios (BRASIL, 2020).

Em 2022, foi publicado o Decreto 10.936/2022 que regulamenta a Lei nº 12.305/2010, que institui a PNRS. Com a publicação desse Decreto, outros três foram revogados: o Decreto nº 5.940/2006, Decreto nº 7.404/2010 e o Decreto nº 9.177/2017. No ano de 2022, houve ainda a criação do Programa Nacional de Logística Reversa que visa a integração e melhoria dos sistemas de coleta e reciclagem no país (BRASIL, 2022).

Em 2024 a norma ABNT NBR 10.004 passou por atualizações para aprimorar a classificação de resíduos sólidos, tornando-a mais detalhada e alinhada com normas ambientais e regulamentações internacionais. As mudanças incluem critérios mais rigorosos para a definição de resíduos perigosos (Classe I), considerando novas substâncias tóxicas e limites mais específicos para metais pesados (BRASIL, 2024).

Na Figura 5, realizou-se um compilado do progresso das legislações implementadas no Brasil relacionadas ao setor de eletroeletrônicos.

Figura 5 – Progresso das legislações referentes ao setor de EEE no Brasil



Fonte: Elaborado pela autora.

Conforme aponta o Sistema Nacional de Informações sobre a Gestão dos Resíduos Sólidos (SINIR), a gestão de REEE tem sido realizada no Brasil a partir da

integração de leis e decretos que estabelecem instrumentos regulamentadores que possibilitam a consolidação dessas diretrizes. A legislação estabeleceu mecanismos para que o setor empresarial seja responsável pelo gerenciamento adequado de seus produtos, desde o descarte até a disposição correta dos resíduos (SINIR, 2021).

Segundo Baldé *et al.* (2024), em 2023, 81 países adotaram políticas para a gestão de REEE. Embora a conscientização sobre os impactos ambientais, sociais e à saúde pública do descarte inadequado tenha aumentado, assim como o reconhecimento dos benefícios da economia circular, a coleta ainda é insuficiente e a infraestrutura de reciclagem permanece deficiente.

Sendo assim, com base no exposto, ter em vigor políticas ambientais em prol do gerenciamento correto dos REEE traz diversas vantagens, tais como, a redução da poluição ambiental causada por substâncias perigosas presentes nos REEE, minimização da geração de resíduos por meio do reaproveitamento e da reciclagem, aumento da eficiência da recuperação de materiais e recursos, contribuição para a produção e o consumo sustentáveis e por fim, o desenvolvimento socioambiental.

### **2.1.3 Potenciais impactos socioambientais e riscos ocupacionais do processamento de ETR e de REEE**

A extração de materiais críticos requer maior esforço do que para outras matérias-primas, fazendo com que se tenha um aumento do consumo de água e energia, bem como outras questões que incluem riscos à saúde dos seres humanos, principalmente dos trabalhadores envolvidos nos processos de extração e nos processos de mineração (SPRECHER; KLEIJN; KRAMER, 2014).

O aumento do uso de matérias-primas críticas e de materiais de origem fóssil, contribuem para a intensificação da pegada ambiental dos EEE. Esses constituintes considerados tóxicos que são usados nos processos de fabricação, podem ser ocasionalmente liberados para o meio ambiente e os trabalhadores são expostos diretamente aos materiais nocivos (PARAJULY *et al.*, 2019).

A partir do entendimento da composição dos REEE, torna-se possível associar potenciais riscos a essa tipologia de resíduos, caso ocorra o gerenciamento inadequado destes, como pode ser observado no Quadro 1 apresentado a seguir:

Quadro 1 – Principais elementos comuns encontrados nos REEE que oferecem riscos potenciais aos trabalhadores e ao meio ambiente<sup>1</sup>

Elemento	Equipamento	Riscos
Alumínio (Al)	Cabos e placas	Disfunções neurológicas, convulsões, demência.
Chumbo (Pb)	Baterias de <i>notebooks</i>	Fraqueza, náuseas, dor abdominal, anemia.
Cobalto (Co)	Baterias de lítio de celulares	Diminuição da função ventilatória, vômitos, diarreia, dano ao fígado e dermatite alérgica.
Cobre (Cu)	Cabos e fios	Náuseas, vômitos, diarreia, insuficiência renal, dor abdominal, tontura, taquicardia.
Mercúrio (Hg)	Termostatos de máquinas de café	Vômitos, sangramento nas gengivas, problemas no aparelho digestivo.
Níquel (Ni)	Baterias recarregáveis de <i>notebooks</i>	Sensação de queimadura e coceira nas mãos, erupção nos dedos/antebraços, pneumonia.
Prata (Ag)	Placas de circuito impresso	Insuficiência na medula óssea, pigmentação da pele, unhas e gengiva.

Fonte: Adaptado de Giese *et al.* (2021).

Embora o crescimento das indústrias de ETR tenha ocorrido nas últimas décadas, há poucas informações sobre os efeitos tóxicos desses elementos na saúde, sendo que a maioria dos estudos está relacionada aos metais considerados elementos comuns (DUSHYANTHA *et al.*, 2020).

Estudos mostram que a mineração de ETR afeta principalmente e de forma direta os moradores que residem em áreas próximas aos locais de extração, levantando preocupações sobre efeitos adversos à saúde (PAGANO *et al.*, 2019). O monitoramento dos efeitos é realizado através da análise dos níveis de exposição aos ETRs em amostras humanas e frequentemente relatam a bioacumulação (BROUZIOTIS *et al.*, 2022; FILA; HUBICKI; KOLODYNSKA, 2022).

De acordo com a Norma Regulamentadora nº 15 (NR-15), a coleta de resíduos urbanos, incluindo os REEE, é classificada como uma atividade insalubre de grau máximo, devido aos riscos ocupacionais aos quais os trabalhadores estão expostos (BRASIL, 2023). A Lei Federal nº 12.690/2012 determina que as cooperativas de trabalho devem cumprir as normas de saúde e segurança ocupacional. O cumprimento dessas diretrizes é essencial para garantir a proteção dos trabalhadores, especialmente quando o manuseio de resíduos é realizado de maneira adequada (GIESE *et al.*, 2021).

<sup>1</sup> Para determinados elementos químicos, existem limites de tolerância definidos por regulamentações ambientais e de saúde ocupacional, visando minimizar os riscos de exposição humana e impactos negativos ao meio ambiente.

Em muitos processos de reciclagem de REEE para a recuperação de metais raros e outros elementos de alto valor, a extração por solventes é usada na purificação de terras-raras, dissolvendo os metais em soluções ácidas e separando-os com solventes orgânicos (GULLIANI *et al.*, 2023). Além disso, em processos que requerem etapas de preparo através da moagem de ímãs de NdFeB, solventes como ciclohexano (mais usual), hexano e n-heptano são utilizados para reduzir a oxidação e melhorar a dispersão das partículas (ZAKOTNIK *et al.*, 2009). No entanto, muitos desses solventes são tóxicos e inflamáveis, exigindo controle rigoroso conforme as normas NR 15 e NR 20 para evitar impactos ambientais e riscos à saúde.

Nas atividades ou operações nas quais os trabalhadores ficam expostos a agentes químicos, a caracterização de insalubridade ocorrerá quando forem ultrapassados seus limites de tolerância, sendo valores válidos apenas para absorção por via respiratória. Os limites de tolerância representam a concentração máxima de um agente nocivo à qual um trabalhador pode se expor. O grau de insalubridade refere-se ao nível de exposição dos trabalhadores a agentes nocivos que podem comprometer sua saúde ao longo do tempo (BRASIL, 2023). No Brasil, a NR 15 do Ministério do Trabalho, estabelece critérios para caracterização da insalubridade em diversas atividades. A insalubridade é caracterizada quando os limites de tolerância estabelecidos na NR 15 são ultrapassados mesmo com controle ambiental adequado. Para o ciclohexano o grau de insalubridade representa o grau médio, indicando que o trabalhador está exposto a um nível moderado de risco em relação a esse agente químico, mas ainda assim suficiente para causar danos à saúde ao longo do tempo. Já o heptano e o hexano não possuem um limite de exposição estabelecido em normas trabalhistas, mas são caracterizados como vapores e líquidos altamente inflamáveis e que pode provocar irritação nas vias respiratórias, nos olhos, pele e mucosas (MERCK, 2024). Esses agentes podem ser tóxicos, corrosivos, inflamáveis ou causar danos crônicos à saúde. Para minimizar esses riscos, o uso adequado de Equipamentos de Proteção Individual (EPIs) é essencial, conforme regulamentado pela NR 6 (BRASIL, 2022).

Segundo Yang *et al.* (2018), práticas informais de reciclagem, associadas à falta de infraestrutura adequada e ao manejo inadequado de poluentes secundários, intensificam a poluição ambiental. Além disso, a ausência de medidas eficazes de saúde ocupacional expõe os trabalhadores informais a diversos riscos, como

poluentes, lesões, doenças respiratórias e dermatológicas, infecções e outros problemas de saúde graves, o que impacta diretamente em sua qualidade de vida.

Os autores Tobiszewski, Namieśnika e Pena-Pereira (2017), avaliaram o risco ambiental de solventes analisando um conjunto de dados com 78 solventes orgânicos descritos por dados físico-químicos, toxicológicos e de persistência ambiental, onde foram destacadas características de solventes usuais, tais como, o ciclohexano, hexano e n-heptano. Esses solventes, pertencentes ao grupo dos hidrocarbonetos, apresentando uma distribuição ambiental predominantemente no ar, com percentuais acima de 99% para todos eles. O ciclohexano, por exemplo, distribui-se em 99,89% no ar, 0,03% na água e 0,08% no solo, ocupando a 52ª posição no ranking de risco ambiental. O hexano, com 99,97% no ar e 0,03% no solo, está na 63ª posição, enquanto o n-heptano, com 99,95% no ar e 0,05% no solo, ocupando a 51ª posição. Esses dados indicam que os riscos ambientais associados a esses solventes estão principalmente relacionados à sua volatilidade e exposição atmosférica. No ranking geral, eles estão posicionados na metade inferior, sendo considerados mais problemáticos em comparação com solventes como álcoois e ésteres, que apresentam menor risco ambiental. Portanto, para processos que visam minimizar o impacto ambiental, idealmente esses solventes deveriam ser substituídos, por álcoois, por exemplo (TOBISZEWSKI; NAMIEŚNIKA; PENA-PEREIRA, 2017).

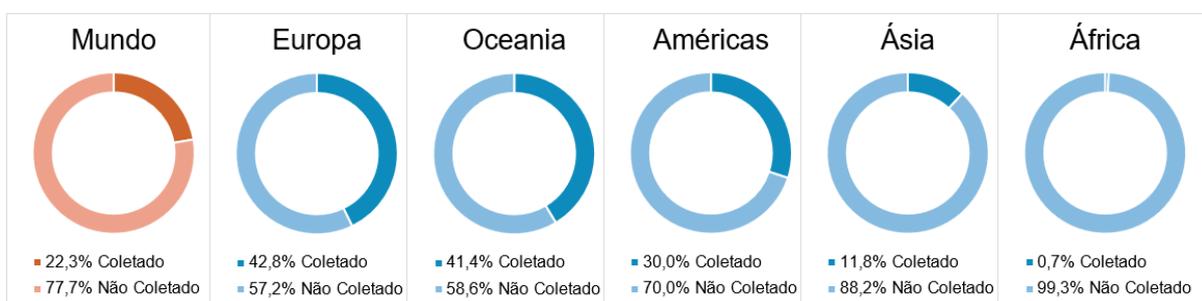
Embora existam metodologias menos agressivas para a reciclagem, muitos processos ainda utilizam reagentes com alto potencial poluidor e complexidade no tratamento de efluentes líquidos. Alternativas como a hidrometalurgia com agentes menos agressivos e a biolixiviação têm sido estudadas para reduzir o uso de solventes tóxicos na reciclagem de REEE. No entanto, a reciclagem em larga escala ainda depende de substâncias químicas como ácidos fortes e solventes orgânicos, que apresentam desafios tanto na manipulação segura quanto no tratamento adequado dos efluentes líquidos gerados (GULLIANI *et al.*, 2023). A evolução tecnológica e a regulamentação ambiental são essenciais para impulsionar métodos menos agressivos, minimizando os impactos sem comprometer a eficiência na recuperação dos materiais. É fundamental investir no desenvolvimento de novas tecnologias para a extração de ETR a partir da reciclagem de REEE, adotando abordagens mais eficientes que permitam a recuperação desses materiais de forma economicamente viável, sem causar impactos negativos ao meio ambiente ou à saúde humana.

### 2.1.4 Reciclagem de Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos

As atividades de coleta denominadas como “formal”, são gerenciadas de acordo com a legislação nacional de REEE nos 81 países que têm instrumentos legais em vigor. A melhor forma de gerenciamento dos REEE é, após a coleta, encaminhar esse tipo de resíduo para instalações especializadas, onde materiais valiosos são recuperados de forma controlada e substâncias perigosas são geridas adequadamente. No entanto, atualmente, apenas 22,3% da geração global de REEE é tratada dessa maneira (BALDÉ *et al.*, 2024).

Mesmo em países desenvolvidos, com sistemas de gerenciamento de REEE estabelecidos, os ETR não são reciclados em grandes quantidades (SHITTU; WILLIAMS; SHAW, 2020). O comércio ilegal de REEE, aliado à desigualdade nos países em desenvolvimento, contribui para o difícil controle da destinação desses resíduos a locais onde o sistema de gerenciamento seja seguro e adequado. A contribuição do setor informal na reciclagem é significativa, mas não é refletida em dados oficiais ou monitorada pelos governos, não atendendo também aos padrões ambientais ou de saúde e segurança (BALDÉ *et al.*, 2024). As regiões mais impactadas estão localizadas principalmente na África, onde a reciclagem informal e não regulamentada de REEE ocorre de forma desenfreada, resultando em poluição do ar, da água, do solo e impactos à saúde (PARAJULY *et al.*, 2019; SHITTU; WILLIAMS; SHAW, 2020; FILA; HUBICKI; KOLODYNSKA, 2022). Na Figura 6, estão apresentados gráficos com a taxa de coleta de REEE por região global.

Figura 6 – Taxa percentual de coleta formal de REEE por continente



Fonte: Adaptado de Baldé *et al.* (2024).

Segundo Baldé *et al.* (2024), em 2022, a Europa gerou o maior volume de REEE per capita e teve a maior taxa de coleta e reciclagem (42,8%). Já os países africanos apresentaram a menor taxa de reciclagem, com menos de 1%. Outras

regiões com maior taxa de coleta e reciclagem foram a Oceania (41,4%) e Américas (30%), refletindo a infraestrutura avançada de coleta e reciclagem nessas áreas. Esses resultados refletem diferenças no consumo, poder econômico, políticas ambientais e sistemas de gestão de resíduos sólidos. Com taxas de coleta baixas, matérias-primas valiosas e críticas presentes nos REEE são potencialmente perdidas, o que pode comprometer a produção futura de EEE. Portanto, é essencial desenvolver uma abordagem estratégica para a recuperação dos ETR presentes nos REEE por meio da reciclagem, garantindo que o processo seja seguro (FILA; HUBICKI; KOLODYNSKA, 2022).

Os EEE possuem diferentes formas, tamanhos e aplicações, o que exige técnicas específicas de reaproveitamento e reciclagem. É fundamental dispor de dados sobre a produção, consumo e geração de EEE para que a gestão eficiente dos REEE seja realizada de maneira assertiva (SHITTU; WILLIAMS; SHAW, 2020). Assim, é necessário estabelecer técnicas de processamento sustentáveis e seguras para recuperar os ETR por meio da reciclagem (DUSHYANTHA *et al.*, 2020).

A ampliação da coleta e reciclagem dos REEE depende da colaboração entre os setores formal e informal, além da melhoria das condições de trabalho. Em muitos países, especialmente onde não há legislação específica sobre resíduos eletrônicos, a separação na fonte não é priorizada, o que dificulta a reciclagem eficiente (BALDÉ *et al.* 2024).

Avaliar o ciclo de vida dos REEE, desde a extração das matérias-primas até o fim de sua vida útil, é essencial para reintegrar coprodutos, subprodutos e matérias-primas de fonte secundária à cadeia de suprimento. Abordagens como logística reversa e mineração urbana, que visa a recuperação ambientalmente correta de metais e não metais, são fundamentais para promover a circularidade no setor (XAVIER *et al.*, 2021; SMITH *et al.*, 2022). O aumento da geração de REEE oferece novas oportunidades para a mineração urbana, alinhada à economia circular, onde os materiais voltam à cadeia produtiva por meio da recirculação ou reciclagem. Isso reduz a dependência de materiais primários, otimiza o uso dos recursos e diminui o impacto ambiental dos resíduos (GIESE *et al.*, 2021; XAVIER *et al.*, 2019; SHITTU; WILLIAMS; SHAW, 2020; SHAHABUDDIN *et al.*, 2022).

Dentro do paradigma de economia circular, as minas urbanas devem ser consideradas como uma importante fonte de matéria-prima secundária. É preciso que se aposte na extração de recursos secundários, diminuindo assim, a demanda por

materiais virgens, em virtude dos desafios da mineração primária, oscilação de preços de mercado, carência de materiais, além das limitações no acesso e disponibilidade de recursos (FORTI *et al.*, 2020). Segundo Xavier *et al.* (2021), os produtos, materiais e recursos, devem permanecer na cadeia produtiva o máximo possível, devendo ser projetados para que haja o retorno ao ciclo produtivo.

O modelo econômico típico dos EEE envolve sua produção, venda, consumo e descarte ao final de sua vida útil. A reciclagem dos REEE possibilita a coleta e recuperação de elementos valiosos, transformando-os em matéria-prima secundária para novos processos produtivos (AHIRWAR; TRIPATHI, 2021). Segundo Xavier, Ottoni e Sierpe (2021), a cadeia ideal para coleta desses resíduos seria através de Pontos de Entrega Voluntária (PEVs) ou sistemas municipais de triagem e separação por organizações de logística reversa, permitindo a reintegração dos materiais à cadeia produtiva. Embora as matérias-primas valiosas estejam presentes em concentrações baixas nos EEE, a reciclagem de metais críticos é uma oportunidade para conservar recursos primários e reduzir resíduos (MARRA; CESARO; BELGIORNO, 2018).

A mineração urbana, regulamentada por normas de logística reversa, é fundamental para a recuperação eficiente e aproveitamento econômico dos materiais (XAVIER; LINS, 2018). Este movimento é parte do conceito de economia circular, que prioriza a recirculação de materiais e produtos. A mineração urbana de REEE surge como uma alternativa sustentável, promovendo o correto gerenciamento dos resíduos e estimulando a circularidade da cadeia de abastecimento dos ETR (XAVIER *et al.*, 2021). Além disso, embora os sistemas de coleta e tratamento se concentrem principalmente na recuperação de metais básicos e preciosos, o destino dos elementos críticos, como os ETR, ainda está em desenvolvimento (MARRA; CESARO; BELGIORNO, 2018).

## 2.2 ELEMENTOS TERRAS RARAS - ETRs

Apesar do nome, os elementos terras raras podem ser encontradas de forma abundante na crosta terrestre. Segundo dados do ano de 2023 da *United States Geological Survey* (USGS), as reservas globais de ETR são estimadas em mais de 130 Mt. No entanto, devido as baixas concentrações mineráveis, ampla dispersão de minerais ou depósitos de difícil acesso, a maioria dessas reservas não se tornam economicamente viáveis para a exploração. Além disso, a presença de elementos

radioativos em reservas de ETR e uma cadeia de produção complexa, enfraquecem ainda mais a extração dessas matérias-primas (CIACCI *et al.*, 2019; USGS, 2023).

Os ETR apresentam propriedades semelhantes entre eles e no estado natural podem ocorrer em mistura. Em razão dessas características, a separação entre os elementos pode ser um desafio. No beneficiamento dos ETR, tem-se um concentrado mineral que inclui uma mistura de mais de um elemento. Entretanto, a maioria das aplicações dos ETR requer a conversão deste misto, em óxidos de terras raras (OTR) de forma separada, sendo a separação química dos OTR um desafio assim como o seu beneficiamento (EGGERT *et al.*, 2016).

O processo convencional de produção de ETR a partir de fontes primárias começa com atividades de mineração e inclui métodos que tem efeitos prejudiciais ao meio ambiente. Geralmente, após os processos operacionais de mineração, etapas de beneficiamento e tratamento utilizando produtos químicos (em sua maioria ácidos) são empregados para produzir um lixiviado de ETR a partir de fontes primárias (TUNCAY *et al.*, 2024). Após esses processos, o lixiviado é coletado e passa por etapas de separação e precipitação para a obtenção dos ETR para processamento posterior (WALL, 2021; TUNCAY *et al.*, 2024).

Os ETR são formados por 15 elementos químicos pertencentes a série dos lantanídeos (EGGERT *et al.*, 2016). Dadas suas propriedades físicas e químicas especiais, os ETRs têm aplicações variadas e específicas que alcançam muitos aspectos da tecnologia moderna, justificando o aumento por sua demanda. Até 2050, a demanda por ETR pode aumentar dez vezes, devido a aplicações no desenvolvimento de tecnologias limpas e sustentáveis. Esses fatores irão contribuir para o risco de abastecimento desses elementos e escassez de recursos naturais (XAVIER; OTTONI, 2019; FILA; HUBICKI; KOLODYNSKA, 2022).

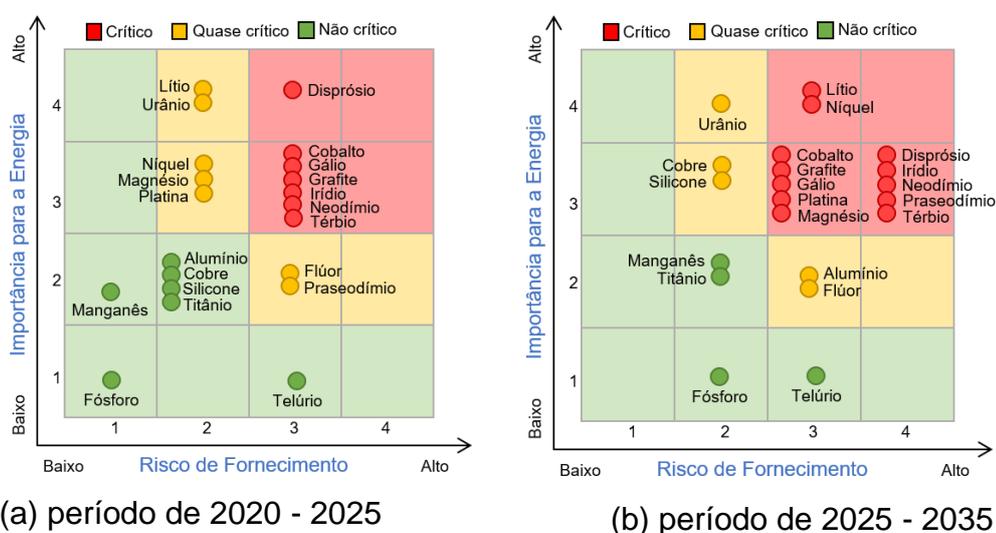
### **2.2.1 Matéria-Prima Crítica**

Em 2020, a União Europeia (UE) criou uma lista definindo que existem 30 minerais críticos na lista de matérias-primas críticas para abastecimento a curto prazo, entre os quais se encontra o grupo de ETR, especificamente, aquelas necessárias para o desenvolvimento de tecnologias limpas, tais como, Neodímio, Disprósio, Európio, Ítrio e Térbio (TUNSU, 2018; FILA HUBICKI; KOLODYNSKA, 2022). Mesmo em pequenas quantidades, esses elementos fornecem propriedades essenciais em suas aplicações (EGGERT *et al.*, 2016).

Os REEE contêm uma grande variedade de metais valiosos e matérias-primas críticas que podem ser reciclados, embora com diferentes taxas de recuperação. No entanto, a reciclagem de metais críticos ainda enfrenta desafios econômicos, especialmente para elementos de terras raras, como os ímãs de neodímio, que apresentam baixas taxas de recuperação. Em 2022, aproximadamente 4 bilhões de kg de metais classificados como matérias-primas críticas foram identificados nos REEE global, com destaque para alumínio (3,9 bilhões de kg), cobalto (34 milhões de kg) e antimônio (28 milhões de kg). Apesar do potencial para reciclagem industrial, o alto custo de separação e processamento desses materiais limita sua viabilidade comercial (BALDÉ *et al.*, 2024).

No estudo das matérias-primas críticas, tanto os ETR leves quanto os pesados se destacam devido ao risco elevado de abastecimento. A classificação desses materiais baseia-se na sua disponibilidade e na criticidade do fornecimento, considerando sua importância para a manutenção dos setores econômicos (XAVIER *et al.*, 2021; FILA; HUBICKI; KOLODYNSKA, 2022). Materiais críticos são aqueles essenciais para a economia, mas sujeitos ao risco de escassez (PEITER *et al.*, 2020; FILA; HUBICKI; KOLODYNSKA, 2022). A Figura 7 apresenta os materiais classificados como críticos a curto (2020–2025) e médio prazo (2025–2035), com foco no setor energético, que apresenta a maior demanda de matérias-primas críticas, conforme o relatório *Critical Materials Assessment* de 2023.

Figura 7 – Matérias-primas críticas a curto prazo (a) e médio prazo (b)



Fonte: Adaptado de Bauer *et al.* (2023).

O relatório citado traz uma análise apontando quais os sete materiais classificados como críticos no curto prazo (2020–2025), entre eles estão o disprósio, neodímio, gálio, grafite, cobalto, térbio e irídio. Esses materiais são empregados em diversas aplicações, tais como, ímãs, baterias, LEDs, células de combustível, entre outras aplicações. Além disso, materiais como lítio, urânio, níquel, magnésio, flúor, praseodímio e platina são classificados como quase críticos nesse período. No médio prazo (2025–2035), a importância e o risco de fornecimento de alguns materiais sofrem alterações. Materiais como níquel, platina, magnésio e o praseodímio tornam-se críticos, principalmente por seu papel em baterias e na redução de peso de veículos. Já o alumínio, cobre e silício passam a ser quase críticos devido ao aumento da demanda em tecnologias de energia solar, eletrificação e redução de peso de veículos (BAUER *et al.*, 2023).

Entre 2010 e 2013, ocorreram as primeiras crises de abastecimento de ETR, com preços e demanda impactados pelas políticas de exportação da China. Em 2022, o país possuía cerca de 44 milhões de toneladas métricas (Mt) de OTR e produzia aproximadamente 210.000 Mt. Em resposta à crise, o governo chinês implementou medidas ambientais e impostos sobre recursos não renováveis para controlar a produção e exportação de ETR (DUSHYANTHA *et al.*, 2020; USGS, 2023).

Nos últimos anos, a China se consolidou como a maior fornecedora de ETR, impulsionada pela industrialização e produção de bens manufaturados. Além disso, o país tem buscado garantir seu abastecimento interno de minerais escassos, adquirindo ações de empresas e negócios globalmente (PEITER *et al.*, 2020). Cerca de 95% de todos os ETR estão sob o controle da China, que fornece esses elementos para a maioria dos países desenvolvidos, concentrando a produção e o processamento na região da Ásia-Pacífico (KAYA *et al.*, 2021; DUSHYANTHA *et al.*, 2020). O crescente interesse na exploração de ETR se deve às oscilações no mercado, levando países a buscar novos depósitos ou reabrir minas (TAKEHARA, 2015). Países antes dependentes da importação de ETR começaram a procurar alternativas de fornecimento, investindo em jazidas exploráveis (CGEE, 2013).

A maioria das reservas de terras raras está localizada na China (44.000 Mt), seguida por Brasil, Índia e Austrália (21.000 Mt, 6.900 Mt e 5.700 Mt, respectivamente) (U.S. Mineral Commodity Summaries, 2025). As principais jazidas brasileiras estão no sudeste e nordeste, como Araxá, Catalão I e Pitinga, com grande potencial de exploração para o mercado interno e exportação (TREDINNICK, 2017). No entanto,

devido ao alto custo e baixa eficiência dos processos de extração e separação, o país ainda depende da importação de ETR da China para atender às demandas das indústrias nacionais (TAKEHARA, 2015).

Até 2030, a China planeja acelerar o desenvolvimento de tecnologias limpas, principalmente a eletrificação automotiva para superar a escassez de petróleo e as preocupações ambientais. Sendo assim, na próxima década, a demanda por ETR, principalmente Nd, Dy, La, Pr e Ce será crescente (LI *et al.*, 2019). Essas questões geraram uma preocupação global sobre a cadeia de suprimento de ETR e suas aplicações, devido ao risco de escassez de matérias-primas para o desenvolvimento de tecnologias no futuro (DUSHYANTHA *et al.*, 2020). Os ETR, usados em diversas aplicações como eletrônicos, automóveis, energia renovável e defesa, estão gerando uma demanda crescente devido ao avanço desses setores. Esses elementos são essenciais para inovações tecnológicas e a fabricação de diversos produtos. Aumentar a recuperação de matérias-primas críticas a partir de fontes secundárias, como os REEE, é uma estratégia para mitigar os riscos de abastecimento, embora as taxas de recuperação ainda sejam baixas, exigindo o desenvolvimento de novos processos (CASTILLOUX, 2019; DUSHYANTHA *et al.*, 2020; CHARLES *et al.*, 2020).

Como visto, a oferta limitada de matérias-primas e a dependência de importações, aumentam o risco de abastecimento de ETR. A UE tem implementado programas para lidar com essa situação, incluindo pesquisas relacionadas a substituições e fontes alternativas para otimizar o consumo e utilização dos recursos, principalmente no que se refere as matérias-primas críticas (PEITER *et al.*, 2020).

### 2.3 ÍMÃS DE NdFeB

Em 1842, Carl Gustaf Mosander, químico sueco que descobriu os elementos La, Er e Tb, anunciou a descoberta do didímio e acreditava que esse elemento não se encontrava de maneira pura. Carl Auer von Welsbach, um químico austríaco, iniciou em 1885 investigações sobre o didímio, descobrindo que este, realmente não era um elemento único, mas sim, a combinação de duas substâncias diferentes: o Pr e Nd. Ele usou a cristalização fracionada para separá-los e confirmou sua descoberta. A descoberta inicialmente foi questionada, mas posteriormente, em 1890, confirmada por outro cientista, A. Bettendorf. A mistura inicialmente conhecida como didímio, que significa gêmeos, ainda é referida por esse nome, embora seja de conhecimento que ela é composta por dois elementos diferentes (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005).

O Nd é caracterizado como sendo um metal prateado que escurece quando exposto ao ar, podendo formar óxidos e representa cerca de 18% dos metais do grupo de ETR. O Nd está entre os materiais considerados como críticos devido ao mercado atual apresentar maior demanda que oferta por esse elemento (TAKEHARA, 2015).

O ímã sinterizado NdFeB, inventado pelo cientista e empresário japonês Masato Sagawa em 1984, rapidamente se tornou o tipo predominante no mercado de ímãs de terras raras. No entanto, em aplicações que envolvem altas temperaturas, os ímãs SmCo são preferidos, ou então o Nd é substituído por outros ETR pesados, como Dy ou Tb (AMIN; HIROSAWA; HONO, 2018). Segundo Nkiawete e Wal (2024), os ímãs NdFeB são os mais poderosos em termos de força por unidade de peso e volume, superando todos os outros tipos de ímãs existentes. A matriz magnética dos ímãs é composta normalmente por  $Nd_2Fe_{12}B$ , com a abreviação NdFeB sendo amplamente utilizada. A quantidade de ímãs nos produtos varia conforme a aplicação, que abrange desde dispositivos menores, como telefones celulares, fones de ouvido e HDs de computadores, até aplicações em maior escala, como turbinas eólicas e veículos elétricos e híbridos (ELWERT *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2017; TUNSU, 2018).

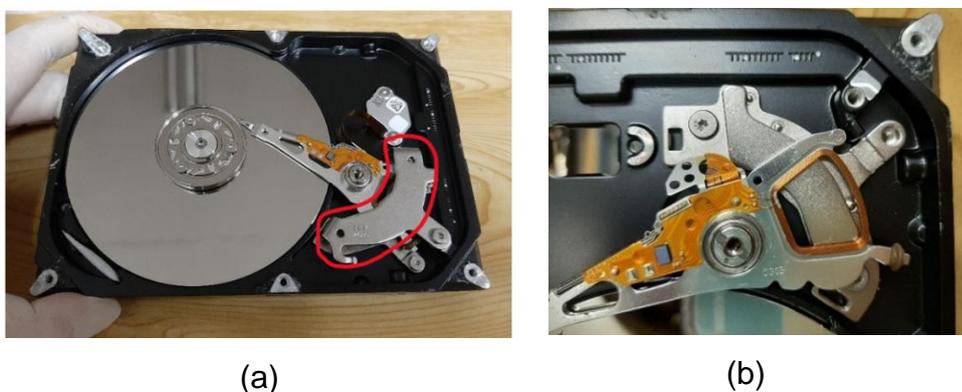
Os ímãs permanentes de NdFeB apresentam variações em sua composição, que geralmente é de 26,7% de Nd, 72,3% de Fe e 1% de B. Essa composição pode ser ajustada conforme as propriedades finais exigidas pela aplicação. Os elementos são misturados, fundidos e processados por meio da metalurgia do pó para formar o ímã sinterizado ou ligado à resina, resultando no ímã  $Nd_2Fe_{14}B$  (TRIPATHY; MONDAL; KHANOLKAR, 2021). O Nd é um componente essencial nesses ímãs, e sua presença aumenta o poder de atração, tornando-os mais econômicos em comparação com outros ímãs, como os de samário-cobalto (SmCo) (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005; TAKEHARA, 2015).

Os ímãs de NdFeB são utilizados para a fabricação de vários subcomponentes. Os materiais usados em ímãs NdFeB incluem os ETRs leves, tais como, Nd e Pr e os ETRs pesados, tais como, Dy e dependendo da aplicação o Tb. Outros elementos também podem ser adicionais de acordo com as propriedades finais requeridas, incluindo Cu, Co, Nb e Ce (Adamas Intelligence, 2023). De acordo com cálculos aproximados com base na composição padrão dos ímãs de NdFeB e nos preços atuais do material, estima-se que os insumos de ETRs presentes em sua composição sejam responsáveis por mais de 90% dos custos do material, estando sujeitos a interrupções nos seus fornecimentos (SMITH *et al.*, 2022). Os ímãs de NdFeB contêm

um alto teor de ETR em sua composição, o que tem motivado o desenvolvimento de metodologias para sua reciclagem, remanufatura e/ou reutilização, sendo uma das fontes secundárias mais importantes para a recuperação de ETR (GOONAN, 2011; RADEMAKER; KLEIJN; YANG, 2017), sendo considerados os recursos secundários mais valiosos para a recuperação desses elementos. Segundo Kaya *et al.* (2021), não há produtos alternativos conhecidos que possam substituir os ímãs NdFeB no desenvolvimento de tecnologias atuais, mantendo o desempenho e custo.

De acordo com Nkiawete e Wal (2024), uma das principais aplicações dos Ímãs de NdFeB é nos HDs de computadores, tanto *desktop* quanto em *notebooks* (como pode ser observado na Figura 8). Ainda segundo os autores, alguns telefones celulares utilizam entre 0,05 - 0,2 g de Nd por unidade e os transdutores acústicos são responsáveis por 0,3 - 1,4 g da utilização de Nd por unidade. Portanto, a categoria de EEE de uso pessoal com a utilização de ímãs é significativa, o que justifica sua inclusão em métodos de reciclagem (NKIAWETE; WAL, 2024).

Figura 8 – Localização do ímã de um HD, em destaque na região vermelha em (a) e ímã preso ao suporte (b)



Fonte: Registrada pela autora (2024).

No que se refere a composição dos HDs, o atuador é uma de suas partes fundamentais, esse componente é responsável pelo movimento do braço que faz a leitura dos dados dos discos. É nesse local que contém os ímãs permanentes de NdFeB (MÜNCHEN, 2016), destacado na Figura 8.

Como visto, a liga NdFeB é normalmente usada no processo produtivo de fabricação de ímãs permanentes, sendo esse tipo de ímã, um dos componentes essenciais empregados nos HDs, uma unidade comum de 2,5 polegadas tem cerca de 6,5 gramas de ímãs (CGEE, 2013). Devido a sua composição com a presença de

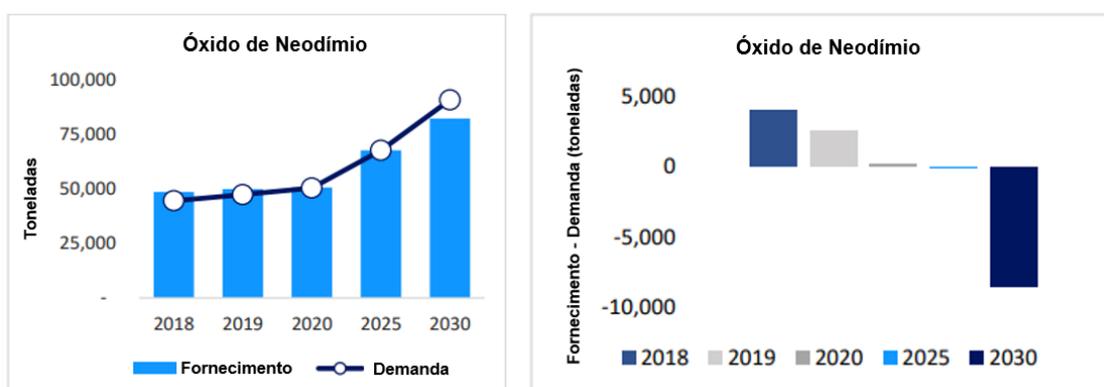
ETR, os HDs são de interesse para implementação de iniciativas de economia circular para recuperação e reutilização de matérias-primas críticas, sendo estimados que os HDs de computadores permanecerão como principal fonte de Nd passível de reciclagem (TUNSU, 2018; FROST *et al.*, 2021).

### 2.3.1 Demandas futuras de ímãs de NdFeB

Um relatório da empresa *Adamas Intelligence* prevê um aumento exponencial na demanda global por ímãs de NdFeB entre 2023 e 2040. O mercado global de ímãs permanentes foi avaliado em US\$ 20,58 bilhões em 2022 e deverá crescer a uma taxa composta anual de 7,5% (ADAMAS INTELLIGENCE, 2023; GRAND VIEW RESEARCH, [2023?]). Esse crescimento será principalmente impulsionado pela expansão dos setores de energia renovável. Além disso, o relatório indica que o aumento da demanda por ímãs NdFeB estará acompanhado pelo aumento na demanda por elementos críticos de terras raras, como Nd, Pr, Dy e Tb. A previsão da empresa aponta para um aumento coletivo na produção de Nd, Pr, Dy e Tb entre 2023 e 2040, devido à disponibilidade cada vez mais restrita de matérias-primas de terras raras magnéticas, o que pode levar a uma escassez global da liga de pó de NdFeB (ADAMAS INTELLIGENCE, 2023).

Previsões indicam que a demanda anual por óxido de neodímio (forma apresentada para utilização como matéria-prima) excederá a produção até 2030 (CASTILLOUX, 2019), como pode ser observado na Figura 9.

Figura 9 – Previsão de fornecimento *versus* demanda do óxido de neodímio



Fonte: Castilloux (2019, tradução nossa).

Como observado, previsões indicam que no mercado poderá haver maior dependência dos produtos finais do que das reservas disponíveis devido à crescente demanda por Nd (TAKEHARA, 2015; CASTILLOUX, 2019).

De acordo com Smith *et al.* (2022), atualmente a produção ETR de fontes secundárias é limitada globalmente, mas como mencionado, há potencial em extrair esses elementos de diversos REEE. Em termos de demanda por categoria de uso final, os ímãs permanentes são um dos fluxos de resíduos dominantes, representando 33%. Considerando que os elementos Nd e Pr são as principais matérias-primas críticas para a fabricação dos ímãs permanentes, ímãs descartados representam a maior fonte potencial de materiais para a recuperação desses elementos e posterior aplicação em ímãs de NdFeB reciclados (BAUER *et al.*, 2023).

De acordo com Tunsu (2018), uma lista prioritária sugerida pela *European Rare Earths Competency Network*, fez uma classificação de aplicações indicando a reciclagem potencial de ímãs permanentes de NdFeB, sendo que em destaque estão os HDs de computadores. Essa classificação foi feita baseada na disponibilidade do REEE, as taxas de coleta, quantidade de REEE disponível, fração de ETR presente na composição dos produtos e facilidade de recuperação (TUNSU, 2018).

Segundo Smith *et al.* (2022), os principais segmentos da cadeia de suprimentos dos ímãs NdFeB, voltados à recuperação para reciclagem de ímãs e materiais incorporados, são os seguintes:

- a) Produção de matérias-primas: mineração e processamento de ETRs e outros materiais, bem como produção de materiais de fontes secundárias;
- b) Produção de materiais processados: separação de ETR individuais em óxidos e refino de metais presentes na composição dos ímãs;
- c) Fabricação de ímãs sinterizados;
- d) Recuperação de produtos em fim de vida útil e remanufatura de ímãs.

A China domina todos os principais estágios da cadeia de fornecimento. Isso inclui desde a mineração de terras raras, separação e processamento de óxidos de terras raras individuais, refino de metais e produção de ímãs. No Quadro 3, pode ser visualizado a concentração geográfica da produção para várias etapas da cadeia de suprimentos para ímãs NdFeB, referente ao ano de 2020.

Quadro 2 – Concentração geográfica da produção dos ímãs de NdFeB

País	Mineração	Separação	Refino de Metais	Fabricação de Ligas
China	58%	89%	90%	92%
Estados Unidos	16%	-	-	<1%
Mianmar	12%	-	-	-
Austrália	7%	-	-	-
Madagascar	3%	-	-	-

Fonte: Adaptado de Smith *et al.* (2022, tradução nossa).

Em resumo, o domínio da China sobre a cadeia de fornecimento de terras raras, especialmente na produção de ímãs de NdFeB, coloca o país em uma posição geoestratégica muito vantajosa (SMITH *et al.*, 2022; BAUER *et al.*, 2023). Como resultado do domínio chinês, muitos países os EUA, Austrália, Canadá e a União Europeia estão investindo na exploração de novos depósitos de terras raras e no desenvolvimento de novas rotas de processamento, tais como a reciclagem de materiais e o desenvolvimento de materiais alternativos que possam substituir terras raras em certas aplicações, embora isso seja um desafio técnico (BAUER *et al.*, 2023).

### 2.3.2 Propriedades Magnéticas dos Ímãs de NdFeB

Os ímãs de NdFeB desempenham um papel de destaque em diversas aplicações tecnológicas devido às suas excelentes propriedades magnéticas (KAYA *et al.*, 2021). A aplicação final desejada desses ímãs é o que determina a otimização de suas três propriedades magnéticas essenciais, que, por sua vez, influenciam a escolha dos elementos necessários para sua fabricação e suas respectivas quantidades (SMITH *et al.*, 2022). As principais propriedades magnéticas dos ímãs de NdFeB de alta eficiência são a coercividade (resistência à desmagnetização), o produto de energia máxima ( $BH_{\text{máx}}$ ), que mede a energia magnética armazenada no material e está relacionado à força útil de um ímã permanente, e a temperatura máxima de operação (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005; MÜNCHEN, 2021; KAYA *et al.*, 2021; SMITH *et al.*, 2022). A coercividade é uma propriedade magnética que indica a resistência de um ímã à desmagnetização, e o valor máximo é obtido após sua saturação (quando os dipolos magnéticos estão alinhados na direção do campo). A remanência ( $B_r$ ) é outra propriedade importante, relacionada à magnetização residual do ímã, que permanece mesmo após a retirada do campo magnético, quando o ímã foi magnetizado até a saturação em um circuito fechado (GUPTA;

KRISHNAMURTHY, 2005; MÜNCHEN, 2021; KAYA *et al.*, 2021). Em muitas aplicações, é necessário equilibrar essas propriedades com o peso final do produto e os custos das matérias-primas utilizadas na fabricação dos ímãs de NdFeB, a fim de atender às exigências específicas de cada aplicação (SMITH *et al.*, 2022).

Esse tipo de ímã apresenta uma baixa temperatura de Curie (faixa entre 310-400°C), o que implica em uma temperatura de operação reduzida. Isso significa que, ao atingir essa temperatura, os ímãs perdem sua magnetização e precisam ser remagnetizados para recuperar suas propriedades magnéticas (MÜNCHEN, 2021). Para melhorar suas características, adiciona-se, comumente, os ETR Praseodímio (Pr) e Disprósio (Dy). O Dy é incorporado para aprimorar a coercividade e a resistência à temperatura, enquanto o Pr pode substituir parcialmente o Nd, dependendo das exigências da aplicação (EGGERT *et al.*, 2016; MÜNCHEN, 2016).

Um dos principais problemas desse tipo de ímã é sua suscetibilidade a corrosão, sendo necessária a inclusão do cobalto (Co) durante a produção da liga, porém devido ao custo elevado, é mantido em baixas concentrações (MÜNCHEN, 2016). Segundo os autores Jin, Yih e Sutherland (2018), as principais camadas anticorrosivas para revestimento dos ímãs normalmente são orgânicas ou metálicas. Geralmente as camadas metálicas são níquel galvanizado, estanho (Sn), alumínio (Al) ou uma combinação de níquel-cobre-níquel (Ni-Cu-Ni), já os revestimentos orgânicos podem incluir resinas epóxi (JIN; YIH; SUTHERLAND, 2018). A espessura dessas camadas pode variar de 4 a 800 µm, dependendo do material utilizado como camada protetora (SMITH *et al.*, 2022).

### **2.3.3 Processo Produtivo para Fabricação de Ímãs de NdFeB**

Muitos métodos foram desenvolvidos para a produção de ligas de NdFeB (WANG; LAMICHHANE; PARANTHAMAN, 2022). Segundo Brown, Ma e Chen (2002), existem três rotas de fabricação comuns para categorizar os ímãs de NdFeB: sinterização, ligação de polímero e deformação a quente. Os ímãs sinterizados tendem a seguir uma rota de metalurgia do pó, já as ligas magnéticas podem ser produzidas por fusão por indução dos metais. A formação do pó na etapa de moagem controla a microestrutura do ímã, definindo seus principais parâmetros de desempenho. Esse pó pode ser alinhado e prensado em um campo magnético (BROWN; MA; CHEN, 2002).

Segundo Jin, Yih e Sutherland (2018), entre 92 e 95% dos ímãs de NdFeB são fabricados utilizando o processo de sinterização. (CONG *et al.*, 2015; CONG *et al.*, 2023). As etapas para fabricação dos ímãs seguindo esse processo de produção são apresentadas na Figura 10:

Figura 10 – Fluxograma básico do processo de fabricação de ímãs permanentes



Fonte: München (2021).

Conforme apresentado na Figura 10, as etapas gerais para a fabricação de ímãs seguem em sua maioria os processos de moagem, alinhamento de partículas, prensagem e sinterização (BUSCHOW; BOER, 2003; GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2016). Na maioria das vezes deve ser adicionada etapa de recobrimento com material adequado para evitar a corrosão da liga sendo posteriormente magnetizada (BUSCHOW; BOER, 2003; GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2016), para obtenção de um ímã anisotrópico com a mais alta magnetização possível em uma determinada direção (BUSCHOW; BOER, 2003; TRIPATHY; MONDAL; KHANOLKAR, 2021).

Os ímãs de NdFeB reciclados ainda não possuem potencial para substituir completamente os ímãs convencionais na fabricação de novos produtos, pois suas propriedades magnéticas podem ser comprometidas durante o processo de recuperação (ZAKOTNIK; TUDOR, 2015). No entanto, a reciclagem desses ímãs é uma alternativa promissora, pois pode reduzir a dependência de matéria-prima virgem e minimizar o desperdício de elementos críticos, tornando-se uma estratégia relevante para a economia circular (ZAKOTNIK; TUDOR, 2015; TUNSU, 2018; WANG; LAMICHHANE; PARANTHAMAN, 2022).

### 2.3.3.1 Processo de moagem

Dependendo do método utilizado na preparação da liga, pode ser necessária uma etapa adicional de moagem para reduzir o tamanho das partículas, alcançando os valores desejados e garantindo a monocristalinidade do material particulado (SILVA, 2020; CUI *et al.*, 2022). O objetivo da moagem é produzir uma distribuição homogênea de partículas, o que facilita o alinhamento dos cristais e define os

parâmetros de desempenho dos ímãs, assegurando boas propriedades finais, especialmente em relação à remanência (SILVA, 2020; CUI *et al.*, 2022; SMITH, 2022). De acordo com Cui *et al.* (2022), é essencial que as partículas tenham área superficial suficiente para alta reatividade no processo de sinterização. Assim, os parâmetros críticos a serem controlados durante a moagem são o tamanho e a distribuição das partículas, fundamentais para garantir a eficiência do processo e a qualidade do produto final (SAGAWA; UNE, 2022; CUI *et al.*, 2022). Para obter propriedades magnéticas apropriadas, é essencial controlar o tamanho final dos grãos do material após a moagem (COEY, 1996).

Segundo O'Hamdley (2000), para a obtenção de pós finos, a técnica mais comum para ímãs de ETRs é a moagem a jato (*jet milling*), onde o material é reduzido pelo impacto entre suas próprias partículas, evitando a contaminação da liga pelos componentes do moinho. O processo é realizado em uma atmosfera de gás inerte para evitar a oxidação do material. Ainda de acordo com o autor, outros métodos de moagem podem ser realizados através de moinhos de bolas, planetário e atritor, onde a fragmentação do pó ocorre pelo impacto das esferas de moagem contra as partículas. A eficiência desse processo depende da proporção entre a massa das esferas e a do material moído (O'HAMDLEY, 2000).

Os autores Zakotnik *et al.* (2009), Li *et al.* (2014) e Ma *et al.* (2020) citam o uso de solventes, tais como, hexano, ciclohexano e n-heptano no desenvolvimento de suas pesquisas na etapa de moagem dos ímãs de NdFeB. Segundo os autores, o uso de solventes apolares minimiza a oxidação do material, reduzindo o contato com a umidade e o oxigênio do ambiente. Além de preservar as propriedades magnéticas e evitar degradações indesejadas, esses solventes melhoram a dispersão das partículas, reduzem o atrito e o aquecimento durante o processo.

Zhang *et al.* (2017) desenvolveram um processo integrado de moagem de bolas para recuperar metais valiosos de REEE. O tratamento mecânico gerou compostos metálicos solúveis, otimizando a etapa de lixiviação. O método apresentou alta eficiência e rápida lixiviação, utilizando solventes menos tóxicos, uma vez que o solvente utilizado foi o etanol, reduzindo assim a emissão de gases poluentes. A gestão de resíduos limitou-se a pequenas quantidades de efluentes líquidos diluídos e traços de amônia, tornando-o processo mais sustentável conforme apresentado no estudo. Ao final, a moagem resultou em uma redução significativa do tamanho das partículas, mas promoveu deslocamentos cristalinos e defeitos estruturais das partículas.

### 2.3.3.2 Alinhamento das Partículas e Compactação

Para obter ímãs com altas propriedades magnéticas, as partículas de pó devem ser alinhadas e prensadas com os eixos de magnetização paralelos (SILVA, 2020; CUI *et al.*, 2022). A aplicação do campo magnético nas partículas ocorre dentro da matriz de compactação, antes ou durante o processo, sendo essencial para garantir o alinhamento magnético (SILVA, 2020; CUI *et al.*, 2022). O grau de alinhamento é influenciado pela forma dos pós, pela distribuição do tamanho das partículas, pela magnitude do campo de alinhamento e pela pressão aplicada. A pressão de prensagem deve ser adequada para garantir resistência mecânica ao compactado, permitindo o manuseio sem causar desorientação das partículas (CUI *et al.*, 2022).

Segundo Harris e McGuinness (1991), os ímãs podem ser isotrópicos ou anisotrópicos. Os isotrópicos apresentam direção magnética em qualquer sentido, enquanto os anisotrópicos concentram suas propriedades magnéticas em uma direção específica, sendo os preferidos em produtos eletroeletrônicos devido à sua alta coercividade e remanência (JIN; YIH; SUTHERLAND, 2018; SILVA, 2020). Na fabricação de ímãs de NdFeB, a compactação pode ser uniaxial ou isostática, sendo que no processo isostático aplica-se pressão uniforme em toda a superfície do pó, reduzindo gradientes de tensão e resultando em maior homogeneidade (GERMAN, 1994; SILVA, 2020).

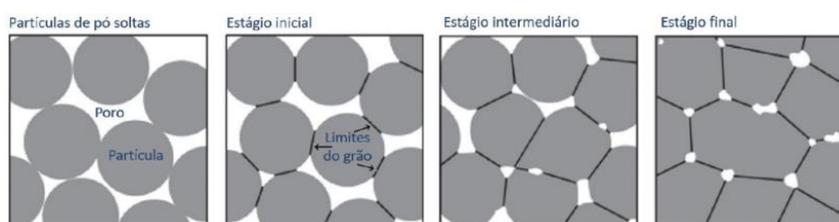
### 2.3.3.3 Sinterização e Tratamento Térmico

A sinterização é o método mais utilizado na fabricação de ímãs permanentes de alta densidade e desempenho, como os ímãs do tipo NdFeB (AMIN; HIROSAWA; HONO, 2018; SAGAWA; UNE, 2022; CUI *et al.*, 2022). Esse processo ocorre sob condições controladas de taxa de aquecimento e resfriamento, tempo e atmosfera específica, proporcionando às peças sinterizadas excelentes propriedades mecânicas (SOUZA, 2020). A fabricação dos ímãs NdFeB sinterizados é composta por duas etapas principais: a metalurgia do pó e o processamento mecânico.

Uma temperatura de sinterização constante e bem definida é necessária para garantir que o ímã não tenha poros abertos que possam levar à oxidação e consequente perda das propriedades magnéticas (SILVA, 2020; SAGAWA; UNE, 2022; CUI *et al.*, 2022). A sinterização dos ímãs de Nd é realizada em atmosfera de gás inerte ou sob vácuo, com temperaturas de sinterização que variam entre 1000°C

e 1100°C (SAGAWA; UNE, 2022; CUI *et al.*, 2022; SMITH *et al.*, 2022). O esquema do processo de sinterização e seus estágios, são apresentados na Figura 11.

Figura 11 – Esquema do processo de sinterização e seus estágios elementares



Fonte: Souza (2021).

Os estágios de sinterização ilustrados mostram a mudança geométrica gradual das partículas de pó soltas que se transformam em uma estrutura dúctil e resistente. No estágio inicial, as partículas se unem por forças atômicas fracas, sem estarem completamente consolidadas, cada grão aumenta de tamanho sem interação com os grãos adjacentes. O estágio intermediário é marcado pelo arredondamento dos poros, onde as ligações entre partículas se expandem e começam a interagir, formando uma rede. No estágio final, os poros tubulares se fecham, resultando em poros esféricos que se consolidam para formar a peça final (GERMAN, 2014).

Os ímãs sinterizados podem ser tratados termicamente para desenvolver a coercividade total, usinados no formato desejado e depois revestidos com uma película de proteção (SAGAWA; UNE, 2022; SMITH *et al.*, 2022). Os ímãs do tipo NdFeB, são sensíveis ao vapor de água e ao oxigênio do ar e, se não forem protegidos com um revestimento, poderá sofrer processo de oxidação. O revestimento ideal deve ser fino e deve cobrir uniformemente todas as superfícies do ímã (CUI *et al.*, 2022; SMITH *et al.*, 2022). Após a aplicação do revestimento, o ímã é então submetido a um campo magnético elevado para a magnetização de seus grãos (SMITH *et al.*, 2022).

#### 2.3.3.4 Magnetização

O processo de sinterização dos ímãs de Nd, que envolve a consolidação de partículas a altas temperaturas, resulta na perda de sua magnetização. Isso ocorre porque a sinterização é realizada em temperaturas que excedem a Temperatura de Curie dos materiais, o ponto no qual a estrutura magnética se desorganiza e o material perde suas propriedades magnéticas. Portanto, para que os ímãs recuperem suas propriedades magnéticas, é indispensável que passem por um processo de

magnetização posterior (LUO *et al.*, 2023). Sendo assim, a etapa final do processo de produção dos ímãs é sua magnetização. Os ímãs são submetidos a campos magnéticos intensos para alinhar seus domínios magnéticos (CUI *et al.*, 2022).

O processo de magnetização comumente utilizado em ímãs de NdFeB é realizado através da magnetização por pulso, onde um banco de capacitores descarrega sua energia acumulada em uma bobina em um curto intervalo de tempo (escala de milissegundos). Essa descarga gera um campo magnético extremamente elevado, suficiente para alinhar os domínios magnéticos do material, atingindo sua saturação magnética (CULLITY; GRAHAM, 2009).

## 2.4 RECICLAGEM DE IMÃS NdFeB

Normalmente, muitos dos materiais à base de NdFeB, estão localizados em partes complexas nos seus produtos e não foram projetadas para fácil desmontagem. Os ímãs de NdFeB aplicados em produtos de menor escala, são mais difíceis de separar de outros materiais e muitas vezes acabam sendo triturados com as outras partes dos EEE. A quantidade dos ETR nessa mistura é pequena e, portanto, sua recuperação acaba exigindo uma série de inovações (ZAKOTNIK; TUDOR, 2015).

Cerca de 22% da produção mundial de ETR é utilizada especificamente na produção de ímãs de NdFeB, tornando-se uma das maiores aplicações entre os ETR no que se refere a geração e valor de mercado (YANG *et al.*, 2017). A vida útil de um ímã permanente de NdFeB depende muito da sua aplicação final, podendo variar entre 2 e 3 anos no caso de eletrônicos e de 20 a 30 anos para aplicações em turbinas eólicas (DU; GRAEDEL, 2011; YANG *et al.*, 2017; TUNSU, 2018).

Wei (2022) realizou um estudo contemplando as etapas precedentes ao processo de reciclagem de ímãs de NdFeB. O estudo estabeleceu premissas fundamentais para otimizar a reciclagem de ímãs de neodímio de HDs, priorizando eficiência energética e o máximo aproveitamento do material. Adotou-se como critérios a minimização do consumo energético na moagem, a obtenção de partículas inferiores a 0,25mm, e um protocolo de desmagnetização padronizado a 350°C por 45 minutos em forno Mufla. A comparação entre moinho excêntrico e de bolas revelou a superioridade do primeiro, que atingiu 20,95% de rendimento em 45 minutos com melhor desempenho energético, demonstrando a viabilidade de um processo para recuperação desses materiais.

Como os ETR têm propriedades químicas semelhantes, sua separação e purificação individual necessita de processos caros e muitas vezes exigem a utilização de solventes de alta complexidade, promovendo a geração de efluentes líquidos para tratamento. Isso implica em várias etapas adicionais de separação e remoção para alcançar alta pureza do produto obtido. A variação dos teores dos constituintes presentes na composição dos ímãs ou presença de impurezas, também podem influenciar nessa separação, aumentando os custos desse processo (TUNSU, 2018).

A reciclagem de ímãs de NdFeB pode ser classificada em circuito aberto e circuito fechado, conforme Dushyantha *et al.* (2020). Na reciclagem em circuito aberto, os ETR recuperados são usados em outras aplicações, podendo a liga magnética de NdFeB ser reinserida no mesmo ciclo produtivo ou em novas aplicações (TUNSU, 2018). Já na reciclagem em circuito fechado, os ETR recuperados são destinados a aplicações semelhantes ou ao mesmo processo produtivo. Um dos objetivos da reciclagem é criar um sistema de circuito fechado, minimizando a entrada de material virgem. No entanto, isso pode representar um desafio, pois, em algumas situações, a composição precisa ser ajustada com materiais virgens para melhorar as propriedades dos ímãs. Algumas aplicações, como motores e turbinas eólicas, exigem ímãs com alta coercividade em altas temperaturas, característica prejudicada nos ímãs reciclados, tornando a reciclagem inviável (ZAKOTNIK; TUDOR, 2015).

Todas as opções de processamento para a reciclagem de ímãs de NdFeB, apresentam vantagens e desvantagens (TUNSU, 2018) e para reciclar esses ímãs de REEE, vários desafios precisam ser enfrentados, tais como (WALTON *et al.*, 2015): a identificação dos fluxos de resíduos que contenham ímãs de NdFeB em suas composições, coleta e triagem de dispositivos contendo os ímãs, desmontagem e separação dos dispositivos, purificação dos ímãs de NdFeB, quando aplicável e, reprocessamento dos materiais reciclados, como por exemplo, novos ímãs.

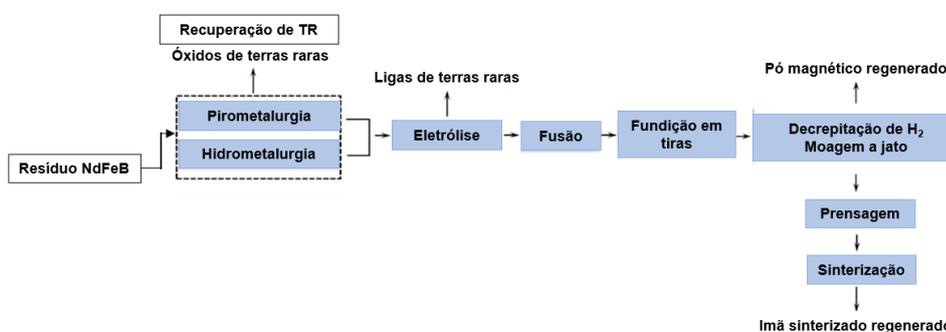
As baixas taxas de recuperação de recursos críticos, como os ETR, são principalmente atribuídas à estrutura de reciclagem atual. Embora a reciclagem de REEE seja tecnicamente viável, o processo ainda enfrenta desafios. Com o avanço das tecnologias, espera-se um aumento no interesse por novos materiais de fontes alternativas e a utilização de materiais reciclados (PARAJULY *et al.*, 2019). Segundo Önal *et al.* (2017), a reciclagem de ímãs de NdFeB é uma das principais soluções para mitigar os riscos de fornecimento de certos ETR. Uma abordagem promissora é o

processo de decrepitação por hidrogênio, que separa fisicamente o NdFeB, transformando os ímãs em partículas desmagnetizadas.

### 2.4.1 Métodos de Reciclagem de ímãs de NdFeB para recuperação de ETR

Nos itens apresentados a seguir, são descritas as principais técnicas e processos que visam a reciclagem de ímãs e que viabilizem a recuperação dos ETR presentes em sua composição. Na Figura 12, estão representadas as metodologias possíveis para a reciclagem de ímãs do tipo NdFeB.

Figura 12 – Processos para reciclagem de ímãs de NdFeB



Fonte: Adaptado de Cong *et al.* (2023, tradução nossa).

Existem diferentes técnicas possíveis que realizam o tratamento e recuperação de valor dos REEE. Dentre estas, podem ser destacadas os seguintes processos de reciclagem: hidrometalúrgico, pirometalúrgico e processos por hidrogênio.

#### 2.4.1.1 Processos Hidrometalúrgicos

No processo hidrometalúrgico para recuperação de ETR, ocorre a dissolução ou lixiviação dos elementos de interesse presentes nos REEE e posterior recuperação por processos distintos (BINNEMANS *et al.*, 2013; MATOS, 2021).

A reciclagem hidrometalúrgica envolve várias etapas, como dissolução com ácidos fortes (HCl, HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para conversão dos metais, precipitação (química ou física), extração por solventes em múltiplos estágios e filtração (MATOS, 2021; CONG *et al.*, 2023). De acordo com Cong *et al.* (2023), no processo hidrometalúrgico, um ácido é utilizado como agente lixiviante para separar os ETR de outros elementos, resultando em um único composto de terra rara após várias extrações. O ETR é então precipitado, transformado em sais e, após torrefação, obtém-se um único OTR. Contudo, os OTR não podem ser usados como matéria-prima para a produção de

ímãs sinterizados de NdFeB sem uma etapa adicional de eletrolisação para converter os produtos em metais de terras raras, permitindo sua posterior aplicação (BINNEMANS *et al.*, 2013; MATOS, 2021; CONG *et al.*, 2023).

Uma das principais vantagens do processo hidrometalúrgico, é a possibilidade de recuperar ETR de forma individual com altas purezas, mesmo com composição variada e na presença de impurezas. A hidrometalurgia oferece a possibilidade de obter ETR reciclado em diferentes formas químicas e gera menos poluição atmosférica em comparação ao processo pirometalúrgico (TUNSU, 2018).

Embora tenha alta taxa de recuperação e pureza (CONG *et al.*, 2023), essa abordagem requer grandes quantidades de produtos químicos (BINNEMANS *et al.*, 2013), o processo de recuperação é longo, há a geração de muitos poluentes, tendo um alto impacto ambiental (CONG *et al.*, 2023). A rota de reciclagem hidrometalúrgica, envolve a geração de efluentes líquidos devido ao uso de reagentes químicos. Pode-se ter falha ao reciclar o elemento dos resíduos, que pode representar 1% em peso em ímãs sinterizados de NdFeB, causando potenciais impactos ambientais ao ecossistema presente em água subterrânea e solo se esses efluente não for tratado de forma adequada antes do seu lançamento (BINNEMANS *et al.*, 2013; TUNSU, 2018).

Avanços recentes em técnicas hidrometalúrgicas incluem o desenvolvimento de lixivantes mais eficientes e ecológicos, como alternativas a aplicação de biolixiviação com microorganismos, visando melhorar a recuperação de metais e reduzir o impacto ambiental (HAWKINS, 2024).

#### 2.4.1.2 Processos Pirometalúrgicos

As rotas pirometalúrgicas, desenvolvidas como alternativa ao processo hidrometalúrgico (BINNEMANS *et al.*, 2013), são o principal método de obtenção de metais, baseando-se no tratamento de minérios e concentrados a altas temperaturas. Esse processo visa concentrar os elementos em uma fase metálica e rejeitar impurezas (MATOS, 2021).

De acordo com Binnemans *et al.* (2013), rotas pirometalúrgicas de reprocessamento de ímãs para obtenção de ETR, podem ser realizados através de quatro métodos: extração do metal líquido (obtenção dos ETR no estado metálico), fusão direta (permite a refusão das ligas de ETR e obtenção de ligas-mestras),

refinamento por *electroslag* e extração por fase gasosa, sendo esses dois últimos métodos mais adequados para ligas de ETR.

Comparado com o método hidrometalúrgico, as vantagens do processo de reciclagem pirometalúrgico são de ser aplicável a todos os tipos de composições magnéticas, a não geração de efluentes líquidos (menor impacto ambiental) e menor número de etapas de processamento (BINNEMANS *et al.*, 2013; CONG *et al.*, 2023). Tal método de reciclagem também apresenta desvantagens, tais como, altos custos operacionais e a pureza dos produtos obtidos é inferior quando comparada aos produtos similares obtidos pelo método hidrometalúrgico (MEYER; BRAS, 2011; CONG *et al.*, 2023). Outra desvantagem, consiste nos problemas relacionados com a corrosão. A fundição direta e a extração de metal líquido, não podem ser aplicadas em ímãs oxidados. Há ainda o alto consumo de energia relacionado com a utilização de altas temperaturas (BINNEMANS *et al.*, 2013; LUKOWIAK *et al.*, 2020).

#### 2.4.1.3 Processamento por Hidrogênio

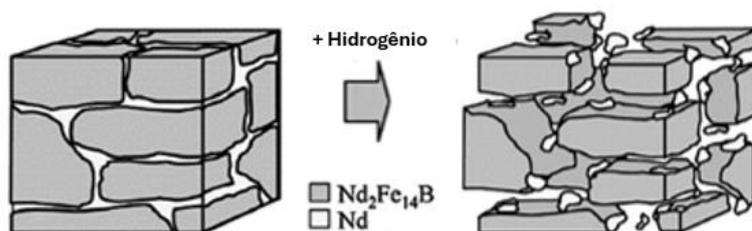
Zakotnik, Harris e Williams (2009), relataram que o hidrogênio pode ser usado como um método eficaz para a reciclagem de ímãs de NdFeB, utilizando um processo chamado de decrepitação por hidrogênio. Esse processo é utilizado para transformar os ímãs em um material desmagnetizado para processamento posterior. A DH consiste basicamente na recuperação dos ímãs de NdFeB, através da exposição do sistema a uma atmosfera de hidrogênio em uma câmara especial. Ainda segundo os autores, caso os ímãs estejam com o revestimento de proteção, pode ser necessário sua remoção para permitir que o gás hidrogênio (H<sub>2</sub>) penetre no ímã, tornando o processo mais eficiente (ZAKOTNIK; HARRIS; WILLIAMS, 2008).

A fabricação de ímãs pela rota de reciclagem DH, foi proposta pela primeira vez em uma patente de 1978 de Harris *et al.* A patente referia-se principalmente aos ímãs do tipo SmCo, mas a metodologia podia ser aplicável a qualquer liga de ETR capaz de absorver o hidrogênio. A partir do ano de 1983, iniciou-se o desenvolvimento de ímãs do tipo NdFeB, juntamente com as investigações sobre o comportamento de absorção de hidrogênio desses novos materiais. Estudos revelaram que, a liga NdFeB absorve hidrogênio a partir da exposição a temperatura ambiente, desde que o material não esteja oxidado, com a consequente decrepitação do material (HARRIS; MCGUINNESS, 1991). O processo foi patenteado e desenvolvido na Universidade de

Birmingham sendo originalmente denominado *Hydrogen Processing of Magnet Scrap* (HPMS) criado na mesma universidade por Harris.

O processo de absorção de H<sub>2</sub> nos ímãs de NdFeB consiste em dois estágios: sendo o primeiro a absorção do hidrogênio pelo material de contorno do grão rico em Nd e o segundo pela fase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B da matriz. A presença do material rico em Nd é essencial para a absorção de H<sub>2</sub> (WALTON *et al.*, 2015). O H<sub>2</sub> é absorvido por esses ímãs devido à afinidade química que ocorre entre o Nd e o H<sub>2</sub>, o hidrogênio reduz a energia livre do sistema, reagindo com o neodímio para formar hidreto de neodímio (NdH<sub>2</sub>), o que leva à expansão volumétrica. Essa expansão, causa trincas entre os grãos, resultando na fratura e quebra do material (HARRIS; MCGUINESS, 1991; DEGRI, 2014; WALTON *et al.*, 2015). Como resultado do processo tem-se um material fragmentado (HARRIS; MCGUINESS, 1991) conforme Figura 13.

Figura 13 – Processo de decrepitação por hidrogênio



Fonte: Adaptado de Zakotnik *et al.* (2009, tradução nossa).

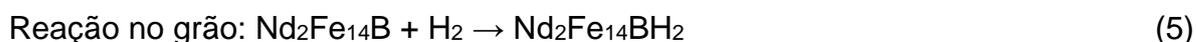
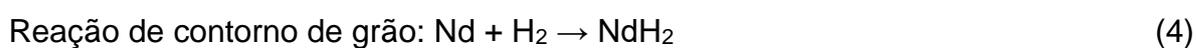
O H<sub>2</sub> é introduzido a uma pressão constante a uma temperatura ambiente, promovendo a decrepitação do hidrogênio conforme a reação (1). Para remover parcialmente o hidrogênio da amostra, as reações seguintes (2) acontecem com o aquecimento do material a temperaturas mais altas. Finalmente, para garantir a remoção completa do hidrogênio, incluindo o da fase de contorno de grão (NdH<sub>2</sub>), o aquecimento continua ocorre, conforme a Reação (3), visando a dessorção total do hidrogênio (ÖNAL *et al.*, 2017).



Inicialmente, durante a absorção de hidrogênio em temperaturas mais baixas, o neodímio reage com o gás formando hidreto de neodímio (NdH<sub>x</sub>), resultando em uma expansão volumétrica da fase rica em Nd e na subsequente fragmentação do

material. Nessa etapa, o hidrogênio permanece retido na forma de hidreto. Na fase de desorção térmica, o material é submetido a temperaturas moderadas, geralmente entre 400°C e 800°C, promovendo a decomposição do  $\text{NdH}_x$  e a liberação do hidrogênio gasoso. Com isso, o Nd retorna ao estado metálico, tornando o material resultante adequado para processamento posterior. Dessa forma, a remoção do hidrogênio ocorre predominantemente durante o aquecimento subsequente à decrepitação, permitindo a sua liberação para a atmosfera controlada do sistema. A remoção do hidrogênio, na temperatura de 500°C utilizada nesta pesquisa, foi essencial para preservar as propriedades magnéticas, evitar porosidade e garantir a qualidade no reprocessamento do material (ZAKOTNIK *et al.*, 2009; WALTON *et al.*, 2015; MICHALSKI *et al.*, 2022).

O mecanismo do processo DH é baseado na hidrogenação de compostos de terras raras presentes nos ímãs de NdFeB. Esses ímãs contêm cerca de 35% em peso de ETR (como Nd, Pr e Dy), o que os torna suscetíveis à reação de hidrogenação. As reações podem ser descritas conforme (4) e (5):



O aumento no volume ( $\Delta V$ ) para  $\text{NdH}_2$  e  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_2$  é de 16% e 5%, respectivamente. Essa expansão volumétrica resultante gera uma deformação na estrutura cristalina, o que provoca a decrepitação dos ímãs (MICHALSKI *et al.*, 2022).

A DH é utilizada como uma etapa de pré-tratamento, pois possibilita a redução no tamanho de partícula do material de entrada, podendo gerar uma economia de até 70% dos custos nos processos posteriores de moagem (SILVA, 2020). A pressão e a temperatura do processo de decrepitação controlam a taxa e a extensão da difusão do hidrogênio, sendo que em temperaturas mais elevadas a velocidade da reação e a eficiência do processo aumentam. A cinética do processo também depende do tamanho das partículas, já que partículas menores tendem a atingir a decrepitação mais rapidamente devido a menores distâncias de difusão (WALTON *et al.*, 2015). De acordo com Meakin *et al.* (2016), qualquer oxidação pode levar a problemas de ativação na reação de decrepitação de hidrogênio. Sendo assim, conforme a literatura, o processo precisa ser realizado em atmosfera controlada.

Zakotnik, Harris e Williams (2008), submeteram ímãs densos do tipo NdFeB ao método de reciclagem DH. O pó resultante, foi processado de duas maneiras para

produzir ímãs reciclados: primeiramente, o pó foi submetido a um tratamento de desgaseificação a vácuo em uma faixa de temperaturas de até 1000°C, a fim de produzir um pó adequado para a produção de ligas anisotrópicas de ímãs prensados a quente. No segundo método de processamento, o pó foi usado para produzir ímãs sinterizados. Nesse método, os parâmetros de tempo de moagem, temperatura e tempo de sinterização foram otimizados. A temperatura ótima de desgaseificação para o pó coercitivo foi de 700°C e o melhor ímã sinterizado foi produzido por moagem durante 30 min em moinho de esferas, posterior alinhamento, prensagem e sinterização a vácuo a 1080°C por 1h (ZAKOTNIK; HARRIS; WILLIAMS, 2008).

Zakotnik, Harris e Williams (2009), submeteram ímãs de NdFeB ao processo DH. As etapas desse processo incluíam: moagem, alinhamento do pó, prensagem e ressinterização do pó para fabricação de novos ímãs. Como resultado, os autores tiveram um produto com queda progressiva na densidade e nas propriedades magnéticas. Para resolução desse problema, as etapas desse processo foram repetidas quatro vezes com a adição de 1% de hidreto de Nd em cada etapa. Os autores perceberam que ao adicionar Nd em cada estágio, a densidade era mantida e as propriedades magnéticas dos ímãs reciclados eram melhoradas. Os ímãs utilizados na pesquisa dos autores, foram os do tipo NdFeB sinterizados. Inicialmente, o revestimento de níquel da camada protetora foi removido por fratura e descascado manualmente. O processo de reciclagem dos ímãs via rota DH, foi realizado colocando os componentes magnéticos em um recipiente de aço inoxidável, com adição de H<sub>2</sub> a uma pressão de 1 bar à temperatura ambiente subsequente (ZAKOTNIK; HARRIS; WILLIAMS, 2009).

Walton *et al.* (2015), empregaram, em seu estudo de recuperação, o H<sub>2</sub> como um agente para decrepitar ímãs sinterizados a base de NdFeB, contidos em unidades de disco rígido, em um pó hidrogenado desmagnetizado. O artigo descreve a extração mecânica do pó, em uma liga magnética contendo ETR e contaminação por Ni (camada de proteção). A eficiência de extração do processo foi de cerca de 90% ± 5. Foi demonstrado que, pela rota de ressinterização, é possível recuperar mais de 90% das propriedades magnéticas do material, com energia significativamente menor do que a empregada na produção de ímãs primários (WALTON *et al.*, 2015).

Xia *et al.* (2017) desenvolvem em seu estudo, um método de recuperação via rota DH em um processo sem pressão (do inglês: *press-less process* - PLP) para a reciclagem de ímãs NdFeB anisotrópicos. O método combina a desintegração DH do

ímã inicial, peneiramento do pó obtido e posterior PLP, onde o pó de hidreto é sinterizado em um molde de grafite. Ímãs sinterizados comerciais foram usados como material inicial e o H<sub>2</sub> foi aplicado para desintegração dos ímãs dentro de um recipiente de moagem de esferas. As partículas do pó de hidreto obtidas, foram alinhadas por um campo magnético externo e sinterizadas em um forno a vácuo. A coercitividade dos ímãs obtido pelos autores, chegou a ser 86% do material original, sem que houvesse a adição de ETR virgem (XIA *et al.*, 2017).

Michalski *et al.* (2022) propuseram uma rota de reciclagem para resíduos de ímãs NdFeB, realizando o processamento em temperaturas entre 50°C e 300°C, com pressões de 50kPa e 200kPa, seguido de desidrogenação a vácuo entre 720°C e 820°C. A avaliação das propriedades magnéticas mostrou que a baixa pressão de H<sub>2</sub> aumentou as propriedades magnéticas em todas as frações de pó, e que a alta pressão acelerou o processo de desidrogenação. Não foi observada correlação significativa entre a temperatura de hidrogenação e as propriedades magnéticas, exceto um pequeno aumento na coercividade com o aumento da temperatura. A fração de pó mais grossa (400-500µm) teve as melhores propriedades magnéticas, especialmente para hidrogenação a 50°C, pressão de 50kPa e desidrogenação a 780°C (MICHALSKI *et al.*, 2022).

Kaya (2024) abordou a metodologia de DH, detalhando os parâmetros críticos desse processo. Durante a exposição ao hidrogênio, os ímãs de NdFeB apresentaram uma expansão volumétrica de cerca de 5%, o que facilitou sua fragmentação. A autora determinou que a temperatura ideal para a hidrogenação era de 100 °C, enquanto a pressão do hidrogênio foi mantida em 1 bar. Na etapa de desidrogenação, foram aplicadas temperaturas inferiores a 700 °C para preservar as propriedades do material. O pó resultante passou por sinterização a vácuo a 1080 °C, seguido de alinhamento sob campo magnético para a produção dos ímãs. Além disso, o revestimento de níquel foi removido. Esses parâmetros foram fundamentais para assegurar a eficiência do processo DH na reciclagem dos ímãs de NdFeB, possibilitando a produção de materiais com desempenho equivalente ao dos originais.

No Quadro 3, apresentado a seguir, foi realizado um compilado dos parâmetros utilizados por alguns dos autores citados para a realização do processo de decrepitação por hidrogênio de ligas de NdFeB.

Quadro 3 – Comparativo dos parâmetros utilizado por diferentes autores<sup>2</sup>

AUTOR	PARÂMETROS			
	Vácuo	Pressão	Temperatura	Tempo
Zakotnik, Harris, Williams (2008); Zakotnik, Harris, Williams (2009)	$< 10^{-2}$ mbar	1 bar	50°C - 700°C	NI <sup>3</sup>
Zakotnik <i>et al.</i> (2014)	NI <sup>2</sup>	2 bar	T <sub>amb</sub> <sup>4</sup> , 550°C, 600°C	4h
Li <i>et al.</i> (2014)	NI <sup>2</sup>	1 bar	50°C, 700°C	~10h
Walton <i>et al.</i> (2014)	$10^{-2}$ mbar	2 bar	T <sub>amb</sub> <sup>3</sup> , 830°C, 930°C	< 3h
Xia <i>et al.</i> (2017)	NI <sup>2</sup>	4,5 bar	T <sub>amb</sub> <sup>3</sup>	2h
Silva (2020)	$10^{-4}$ mbar	1,5 bar	T <sub>amb</sub> <sup>3</sup> , 300°C	NI <sup>3</sup>
Jönsson <i>et al.</i> (2020)	$10^{-2}$ mbar	1,5 bar	T <sub>amb</sub> <sup>3</sup>	NI <sup>3</sup>
Pérido <i>et al.</i> (2022)	NI <sup>2</sup>	2 bar	T <sub>amb</sub> <sup>3</sup> , 580°C, 630°C	NI <sup>3</sup>
Michalski <i>et al.</i> (2022)	$10^{-4}$ mbar	2 bar 0,5 bar	200°C, 780°C	NI <sup>3</sup>
Kaya (2024)	NI <sup>2</sup>	1 bar	100°C, 700°C	NI <sup>3</sup>
Sarriegui <i>et al.</i> (2024)	NI <sup>2</sup>	1,5 bar	T <sub>amb</sub> <sup>3</sup>	~10h

Fonte: Elaborado pela autora.

Segundo Zakotnik, Harris e Williams (2008), uma das principais vantagens do processo DH é a ausência de oxigênio para proteção dos ímãs expostos nesse processo, o que é benéfico para processamentos subsequentes, como sinterização, prensagem a quente ou mistura com outros materiais. A técnica de ressinterização, por exemplo, exige pó de NdFeB limpo e não oxidado para garantir a produção de ímãs com melhores propriedades magnéticas (TUNSU, 2018).

Trabalhos publicados por diversos autores, mostraram que é possível recuperar cerca de 90% das propriedades magnéticas através de processos de reciclagem dos ímãs utilizando hidrogênio, com posterior moagem dos pós e sinterização (ZAKOTNIK *et al.*, 2009; WALTON *et al.*, 2012, 2014). Ao processar desta forma, é possível produzir ímãs reciclados com menos etapas de processamento e, por consequência, menor consumo de energia e minimização dos impactos ambientais voltados para esse processo, desde que as etapas sejam feitas em ambientes controlados, principalmente em atmosfera inerte (WALTON *et al.*, 2015).

<sup>2</sup> Os parâmetros apresentados, são aqueles que tiveram como resultado, as melhores propriedades magnéticas no estudo que foi desenvolvido.

<sup>3</sup> NI: Não Informado.

<sup>4</sup> T<sub>amb</sub>: Temperatura ambiente que pode variar entre 20°C e 25°C.

A reciclagem de ímãs NdFeB via processo DH é justificada por vários critérios importantes desde a conservação de matérias-primas críticas, redução da dependência de importações e diminuição do consumo de energia, o que leva à redução das emissões de CO<sub>2</sub> (ZAKOTNIK; HARRIS; WILLIAMS, 2009). Já o hidrogênio desempenha um papel crucial na produção de ímãs NdFeB sinterizados, uma vez que o hidrogênio é adsorvido, os fragmentos de ímãs se tornam muito reativos, auxiliando assim o processo de sinterização. Esse hidrogênio pode ser posteriormente liberado durante a sinterização a vácuo, podendo ser recuperado e armazenado para utilização posterior, dependendo de como ocorre o processo DH (ZAKOTNIK; HARRIS; WILLIAMS, 2009; MICHALSKI *et al.*, 2022).

Sprecher *et al.* (2014) desenvolveram um estudo aplicando a Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) nas rotas de ressinterização com a utilização do processo DH em uma das etapas. Em seu estudo, os autores demonstram que esse processo de reciclagem, usaria 88% menos energia do que a fabricação de ímã primário devido a redução ou eliminação das etapas de processamento de alta energia, como beneficiamento, torrefação ácida, extração por solvente e moagem a jato.

Burkhardt *et al.* (2023) apresentaram em seu estudo de pesquisa, de forma simplificada, os resultados de uma ACV com os principais valores ambientais, de maneira comparativa, entre os processos de reciclagem direta para a produção de ímãs sinterizados e a rota primária convencional para a fabricação dos ímãs convencionais, como pode ser observado na Figura 14.

Figura 14 – Comparativo dos impactos ambientais de 1 kg de ímã reciclado de forma direta com 1 kg de ímã primário equivalente



Fonte: Adaptado de Burkhardt *et al.* (2023, tradução nossa).

Accardo, Constantino e Spessa (2024) avaliaram os impactos ambientais de ímãs reciclados de NdFeB utilizando a técnica de DH utilizando a ACV aplicada para comparar processos de produção dos ímãs reciclados e virgens. Os resultados mostraram que os ímãs reciclados tiveram desempenho superior em quatro das seis categorias de impacto avaliadas em comparação à produção a partir de materiais virgens, tais como, potencial de aquecimento global, uso de recursos minerais e metais, eutrofização marinha e ecotoxicidade em água doce. O estudo destaca que o processo de reciclagem via processo DH ainda está em fase laboratorial e pode ser otimizado para reduzir ainda mais os impactos ambientais.

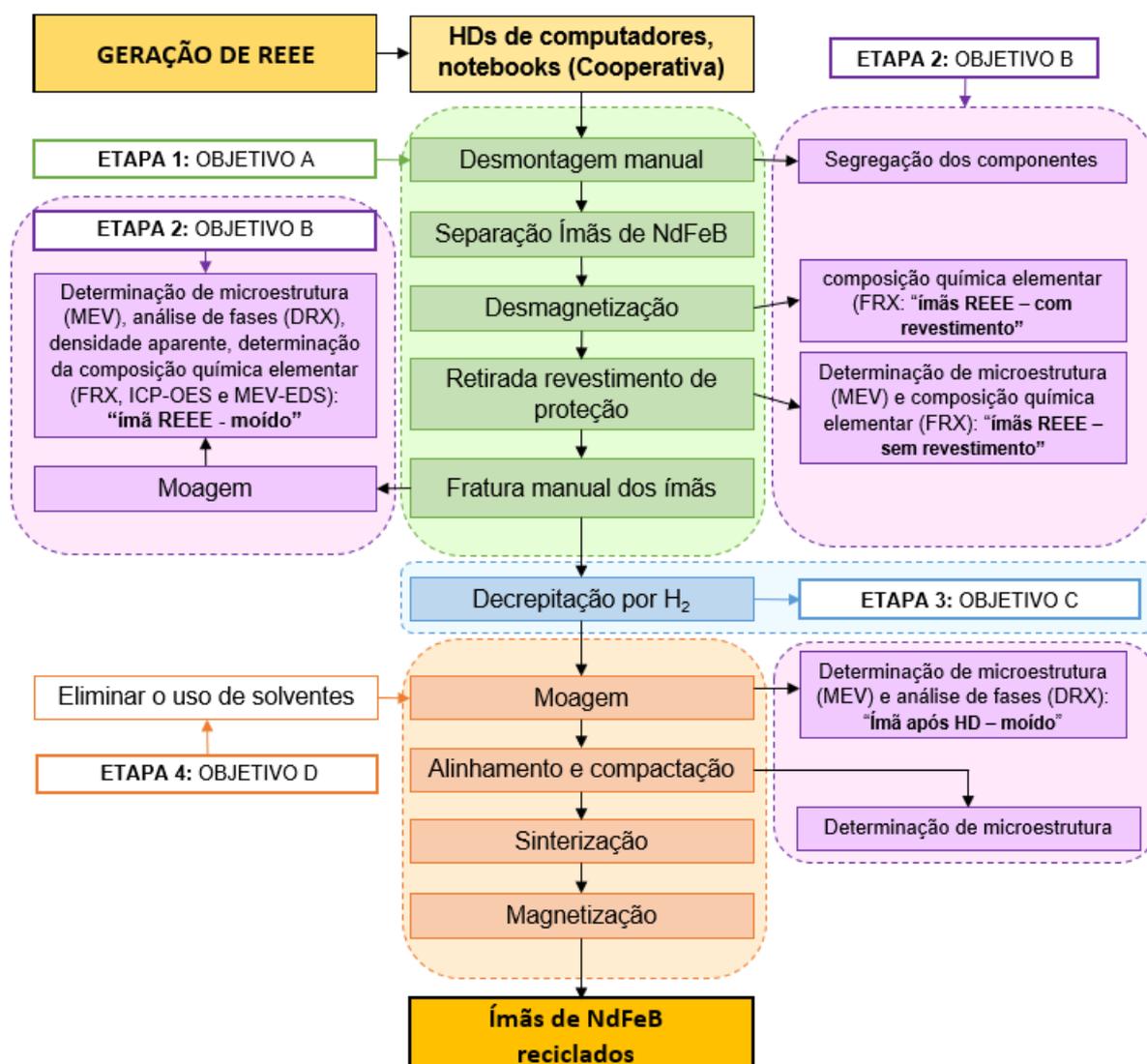
A reciclagem direta de ímãs de NdFeB com a incorporação do processo de DH destaca-se por envolver um número reduzido de etapas de processamento em comparação com os métodos tradicionais de pirometalurgia e hidrometalurgia (WALTON *et al.*, 2023). Utilizando hidrogênio como agente reativo, o processo de reciclagem direta permite a recuperação eficiente dos ETRs presentes nos ímãs, eliminando a necessidade do uso de produtos químicos. Como resultado, evita-se a geração de efluentes líquidos contaminados, o que contribui significativamente para a redução do impacto ambiental. Dessa forma, a reciclagem direta surge como uma alternativa, tanto em termos de eficiência energética quanto de preservação ambiental, frente às abordagens convencionais (WALTON *et al.*, 2015, ACCARDO; CONSTANTINO; SPESSA, 2024).

### 3 METODOLOGIA

Nesse capítulo, são abordados os materiais e as metodologias das análises realizadas visando a reciclagem dos ímãs de NdFeB de HDs de REEE, bem como, a rota de estudo a ser desenvolvida para atingir os objetivos propostos.

Na Figura 15, estão demonstradas de forma esquemática, as etapas metodológicas e a relação destas com os objetivos propostos para desenvolvimento do presente estudo.

Figura 15 – Fluxograma para desenvolvimento do estudo



Fonte: Elaborada pela autora.

Para um entendimento mais claro a respeito da identificação das amostras avaliadas no desenvolvimento desse estudo, apresenta-se o Quadro 4.

Quadro 4 – Nomenclatura das amostras

<b>Tipo de amostra</b>	<b>Identificação</b>
Ímã de HDs – <b>com</b> recobrimento	Ímã REEE – <b>com</b> recobrimento
Ímã de HDs – <b>sem</b> recobrimento	Ímã REEE – <b>sem</b> recobrimento
Ímã de HDs – após moagem	Ímã REEE – moído
Ímã HDs após processo de decrepitação por H <sub>2</sub>	Ímã após DH
Ímã HDs moídos após processo de decrepitação por H <sub>2</sub>	Ímã após DH – moído
Ímã de HDs após processo de decrepitação por H <sub>2</sub> , sinterização e magnetização	Ímã REEE reciclado

Fonte: Elaborado pela autora.

Ressalta-se que as amostras identificadas com o sufixo “moído” correspondem aos ímãs após a remoção do recobrimento e submetidos ao processo de moagem.

Como visto na Figura 15 apresentada anteriormente, a metodologia será dividida em 5 etapas que seguem descritas nos itens apresentados a seguir.

### 3.1 ETAPA 1: AMOSTRAGEM DOS ÍMÃS – OBJETIVO A

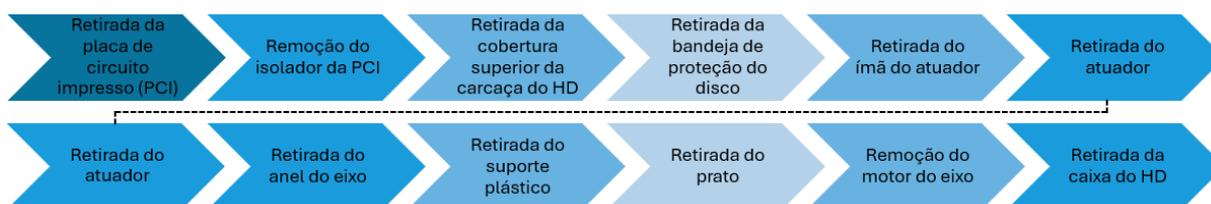
Este estudo abordou a reciclagem de ímãs de NdFeB provenientes de HDs pós-consumo. A etapa 1 do processo foi dividida nas seguintes fases: separação manual dos ímãs dos demais componentes dos HDs, desmagnetização, remoção do recobrimento de proteção e fratura dos ímãs. O desenvolvimento do estudo começou com a coleta das amostras em uma cooperativa parceira, a Paulo Freire, localizada em Porto Alegre, Rio Grande do Sul. Após a separação dos componentes relevantes, as partes não aproveitadas foram corretamente segregadas e devolvidas à cooperativa. No caso da cooperativa, a venda dos materiais segregados oferece uma fonte de renda para os cooperados, além de contribuir para a sustentabilidade ambiental, reaproveitando recursos que, de outra forma, poderiam ser descartados inadequadamente, e estimulando o desenvolvimento das economias locais, criando um ciclo benéfico tanto para o meio ambiente quanto para a comunidade.

#### 3.1.1 Desmontagem manual

Os HDs foram desmontados seguindo metodologia específica, desenvolvida e validada no estudo conduzido por Wei (2022). O processo de desmontagem dos HDs

foi realizado manualmente utilizando ferramentas convencionais, como chaves de fenda, alicates e chaves Philips, para acessar os componentes internos dos HDs. Durante o processo, foi necessária a aplicação de força mecânica, especialmente para separar peças mais aderidas ou fixadas, como os ímãs e o motor do eixo. Na Figura 16 está apresentado um descritivo geral das etapas de desmontagem dos HDs.

Figura 16 – Etapas para desmontagem dos HDs para segregação dos componentes, com interesse principal no ímã de NdFeB



Fonte: Elaborada pela autora, com base na metodologia validada por Wei (2022).

Destaca-se que nem todos os modelos seguiram todas essas fases, devido às variações em suas características de fabricação.

### 3.1.2 Desmagnetização

A desmagnetização dos ímãs foi realizada pelo método de aquecimento em forno mufla validado por Wei (2022). Cerca de 100g dos “ímãs REEE – com recobrimento” foram desmagnetizados, utilizando temperatura de 350°C durante o período de 45 minutos em forno mufla. Essa etapa foi realizada no Laboratório de Química da Unisinos. As amostras de “Ímãs REEE” foram desmagnetizadas e colocadas em cadinhos de porcelana, como pode ser visualizado na Figura 17.

Figura 17 – Preparo das amostras de “Ímãs REEE” em cadinho de porcelana para desmagnetização



Fonte: Registrada pela autora.

Nas condições utilizadas, os ímãs perdem suas propriedades magnéticas, pois a estrutura cristalina do material já não sustenta seu alinhamento magnético (MÜNCHEN; VEIT, 2016; AMIN; HIROSAWA; HONO, 2018; CUI *et al.*, 2022).

A desmagnetização das amostras foi uma etapa essencial para impedir que os ímãs aderissem aos equipamentos utilizados durante as fases experimentais da pesquisa. Além disso, essa medida foi adotada para evitar interferências nos resultados das análises de caracterização realizadas na ETAPA 2 do estudo (ZAKOTNIK; HARRIS; WILLIAMS, 2009; MICHALSKI *et al.*, 2022).

### 3.1.3 Retirada do revestimento e fratura dos ímãs

Segundo Zakotnik *et al.* (2008), a fratura dos ímãs em tamanhos menores, serve para criar uma superfície exposta para melhorar a eficiência do processo DH. Ainda de acordo com os autores, para as investigações relacionadas ao processamento de hidrogênio, recomenda-se também a remoção do revestimento de proteção dos ímãs. Essa remoção contribui para que o processo de decrepitação ocorra mais rapidamente, sem a necessidade de retirar posteriormente outros elementos considerados, como é caso do material que compõe o revestimento.

Após a desmagnetização, o revestimento protetor das amostras de ímãs de REEE foi removido manualmente com um estilete, em seguida, os ímãs foram fragmentados. Para isso, os ímãs de REEE foram seccionados por torção, pressionando-se um dos lados com um alicate enquanto as amostras eram fixadas em uma morsa, permitindo sua fratura em pedaços menores. Na Figura 18 apresentada a seguir, pode ser observada a forma utilizada para fraturar os ímãs.

Figura 18 – Metodologia manual para fratura dos ímãs



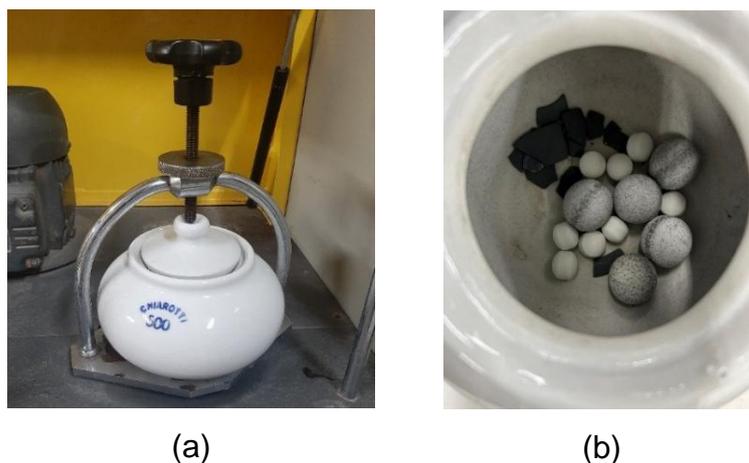
Fonte: Registrada pela autora.

A etapa de fratura dos ímãs também foi necessária para aumentar a eficiência do processo de moagem e da DH com o objetivo de aumentar a área superficial exposta a esse processo.

### 3.1.4 Produção dos pós: Moagem em moinho excêntrico

A moagem dos ímãs foi realizada em um moinho de bolas do tipo excêntrico, garantindo eficiência na redução do tamanho das partículas. O tempo de moagem foi definido com base na metodologia validada por Wei (2022). O processo de moagem para obtenção dos pós, foi conduzido até atingir uma granulometria sugerida na literatura de acordo com o tipo de equipamento disponível que foi utilizado. Na Figura 19 estão ilustradas as etapas seguidas para moagem das amostras de “Ímãs REEE”.

Figura 19 – Etapas para moagem das amostras, sendo em (a) moinho excêntrico e em (b) amostras fragmentadas e corpos moedores



Fonte: Registrada pela autora.

Em seguida, as amostras foram preparadas e caracterizadas de acordo com os ensaios estabelecidos no item Etapa 2: ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO – objetivo B.

## 3.2 ETAPA 2: ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO – OBJETIVO B

Devido à diversidade dos ímãs de NdFeB obtidos, foi necessário avaliar sua composição, sendo essa etapa importante para estabelecer uma estratégia direcionada de reciclagem. Os ímãs de NdFeB retirados dos REEE, apresentaram diversidade em relação ao ano de fabricação, fabricante e formato (APÊNDICE A),

fatores que podem influenciar diretamente sua composição química. Para os ímãs de REEE, foi realizada essa classificação inicial com o objetivo de obter um conhecimento preliminar sobre essas características.

A caracterização inicial contemplou análises microestruturais e composicionais, tanto qualitativas quanto semiquantitativas, das diferentes etapas do processo. Foram avaliadas as matérias-primas de entrada, representadas pelos “ímãs de REEE **com** e **sem** recobrimento”, bem como os produtos intermediários, incluindo “ímã de REEE – moído”, “ímã após DH – moído” e “ímã após DH”. Por fim, foram analisadas as amostras denominadas de “ímã de REEE reciclado”. No Quadro 5 estão apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas em cada um deles.

Quadro 5 – Técnicas de caracterização realizados nas amostras

AMOSTRAS	TÉCNICA ANALÍTICA				
	DRX	FRX	ICP-OES	MEV	MEV-EDS
Ímã REEE– com recobrimento		X			
Ímã REEE– sem recobrimento		X		X	
Ímã REEE – moído	X		X	X	X
Ímã após DH				X	
Ímã após DH – moído	X		X	X	X

Fonte: Elaborado pela autora.

As técnicas utilizadas em cada etapa são detalhadas nos subitens a seguir.

### 3.2.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A fluorescência de raios-X (FRX), é um método que não requer preparo de amostra e é considerada uma técnica de análise não-destrutiva. Trata-se de uma técnica utilizada principalmente para a determinação da constituição química de determinados materiais, tais como, amostras cerâmicas, metálicas e poliméricas. Um espectro de FRX permite uma determinação qualitativa ou semi-quantitativa dos constituintes. Para a análise quantitativa, é necessário desenvolver curvas de calibração e utilizar padrões de referência (CANEVAROLO, 2004).

Os ensaios de FRX foram feitos nas amostras de “ímãs REEE”, **com** e **sem** a camada de recobrimento. O objetivo em se analisar os ímãs com o revestimento de proteção foi para determinar qualitativamente o material de composição dessa camada protetora.

A análise qualitativa por FRX foi realizada no Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por energia dispersiva, modelo EDX 720 HS da marca Shimadzu do Brasil, localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCVMat) na UNISINOS.

### **3.2.2 Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)**

A técnica de ICP-OES foi realizada para a determinação da composição química elementar dos ímãs de referência, sendo o material de entrada, nesse caso, “ímãs REEE”. Para realização da análise foi necessário realizar uma moagem prévia dessas amostras. As amostras foram cominuídas em moinho excêntrico e separou-se a fração passante em peneira *Tyler* de 325 mesh, correspondente a 45µm. Os ensaios foram realizados no laboratório itt Oceanon na UNISINOS, no equipamento ICP-OES modelo iCAP, Duo/Thermo Fisher Scientific e forno de Micro-ondas utilizado para a digestão das amostras do fabricante Milestone, modelo ETHOS UP. As amostras moídas foram preparadas utilizando o processo de digestão ácida. O método consiste na digestão de 250 mg de amostra utilizando ácido nítrico e clorídrico na proporção de 1:3 (HNO<sub>3</sub>:HCl, em volume, respectivamente) em sistema fechado durante 30 minutos a 230°C.

### **3.2.3 Difração de Raios-X (DRX)**

Neste ensaio, é possível realizar estudos morfológicos nos materiais, determinando sua estrutura cristalina e sua fração (percentual) cristalina através do princípio de espalhamento de raios-X (CANEVAROLO, 2004).

As amostras foram analisadas via DRX após o processo de moagem e obtenção dos pós, com uma granulometria de 45 µm. Realizou-se esse ensaio com o objetivo de determinar as diferenças entre as frações dos pós e a estrutura de suas fases, nesse caso, a forma que o NdFeB está ligado antes e após o processo de DH. As seguintes amostras foram analisadas: “Ímã REEE – moído” e “Ímã após DH – moído”. As amostras foram lidas em difratômetro na configuração reflexão-transmissão e spinner ajustado em duas revoluções por segundo, faixa goniométrica de 10 a 90° (2θ), com passo de 0,01 por 1030s, tubo de Cu (CuKα), e a 40 kV e 40 mA. Foi utilizada geometria Bragg-Brentano, sendo o feixe incidente equipado com fenda fixa divergente de 1/8", máscara fixa de 20 mm, Bragg-Brentano HD, fenda

soller 0,02 rad e fenda fixa anti-espalhamento de 1/2". No feixe difratado foi montada fenda fixa anti-espalhamento 7,5 mm e fenda soller de 0,02 rad. O difratômetro foi equipado com detector de área PIXcel 3D Medipix3 com 255 canais.

A análise de fases via ensaio de DRX foi realizada no IITT Oceanon na UNISINOS, através do difratômetro de raios-X, marca Empyrean, fabricante Panalytical. Para a identificação das fases cristalinas, tratamento e ajustes das curvas dos difratogramas foi utilizado o *software* OriginLab.

### **3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A análise das micrografias fornece subsídios para melhor entendimento de como os parâmetros de processo podem influenciar nas propriedades finais de ímãs sinterizados ao longo do seu processamento. Entre as técnicas analíticas disponíveis para o estudo da estrutura e morfologia dos materiais, a principal análise é a de Microscopia Eletrônica de Varredura (CANEVAROLO, 2004).

O objetivo desta etapa foi de observar a morfologia e microestrutura do material em diferentes escalas e ampliações. As micrografias foram utilizadas também para demonstrar a evolução da microestrutura das amostras ao longo da reação DH em estágios iniciais e intermediários de processamento, de modo comparativo. Com o objetivo de avaliar a eficiência do processo DH, a análise de MEV foi realizada utilizando dois detectores distintos: o de elétrons secundários (*Secondary Electron - SE*) e o de retroespalhamento (*Backscattered Electron - BSD*). As imagens obtidas com o detector BSD fornecem informações tanto sobre a topografia da superfície quanto sobre a composição elementar do material. Áreas com diferentes números atômicos apresentam contrastes distintos, o que facilita a identificação de diferentes fases nas amostras analisadas (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A morfologia e microestrutura das amostras de "Ímã REEE" e "Ímã após DH" foram avaliadas em microscópio eletrônico de varredura, em modo de aquisição de imagem com os diferentes detectores citados. Essas amostras foram analisadas de maneira comparativa, com o objetivo de visualizar se a reação após processo de DH ocorreu de maneira efetiva. Para essa avaliação, os ensaios foram realizados no IITT Oceanon e no Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros. A análise de MEV-EDS foi realizada em baixo vácuo, eliminando a necessidade de metalização ou recobrimento da amostra, que foi posicionada sobre fita de carbono.

### 3.2.5 Determinação da densidade aparente dos pós

A densidade aparente está relacionada à quantidade de ar presentes entre as partículas do material na forma pó. Para garantir que a peça final tenha propriedades físicas consistentes, tais como, resistência mecânica e densidade final, torna-se importante controlar a densidade inicial do pó (TAFTI *et al.* 2023). Para isso foram separadas 30 g de amostras de "Ímã REEE", com granulometria de  $\leq 45 \mu\text{m}$ , obtidas após o processo de moagem, para a análise e determinação de sua densidade.

Os ensaios foram realizados em picnômetro, utilizando gás hélio (He). Esse ensaio é realizado através da comparação da variação de pressão do gás He entre uma câmara de volume conhecido e uma câmara contendo a amostra a ser analisada. A análise para a determinação da densidade e volume real do material de interesse foi realizado no LCVMat – Unisinos.

### 3.3 ETAPA 3: PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DOS ÍMÃS DE NdFeB POR DECREPITAÇÃO POR HIDROGÊNIO – OBJETIVO C

A avaliação e o desenvolvimento da metodologia de beneficiamento visando a reciclagem foram realizados através do processamento de decrepitação por  $\text{H}_2$  dos ímãs de NdFeB, visando à recuperação direta dos ETR presentes em sua composição, em uma abordagem denominada reciclagem de ímã-para-ímã. No item a seguir, a etapa mencionada está descrita de forma detalhada.

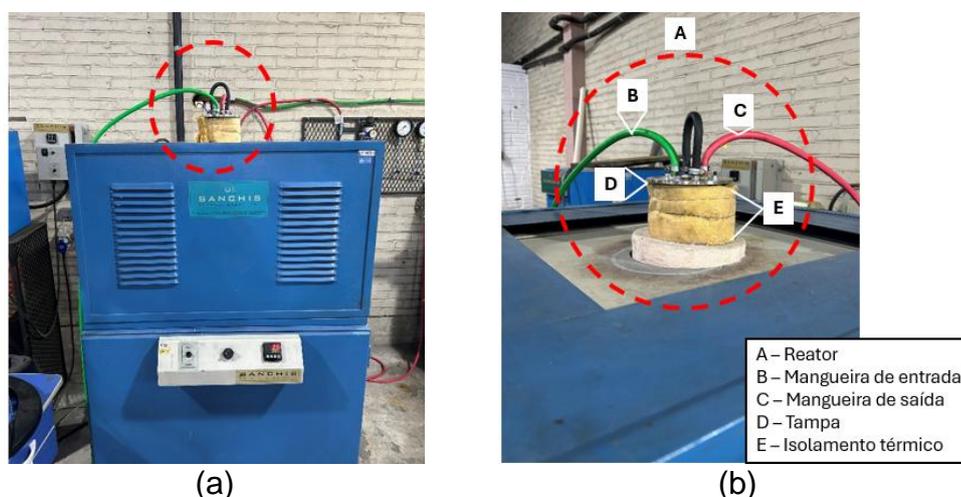
#### 3.3.1 Decrepitação por hidrogênio - DH

Como visto no item 2.4.1.3, alguns autores relatam que o hidrogênio pode ser usado como um método de beneficiamento eficaz para reciclar ímãs de NdFeB transformando ímãs sinterizados sólidos, em partículas fragilizadas para processamento posterior (SHERIDAN *et al.*, 2014), oferecendo soluções com menor custo no que se refere ao consumo de energia nas etapas subsequentes para fabricação dos ímãs sinterizados de NdFeB (ZAKOTNIK; TUDOR, 2015).

O processo DH foi realizado com base nos estudos desenvolvido por Zakotnik *et al.* (2014) e Périgo *et al.* (2022), por apresentarem parâmetros semelhantes e que atendiam as especificações do equipamento que foi utilizado nessa etapa. O processo DH foi realizada em um forno mufla com um tubo em aço inox acoplado. Esse tubo, chamado de reator, foi adaptado pela equipe de Engenharia Mecânica da Unisinos.

O reator foi projetado e adaptado para possibilitar a injeção de hidrogênio na parte superior do reator, sendo assim, em sua tampa, foram acoplados conectores para o controle de entrada e saída do gás  $H_2$ , controle de vácuo e pressão positiva. Entre a tampa e o corpo do reator existe uma vedação em material elastomérico, garantindo maior segurança ao processamento. A temperatura do processo de decrepitação por  $H_2$  foi controlada por meio de um termopar, entretanto, este controlador não estava em contato direto com o fundo do reator onde encontravam-se as amostras, o que acabou gerando variações no controle de temperatura do processo. A temperatura foi mantida em  $25^\circ C$  (valor exibido no controlador), enquanto a pressão foi de aproximadamente 1 bar. O gás hidrogênio foi adicionado ao sistema sempre que sua pressão caía (indicado no manômetro), conforme a amostra absorvia hidrogênio. Na Figura 20 está apresentado o equipamento utilizado neste processo.

Figura 20 – Equipamento utilizado para realização do processo de decrepitação por hidrogênio (a), com o detalhamento das conexões de entrada e a saída de gás (b)



Fonte: Registrada pela autora.

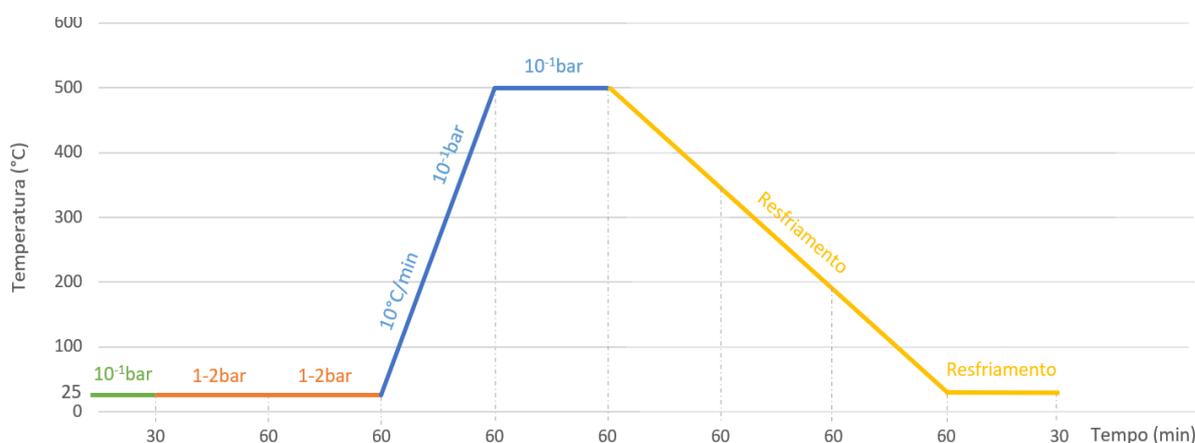
Na mangueira na coloração verde ocorre a injeção do gás hidrogênio e a mangueira vermelha por onde ocorria sua saída. O forno é do fabricante Sanchis Fornos Industriais e está localizado no Laboratório de Transformação Mecânica – LdTM, na Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

Para todos os experimentos, o reator contendo as amostras de “ímãs REEE” (cerca de 30g) foi pressurizado utilizando  $H_2$ , com uma pressão positiva entre 1 e 2 bar, à temperatura ambiente (inicialmente) e despressurizado ( $10^{-1}$  mbar) com objetivo de remoção do ar contido no reator. Conforme os autores Zakotnik, Harris, Williams

(2008) e Walton *et al.* (2014), a tendência é de que os ímãs absorvam hidrogênio à temperatura ambiente, com um pequeno aumento subsequente na temperatura devido à natureza exotérmica da reação. Entretanto no presente estudo, esse aumento de temperatura não foi detectado devido às características de construção do reator. Conforme descrito anteriormente, o termopar não estava localizado próximo ao fundo do reator, impossibilitando o monitoramento das variações de temperatura.

As condições de processamento para desenvolvimento da metodologia de decrepitação por H<sub>2</sub>, são mostradas esquematicamente na Figura 21 e detalhadas posteriormente. Os parâmetros selecionados para essa etapa, foram baseados nos estudos desenvolvidos pelos autores Zakotnik, Harris, Williams (2008); Zakotnik, Harris, Williams (2009) e Zakotnik *et al.* (2014), conforme apresentados no item Processamento por Hidrogênio. Salienta-se que os parâmetros selecionados para o desenvolvimento do processo de decrepitação por hidrogênio, foram definidos considerando as especificações técnicas e operacionais do equipamento utilizado, visando garantir a adequação e a eficiência do procedimento.

Figura 21 – Esquema das etapas e parâmetros utilizados no processo de DH



Fonte: Elaborada pela autora.

Inicialmente, o oxigênio contido no interior do reator foi removido com auxílio de uma bomba de vácuo, baixando a pressão interna para 10<sup>-1</sup> mbar por um período de 30 minutos com o objetivo de remover os gases adsorvidos na superfície das amostras. Em seguida, preencheu-se o sistema com gás hidrogênio de alta pureza (≥99,999% vol), a uma pressão absoluta entre 1-2 bar em temperatura ambiente, houve essa variação na pressão aplicada, pois o sistema estava variando nessa faixa. Sempre que se percebia uma queda na pressão devido a absorção de hidrogênio

pelas amostras, era inserido novamente hidrogênio até aproximadamente 2 bar e esse ciclo foi repetido até que a reação exotérmica fosse concluída. Essa etapa durou aproximadamente 2 h até que ocorresse a estabilização da pressão, indicando que as amostras estavam saturadas (ZAKOTNIK; HARRIS; WILLIAMS, 2008). Após a estabilização da pressão, indicando que as amostras se encontravam saturadas de hidrogênio, foi realizada novamente a evacuação do sistema ( $10^{-1}$  mbar) e aumentou-se a temperatura até 500°C para que ocorresse a remoção do hidrogênio absorvido. Ao atingir a temperatura definida, o sistema permaneceu sob bombeamento contínuo durante 2 horas, então, passado esse tempo, o sistema foi sendo resfriado. A etapa de resfriamento final durou aproximadamente 3h30min, uma vez que esse processo aconteceu somente com a influência da temperatura ambiente.

### 3.4 ETAPA 4: AVALIAÇÃO DA MODIFICAÇÃO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE ÍMÃS ATRAVÉS DA MOAGEM A SECO – OBJETIVO D

#### 3.4.1 Produção dos pós: Moagem em moinho de bolas do tipo excêntrico

A formação do pó na etapa de moagem é importante, pois o formato dos grãos, controla a microestrutura do ímã que define seus principais parâmetros de desempenho. Segundo Smith *et al.* (2022), essa característica permite a produção de componentes com alto teor de alinhamento dos cristais, possibilitando a obtenção de valores de remanência ideais para o produto de aplicação. Assim, faz-se necessária a realização da etapa de moagem, na qual ocorre a cominuição do material após a processo DH, reduzindo o tamanho de partícula do pó para fabricação de ímãs com melhores propriedades (SMITH *et al.*, 2022).

Embora estudos de Li *et al.* (2014) e Ma *et al.* (2020) indiquem o uso de solventes orgânicos, tais como, ciclohexano, hexano e heptano, na etapa de moagem para evitar aglomerados, optou-se por não os utilizar neste estudo, considerando premissas voltadas à modificação do processo com foco na saúde e segurança e menores impactos ambientais. Como resultado, o processo de moagem foi simplificado, especialmente ao reduzir etapas adicionais de secagem.

O tamanho de partícula do pó (incluindo aglomerados) deve ser reduzido para uma faixa entre 3 e 5µm sendo realizada uma moagem de alta energia/moagem a jato (BURKHARDT *et al.*, 2023). Essa metodologia foi citada como metodologia ideal nas pesquisas de Walton *et al.* (2015) e Burkhardt *et al.* (2023). Outros equipamentos de

moagem também são citados na literatura, tais como, moinho do tipo planetário (XIA *et al.*, 2017) e de rolos (ZAKOTNIK *et al.*, 2009). Como na infraestrutura disponibilizada pelas instituições parceiras não havia esse tipo de equipamento, optou-se pela utilização do moinho de bolas do tipo excêntrico. Foi utilizado um moinho de bolas excêntrico, marca Retsch, modelo PM, localizado no Laboratório de Materiais de Construção (LMC), localizado na Unisinos. Os fragmentos das amostras decrepitadas com hidrogênio (“ímãs após DH”) foram moídos em um moinho excêntrico utilizando esferas de contrapeso na proporção 10:1 em relação às amostras. Os corpos moedores disponíveis no LMC são esferas fabricadas em alumina, com diâmetros e massas especificados conforme apresentado no Quadro 6.

Quadro 6 – Características dos corpos moedores utilizados

DIÂMETRO (cm)	MASSA (g)
1	2,5
2	18,5

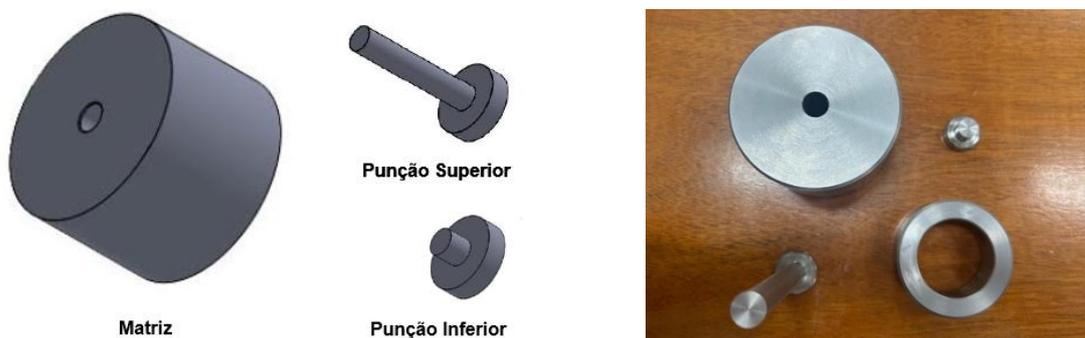
Fonte: Elaborada pela autora.

Foram realizadas diferentes bateladas de moagem das amostras, utilizando os dois jarros disponíveis no LMC para o processo. Em cada jarro, foram adicionados aproximadamente 150 g de corpos moedores para cada 15 g de amostra, seguindo a proporção 10:1. O tempo de moagem utilizado para o preparo das amostras para as caracterizações foi de 45 minutos. Para a realização dos ensaios apresentados no plano de experimentos, foi necessário realizar a separação granulométrica, sendo a granulometria ideal dos pós a passante em peneira *Tyler* de 45 $\mu$ m (325 mesh).

### 3.4.2 Alinhamento e prensagem das partículas – compactação

Para a prensagem foi utilizada uma matriz cilíndrica de aço D6. O ferramental de prensagem, composto pela matriz e seus respectivos punções, são apresentados na Figura 22. A compactação foi realizada como etapa essencial na produção dos corpos de prova por metalurgia do pó. Para isso, os pós foram submetidos a uma pressão isostática com força compressiva variável, a fim de formar o chamado “compactado verde” para posterior sinterização. Os ensaios de compactação foram conduzidos em um equipamento da marca Instron, localizado no Laboratório de Materiais de Construção (LMC) da Unisinos.

Figura 22 – Matriz para a fabricação dos corpos de prova



Fonte: Elaborada pela autora.

A matriz utilizada na conformação dos corpos de prova foi fabricada no Laboratório de Fabricação Mecânica localizado na Unisinos, conforme ilustrado.

Para que fosse possível determinar a quantidade adequada de amostra em pó dos “ímãs após DH” para produzir corpos de prova com densidade semelhante aos ímãs de entrada (“ímã REEE”), foi necessário determinar a densidade aparente dos pós, como mencionado no item 3.2.5.

### 3.4.3 Sinterização e Tratamento Térmico

Segundo Zakotnik, Harris e William (2008), a melhor condição para ímãs sinterizados reciclados foi reproduzindo o processo de sinterização a vácuo a 1080°C por 1h. O processo de sinterização pode ser realizado tanto em atmosfera sob vácuo quanto em ambiente controlado utilizando gás inerte (argônio ou nitrogênio).

Os testes de sinterização foram realizados em forno tubular elétrico Sanchis, com resistência de carvão de silício e controlador Novus, com controle eletrônico e precisão de +/- 1°C na temperatura de trabalho, sob atmosfera inerte (gás argônio: pureza > 99,999%). A sinterização foi realizada a 1080°C e mantida por 1 h após atingir esse patamar. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min, mantendo a temperatura constante em 1080°C, foram sinterizados 3 corpos de prova das amostras de ímãs reciclados. Após a sinterização, os corpos de prova foram resfriados lentamente até a temperatura ambiente dentro da mufla, para evitar tensões internas. Essa etapa ocorreu no Instituto Federal Sul-rio-grandense, campus de Sapucaia do Sul.

## 4 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste item são apresentados e discutidos os resultados obtidos no planejamento experimental, executado de acordo com cada etapa apresentada.

### 4.1 ETAPA 1: AMOSTRAGEM DOS ÍMÃS – OBJETIVO A

Foram recebidos da Cooperativa Paulo Freire cerca de 256 HDs para segregação. Uma vez separados os ímãs, as amostras foram submetidas a métodos específicos de preparo e análise.

#### 4.1.1 Desmontagem manual dos HDs

Através da desmontagem dos HDs, foi possível identificar que existem diversas formas e geometrias diferentes dos ímãs de NdFeB, variando de acordo com a marca e modelo dos HDs recebidos. Nas Figura 24 e Figura 24 – HD com alguns de seus componentes segregados está ilustrado um dos HDs desmontados com os seus componentes segregados.

Figura 23 – Processo de segregação de alguns dos componentes dos ímãs



Fonte: Registrada pela autora (2024).

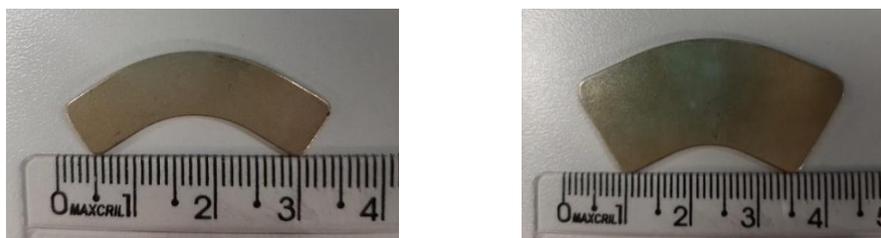
Figura 24 – HD com alguns de seus componentes segregados



Fonte: Registrada pela autora (2024).

Na Figura 25 estão ilustradas as amostras de ímãs de NdFeB com os modelos de selecionados para a utilização neste estudo de pesquisa.

Figura 25 – Ímãs de NdFeB utilizados para desenvolvimento desse projeto



(a) Ímã pesando 4g

(b) Ímã pesando 9g

Fonte: Registrada pela autora.

Para o desenvolvimento deste estudo, não houve uma separação por modelo de ímã, sendo todos eles misturados e homogeneizados, refletindo a realidade em que, muitas vezes, esses materiais são descartados junto com resíduos sólidos mistos ou encaminhados para oficinas de reparo sem controle formal (BALDÉ *et al.* 2024). Esse cenário reforça a necessidade de esquemas eficazes de coleta e monitoramento global para evitar destinações inadequadas e impactos ambientais. Embora não tenha sido realizada a separação específica dos ímãs, os HDs recebidos foram classificados

e identificados de acordo com modelo, ano de fabricação, entre outros critérios, conforme planilha apresentada no APÊNDICE A.

#### 4.1.2 Retirada do recobrimento e fratura dos ímãs de NdFeB

Os autores Zakotnik *et al.* (2008) sugerem que a remoção da camada de recobrimento dos ímãs é indicada para assegurar a qualidade do processo de reciclagem. Sua remoção assegura o contato direto do H<sub>2</sub> com o material, garantindo tanto a eficiência do processo quanto a preservação das propriedades do produto reciclado. Na Figura 26 é possível observar os ímãs REEE sem o recobrimento de proteção que foi retirada manualmente. Ressalta-se que a camada de proteção não foi descartada, uma vez que se trata de um material de interesse (conforme apresentado na Tabela 1) e tem potencial de reaproveitamento em outros processos.

Figura 26 – Ímãs REEE sem o revestimento de proteção



Fonte: Registrada pela autora.

Após a retirada do revestimento de proteção dos ímãs, as amostras de “ímã REEE” foram fraturadas. Na Figura 27 apresentada a seguir, pode ser observado as amostras fraturadas. Foram fraturados cerca de 250g de ímãs desmagnetizados e sem o revestimento de proteção conforme observado nas figuras.

Figura 27 – Ímãs de NdFeB após fratura manual



Fonte: Registrada pela autora.

Os estudos de Walton *et al.* (2015) e Xia *et al.* (2017) destacam a importância da fratura dos ímãs de NdFeB como etapa preliminar no processo de reciclagem. Realizada após a remoção do recobrimento, essa etapa é essencial para garantir a eficiência do processo DH. A fratura aumenta a área superficial exposta ao gás, facilitando a interação entre o hidrogênio e o material magnético presente na composição dos ímãs. Além disso, permite a obtenção de partículas menores e mais uniformes, otimizando as etapas subsequentes de processamento.

#### **4.1.3 Produção dos pós: Moagem em moinho excêntrico**

Em relação a granulometria dos pós obtidos na etapa de moagem para fabricação dos corpos de prova para sinterização, ressalta-se que, segundo Ma *et al.* (2021) e Cui *et al.* (2022), o tamanho ideal de partícula para a produção de ímãs sinterizados deve ser inferior a 10  $\mu\text{m}$ . No presente estudo, o diâmetro máximo de partícula atingido foi de 45  $\mu\text{m}$ , limitado pelas características do equipamento de moagem utilizado e pelo aumento da contaminação à medida que o tempo de moagem era prolongado, conforme apresentado no item 4.5.1. Na pesquisa desenvolvida por Xia *et al.* (2017) os autores conseguiram fabricar amostras com pós passantes em peneira inferior a 100  $\mu\text{m}$  para a fabricação posterior dos corpos de prova dos ímãs, indicando que na granulometria selecionada no presente estudo, seria possível a fabricação de corpos de prova para posterior sinterização.

## **4.2 ETAPA 2: ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO INICIAL DOS ÍMÃS DE NdFeB – OBJETIVO B**

Nos subitens apresentados a seguir, estão os resultados obtidos com base no plano de experimentos que atendem ao objetivo B.

### **4.2.1 FRX**

Na Tabela 1 são apresentados os resultados qualitativos do ensaio de FRX realizado nos ímãs de NdFeB. Nesses ensaios foram analisadas as amostras de “Ímã REEE – com recobrimento” e “Ímã REEE – sem recobrimento” para determinar a composição da camada de recobrimento e os demais constituintes das amostras. A amostra de “Ímã REEE – moído” foi analisada para identificar a composição dos pós após o processo de moagem, com o objetivo de avaliar se esse processo alterava a

composição das amostras. Esses resultados forneceram informações qualitativas iniciais sobre a composição química dos materiais analisados.

Tabela 1 – Composição elementar qualitativa das amostras de ímãs

Amostra	Elementos	Menor Quantidade	Elementos Traços
	Majoritários (>50%)	(5%<x<50%)	(<5%)
Ímã REEE – com recobrimento	Ni	-	Fe, Nd
Ímã REEE – sem recobrimento	Fe	Nd	Tm, Co, Cd, Zr
Ímã REEE – moído	Fe	Nd	Si, Al, Co, Nb

Fonte: Elaborada pela autora.

Os resultados do ensaio de FRX, apresentados na Tabela 1, revelam a composição elementar das diferentes formas apresentadas dos ímãs analisados. Foram evidenciadas algumas diferenças na composição química dos ímãs analisados, refletindo a influência do tipo de material e da presença ou ausência de recobrimento.

A amostra de “Ímã REEE – com recobrimento” apresentou Ni como elemento majoritário, representando mais de 50% da composição. Além disso, foram encontrados elementos em menores quantidades, como Fe e Nd, que, apesar de estarem presentes em quantidades inferiores (entre 5% e 50%), são importantes devido à sua relevância na composição deste tipo de ímã. No “Ímã REEE – sem recobrimento” Fe foi o principal elemento, seguido de Nd em quantidades menores, demonstrando que a camada de recobrimento interfere na determinação da composição elementar dos ímãs. Foram detectados elementos traços como Térbio (Tm), Cobalto (Co) e Cádmi (Cd), que são encontrados em concentrações baixas. E, por fim, a amostra de “Ímã REEE – moído” apresentando o Fe ainda como elemento majoritário e com Nd como o segundo componente mais abundante. Sendo detectados também outros elementos traços, como Silício (Si), Alumínio (Al), Co e Tm.

As amostras analisadas apresentaram variações nas composições de elementos majoritários e traços, refletindo as diferenças de materiais nas amostras com e sem recobrimento. Nas amostras de “ímãs REEE com recobrimento”, o Ni foi o elemento majoritário, enquanto na sem recobrimento, o elemento Fe predominou, com o Nd em menores concentrações. De forma comparativa, Zakotnik, Tudor (2015), München (2016) e Wei (2022) também identificaram o Ni como componente principal

da camada de proteção das amostras de ímãs de HDs analisadas em seu estudo. A presença de Ni sugere tratamento para resistência à oxidação e corrosão (LI, X; LI, L; BINNEMANS, 2021). Os elementos Tm, Nb e Zr são normalmente adicionados para melhorar as propriedades magnéticas dos ímãs, enquanto o Co e Al podem ser adicionados a camada de recobrimento para melhoria de propriedades contra a corrosão, muitas vezes esse recobrimento é composto por Al ou uma camada de tripla de Ni-Co-Ni (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005; ZAKOTNIK; TUDOR, 2015). Embora, normalmente, os ímãs sejam revestidos apenas com Ni, variações no processo de fabricação podem incluir camadas adicionais de Al (BINNEMANS *et al.*, 2013). A textura magnética dos ímãs também pode ser otimizada pela adição de óxidos, tais como, dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) podendo ser utilizados individualmente ou combinados para promover a densificação do material (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005; MÜNCHEN; VEIT, 2017; CUI, 2022). Essas informações podem justificar a presença dos elementos Al e Si, mesmo que em menor quantidade, na composição dos ímãs, mas não descartando a possibilidade de contaminação da amostra após o processo de moagem em jarros de cerâmica. O moinho utilizado e seus corpos moedores são fabricados em cerâmica (porcelana). Esse tipo de material pode apresentar um alto teor de óxido de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) na sua composição (MONOV; SOKOLOV; STOENCHEV, 2012). Além disso, a composição típica da porcelana pode incluir outros compostos, tais como,  $\text{SiO}_2$ . Esses elementos contribuem para as propriedades da porcelana, como resistência e durabilidade (ASIWAJU-BELLO; OLALUSI; OLUTOGE, 2017). Stalter (2022) também identificou os elementos Al e Si na caracterização dos ímãs de NdFeB moídos. No entanto, a autora atribuiu a presença desses elementos à própria composição dos ímãs e não à contaminação pelo processo de moagem. Por outro lado, Wei (2022) relacionou a presença desses elementos em suas amostras à contaminação ocorrida no processo de moagem dos ímãs de NdFeB realizado em moinho excêntrico.

No que se refere a não detecção do B, conforme mencionado por München (2016), este elemento pode não ser identificado neste tipo de técnica, pois é um elemento químico de baixa energia de transição eletrônica, tornando-o não detectável pela técnica de FRX.

#### 4.2.2 ICP-OES

A composição quantitativa inicial das amostras de ímãs de NdFeB sem recobrimento foram determinadas a partir da análise de ICP-OES. Na Tabela 2 apresentada a seguir, são mostrados os elementos encontrados nas amostras analisadas de “ímã REEE”. O objetivo de realizar a determinação da composição química dessas amostras, foi para se ter os valores de materiais de referência de forma quantitativa de forma complementar ao ensaio de FRX.

Tabela 2 – Análise de ICP-OES das amostras “ímã REEE - moído”

ELEMENTOS ENCONTRADOS (%)						
Fe	Nd	Pr	Co	B	Ni	Outros
65,29	23,81	3,16	0,96	0,86	0,17	5,75 <sup>*1</sup>

Fonte: Elaborada pela autora.

Os elementos Cd, Tm e Zr foram identificados na análise por FRX, porém não foi possível determinar suas concentrações via ICP-OES devido à interferência espectral de outros elementos. Isso ocorre, pois esses elementos possuem linhas espectrais próximas ou coincidentes com a do Fe e Nd (TRIPATHY; MONDAL; KHANOLKAR, 2021).

Através da análise dos resultados apresentados na Tabela 2, nota-se que como elemento majoritário tem-se nas composições aproximadamente 65,29% de Fe na amostra de “ímã REEE”, seguido por 23,81% de Nd. Os demais elementos apresentam concentrações inferior a 5% em massa. O Fe é o principal componente da composição do “ímã REEE - moído”, esse elemento desempenha um papel fundamental na estrutura do material (TRIPATHY; MONDAL; KHANOLKAR, 2021), o que pode ter um impacto positivo nas propriedades magnéticas e mecânicas do ímã analisado (TRIPATHY; MONDAL; KHANOLKAR, 2021). A presença do Nd, principal ETR responsável pelas propriedades magnéticas dos ímãs NdFeB (TRIPATHY; MONDAL; KHANOLKAR, 2021), reflete um foco em maximizar o desempenho magnético para aplicações mais exigentes, como a melhoria da densidade de energia magnética e a resistência à desmagnetização. A adição de Pr é frequentemente usada como substituto parcial do Nd para reduzir custos, sem comprometer de forma

<sup>1</sup> Nas amostras analisadas há a presença de outros elementos que não foram detectados, representando aproximadamente 5,75% para o “ímã REEE”.

significativa as propriedades magnéticas dos ímãs (EGGERT *et al.*, 2016; MÜNCHEN, 2016). O B, essencial para a formação do reticulado cristalino e para a estabilização da estrutura da fase principal de NdFeB (TRIPATHY; MONDAL; KHANOLKAR, 2021). O Co é utilizado para aumentar as propriedades magnéticas, tais como, resistência à desmagnetização e a estabilidade térmica dos ímãs (SASAKI *et al.*, 2015; HU *et al.*, 2018) destacando a necessidade de um desempenho magnético superior nesse tipo de material. Com concentrações na forma de traços, o Ni provavelmente reflete resquícios da camada de recobrimento. Essa pequena quantidade sugere que traços do material do recobrimento podem permanecer aderidos à superfície, influenciando a análise composicional (ZAKOTNIK; TUDOR, 2015).

Com o objetivo de comparar os resultados obtidos na análise de ICP-OES, foi elaborada uma tabela contendo dados de outras pesquisas focadas em ímãs NdFeB provenientes de resíduos de HDs. Na Tabela 3, são apresentados os comparativos das composições de ímãs de NdFeB provenientes de REEE.

Tabela 3 – Composição de ímãs de NdFeB de REEE encontrada por diferentes autores, em percentual mássico (w%), para a análise de ICP-OES

AUTORES	ELEMENTOS ENCONTRADOS								
	Fe	Nd	Pr	B	Co	Ni	Al	Dy	Outros
Esta pesquisa	65,29	23,81	3,16	0,86	0,96	0,17	-	-	5,75
Stalter (2022)	60,01	22,12	3,71	0,87	0,95	2,44	0,48	1,04	8,40
Li <i>et al.</i> (2019)	67,13	23,02	6,63	0,98	0,87	-	0,24	-	1,13
Parthasarathy, Bulbule (2019)	65,36	25,48	6,50	-	-	0,58	0,69	-	-
München, Veit (2017)	64,56	25,30	3,83	0,97	2,42	-	-	2,66	0,26
Zakotnik, Tudor (2015)	78,64	10,50	3,04	5,92	-	-	0,52	0,12	1,26
Sheridan <i>et al.</i> (2012)	78,50	13,40	-	6,30	-	-	0,70	0,80	-

Fonte: Elaborada pela autora.

O Fe, em todas as pesquisas, foi reportado como um elemento majoritário, com variações percentuais significativas nos estudos, como valores mais baixos relatados por Stalter (2022) e München, Veit (2017), enquanto Sheridan *et al.* (2012) e Zakotnik, Tudor (2015) observaram concentrações mais altas. Essas diferenças podem indicar variações nos processos de fabricação ou na pureza dos materiais utilizados. Nesse estudo, os valores para o elemento Fe foram semelhantes aos encontrados pelos autores Parthasarathy, Bulbule (2019) e München, Veit (2017).

O elemento Nd apresentou concentrações mais altas nos estudos de Parthasarathy, Bulbule (2019) e München, Veit (2017), indicando uma formulação direcionada para otimizar o desempenho magnético. Em estudos mais antigos, valores mais baixos refletem uma menor ênfase nesse elemento. Da mesma forma, o Pr, usado como substituto parcial do Nd, varia entre as pesquisas, sugerindo diferenças nas estratégias para balancear custo e eficiência magnética.

O elemento B também apresentou variações significativas. Sheridan *et al.* (2012) relatam concentrações mais altas, o que pode indicar avanços nas técnicas de síntese. O elemento Co também varia, com estudos como os de München, Veit (2017) relatando formulações mais ricas, possivelmente visando melhorias das propriedades.

München e Veit (2017) reportam maior presença de Al, possivelmente relacionado a técnicas específicas de processamento, enquanto Dy, incluído estrategicamente para aumentar a coercividade magnética, é observado em concentrações variadas ou ausente em alguns estudos, tais como, o estudo desenvolvido na presente pesquisa e no dos autores Li *et al.* (2019), Parthasarathy, Bulbule (2019) e München, Veit (2017).

Esses teores são ajustados de acordo com as demandas específicas das aplicações, considerando fatores como custo e propriedades requeridas. A composição ideal dos ímãs busca um equilíbrio entre propriedades magnéticas, mecânicas e químicas, visando maximizar seu desempenho em diferentes condições de uso. No entanto, segundo München (2016), essa composição pode variar conforme o tamanho, o ano de fabricação e o fabricante, o que se deve, em grande parte, às diferentes fontes de origem dos ímãs — como HDs de marcas e modelos distintos — e às técnicas analíticas utilizadas. Essas variações justificam a presença de diferentes elementos e concentrações nos ensaios realizados, sendo observadas tanto nas análises por FRX quanto por ICP-OES.

É possível observar que os resultados dessa pesquisa corroboram com os teores encontrados por outros autores. A concentração de Fe foi uma constante em todas as pesquisas, com os valores variando entre 60% e 78%. O resultado encontrado nesta pesquisa apresentou 65,29%, o que está bem alinhado com os estudos de Stalter (2022), Parthasarathy e Bulbule (2019), e München e Veit (2017), que também encontraram valores entre 60% e 67%. O Nd também apareceu de forma consistente, com valores variando entre 10,50% (Zakotnik, Tudor, 2015) e 25,48% (Parthasarathy, Bulbule, 2019). Nesta pesquisa, a concentração foi de 23,81%, alinhando-se com a maioria dos estudos, especialmente os de Li *et al.* (2019) e Stalter (2022), que encontraram valores de 22,12% e 23,02%, respectivamente. Os valores de Pr variaram entre 3,04% (Zakotnik, Tudor, 2015) e 6,63% (Li *et al.*, 2019). Nesta pesquisa, a concentração foi de 3,16%, um valor dentro dessa faixa. O Pr é um componente comum, mas sua concentração pode variar dependendo da composição requerida de acordo com a aplicação dos ímãs analisados. O B também é um elemento identificado nas amostras de ímãs NdFeB, com variações nas concentrações encontradas entre os diferentes estudos. Nesta pesquisa, o elemento foi detectado em uma concentração de 0,86%, o que está de acordo com o encontrado por Stalter (2022), que relatou 0,87%, e por Li *et al.* (2019), com 0,98%. A análise dos dados mostra que, apesar de algumas variações entre os estudos, há uma tendência de composição semelhante entre os ímãs NdFeB extraídos de HDs.

Ao comparar os resultados entre as diferentes técnicas (ICP-OES e FRX item 4.2.1), observa-se que ambas identificam os mesmos elementos principais, como o Fe e o Nd, com o Fe sendo o elemento majoritário. O Co aparece em ambas as análises, com concentrações mais altas em amostras sem revestimento e moídas. Já o Ni é encontrado como elemento principal nas amostras com revestimento pela análise de FRX, enquanto na ICP-OES aparece em menor quantidade indicando que podem ter ficado resquícios do revestimento após o seu processo de retirada. Outros elementos como Pr e B são detectados na ICP-OES, mas não foram detectados na análise de FRX, possivelmente devido à sensibilidade de cada técnica utilizada.

#### 4.3 ETAPA 3: PROCESSO DE BENEFICIAMENTO PARA RECICLAGEM DOS ÍMÃS DE NdFeB POR DECREPITAÇÃO POR HIDROGÊNIO – OBJETIVO C

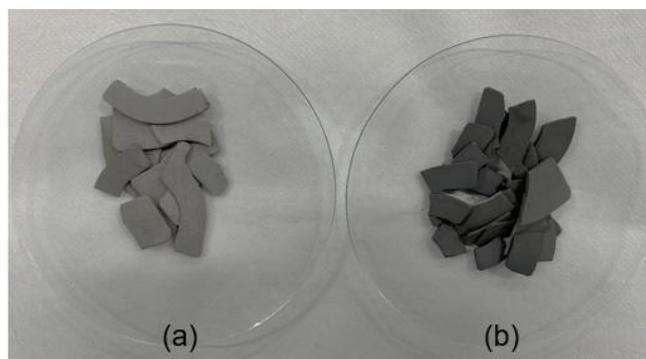
O processo DH expôs os ímãs a uma atmosfera controlada de hidrogênio, resultando na fragilização das amostras de “ímãs de REEE”, como detalhado a seguir.

### 4.3.1 Decrepitação por hidrogênio – DH

A decrepitação por hidrogênio foi uma etapa essencial no processamento dos ímãs de NdFeB oriundos de matéria-prima secundária, neste caso, dos “ímãs REEE”. Esse processo envolveu a introdução de hidrogênio na estrutura cristalina do material, resultando em mudanças na sua estrutura devido a afinidade entre os elementos presentes na composição do ímã com a atmosfera de hidrogênio (WALTON *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2017; BURKHARDT *et al.*, 2023).

O processo de DH foi realizado expondo os ímãs contidos no reator, com controle de pressão, temperatura e injeção de gás hidrogênio. As amostras foram processadas por conforme descrito na seção experimental metodologia descrita no item 3.3.1 Decrepitação por hidrogênio - DH. Na Figura 28, estão apresentadas as amostras analisadas antes e após o processo DH.

Figura 28 – Ímãs de NdFeB de HDs para realização dos testes de eficiência de moagem sendo “Ímã REEE” em (a) e “Ímã após DH” em (b)



Fonte: Registrada pela autora.

Segundo Zakotnik *et al* (2016), a faixa ampla de tamanho de partículas gerada pela etapa de hidrogenação é tipicamente na faixa de entre 10 e 2000  $\mu\text{m}$ . Embora os fragmentos não estivessem todos dentro da faixa de 10–2000  $\mu\text{m}$ , era perceptível sua fragilização ao serem expostos ao esforço mecânico manual. Além disso, visualmente era possível observar uma mudança de coloração nos fragmentos, indicando que houve uma alteração nas propriedades superficiais do material. Essa mudança de coloração (camada superficial escura) pode ser atribuída à oxidação parcial (Li *et al.*, 2003), sinalizando que houve modificações químicas ou físicas no material devido ao esforço mecânico aplicado. Nos itens a seguir, através dos ensaios de caracterização, será detalhado como cada aspecto contribuiu para a eficiência do processo DH.

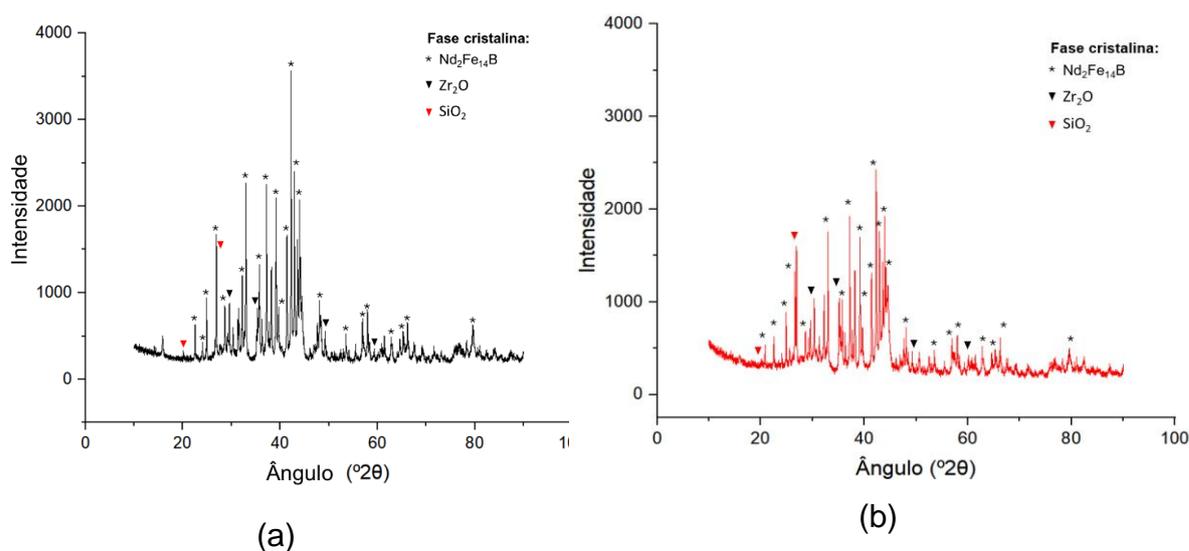
#### 4.4 ETAPA 2: ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS ÍMÃS DE NdFeB APÓS PROCESSO DE DECREPITAÇÃO POR HIDROGÊNIO – OBJETIVO B

Para comprovar a eficiência do processo DH e avaliar as mudanças provocadas por essa etapa, algumas análises foram realizadas após esse processamento, sendo apresentados os resultados subitens a seguir.

##### 4.4.1 DRX

A fim de avaliar a eficiência do processo DH, foi realizada a análise de DRX qualitativa, para investigar as transformações estruturais e fases cristalinas envolvidas no processo. Além de permitir a identificação de possíveis mudanças na estrutura cristalina dos ímãs de NdFeB após o tratamento, essa abordagem também possibilitou identificar contaminantes oriundos do processo de moagem dos pós. Autores como MA *et al.* (2020) também empregaram análises qualitativas de DRX em seus estudos para compreender as alterações estruturais e químicas após o processo DH. Na Figura 29 são apresentados os difratogramas das amostras “ímã REEE – moído” (a) e “ímã após DH – moído” (b), respectivamente.

Figura 29 – Difratograma da amostra “ímã REEE – moído” (a) e “ímã após DH – moído” (b)



Fonte: Elaborada pela autora.

Com base na Figura 29 (a), podem ser identificados as principais fases como NdFeB, óxido de Si e óxido de Zr. O difratograma destaca a fase principal Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B e

fases secundárias de óxidos, tais como,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ , que podem ser atribuídos a composição do revestimento de proteção dos ímãs ou ao desgaste dos jarros e esferas de cerâmica do moinho utilizado no preparo das amostras. Esse desgaste ocorre devido à intensa interação mecânica entre as superfícies, um fenômeno comum em processos com equipamentos de cerâmica, podendo resultar na contaminação das amostras (MATSANGA; NHETA; CHIMWANI, 2023). München e Veit (2017) e Nababan *et al.* (2021), também realizaram a caracterização de ímãs de NdFeB retirados de HDs e identificaram a fase tetragonal  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  como a fase majoritária, com características típicas, com picos padrão para essa fase. Os autores também relataram a presença de outros picos, associados a impurezas provenientes do processamento prévio das amostras. A contaminação observada, embora geralmente em pequena quantidade, pode impactar os resultados da caracterização. Estratégias para mitigar esse efeito incluem a escolha de jarros e esferas feitos de materiais diferentes, compatíveis com as amostras.

Em relação aos difratogramas apresentados na Figura 29 (b), são identificados picos referentes ao  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , sendo a fase principal. Além disso, também foram identificados  $\text{SiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ . Enquanto a presença de  $\text{SiO}_2$  pode estar associada à contaminação proveniente do processo de moagem das amostras, a detecção de  $\text{ZrO}_2$  provavelmente está relacionada à própria composição do ímã de entrada, uma vez que, nos ensaios de FRX, o elemento Zr foi identificado na amostra sem recobrimento, indicando que sua presença não se deve exclusivamente a fontes externas. Na Tabela 4, são apresentadas as informações referentes as fases encontradas nas amostras “ímã REEE - moído” e “ímã após DH - moído”, bem como suas fichas cristalográficas.

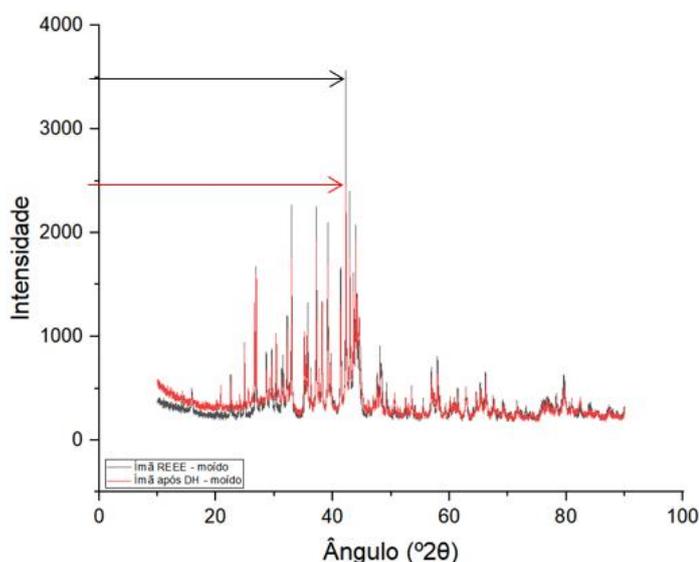
Tabela 4 – Fases Cristalinas e Fichas Cristalográficas das Amostras “Ímã REEE – Moído” e “Ímã após DH – Moído” por Análise DRX

FASE	FÓRMULA QUÍMICA	FICHA CRISTALOGRAFICA	BASE DE DADOS
Neodymium Iron Boron	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	01-088-2285	ICDD ( <i>International Centre for Diffraction Data</i> )
Silicon Oxide	$\text{SiO}_2$	01-078-1252	
Zirconium Oxide	$\text{ZrO}_2$	03-065-0461	

Fonte: Elaborada pela autora.

Salienta-se que no segundo difratograma, os picos da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  permanecem nítidos, sugerindo que a estrutura principal do ímã foi preservada. Segundo Önal *et al.* (2017), o neodímio metálico (Nd) apresenta picos típicos entre  $2\theta = 30^\circ$  e  $35^\circ$ , correspondentes à sua estrutura cristalina. No caso dos hidretos de neodímio ( $\text{NdH}_x$ ), diferentes formas podem apresentar picos entre  $2\theta = 35^\circ$  e  $45^\circ$  ou em torno de  $2\theta = 40^\circ$  a  $50^\circ$ , variando de acordo com as condições experimentais, como pressão e temperatura durante a formação do hidreto, sendo necessário um refinamento para comprovar essas formações. A ausência desses picos no DRX pode confirmar a remoção do hidrogênio e a recuperação do Nd metálico indicando a eficiência do processo de decrepitação. No entanto, destaca-se que elementos traços nem sempre podem ser detectados devido à limitações da técnica de DRX, bem como, baixa intensidade dos picos que pode não identificar elementos presentes em quantidades menores do que 5%, sobreposição com outros picos de fases presentes (ANTONIASSI, 2010; WALKER; PAVIÁ, 2012). Ma *et al.* (2020) e Kaya *et al.* (2021), identificaram somente a estrutura da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  em suas amostras expostas ao hidrogênio. Quando os fragmentos da amostra são totalmente desgaseificados, toda a estrutura se torna livre de hidrogênio, o que é típico de ser observado em qualquer ímã NdFeB não hydrogenado. Na Figura 30 é apresentada a sobreposição dos difratogramas das amostras moídas “ímã REEE” (em preto) e “ímã após DH” (em vermelho).

Figura 30 – Sobreposição dos difratogramas das amostras “ímã REEE – moído” e “ímã após DH – moído”



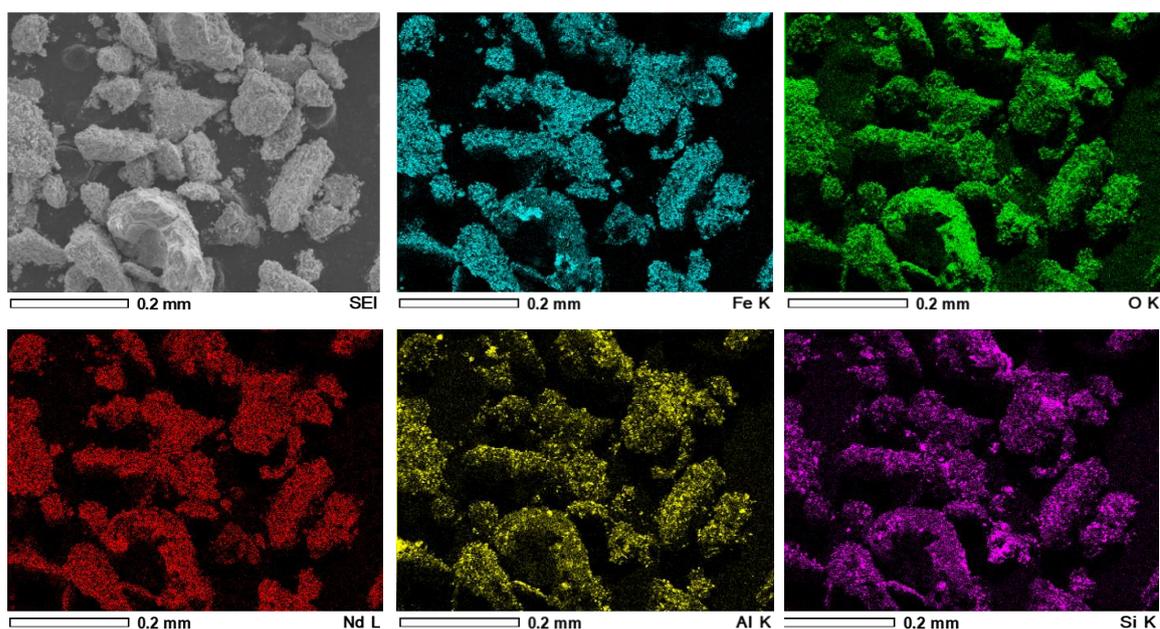
Fonte: Elaborada pela autora.

Em suma os difratogramas das amostras de ímãs de NdFeB apresentaram picos semelhantes, principalmente no que se refere a fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Ambas as amostras apresentaram majoritariamente todos os picos de acordo com a fase padrão, sendo os demais picos relacionados com possíveis contaminantes e elementos resultantes da oxidação devido a condição do processo de moagem. Ma *et al.* (2020) também relataram comportamento semelhante em amostras de pós de NdFeB analisadas. Os autores relataram que a fase cristalina  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  não foi significativamente afetada pelo processo. A comparação dos espectros revela que, na amostra “ímã REEE – moído”, os picos são nítidos e bem definidos, característicos da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , enquanto na amostra “ímã após DH – moído” há redução na intensidade dos picos (conforme indicado na Figura 30), demonstrando alterações microestruturais como fragmentação do material (MICHALSKI *et al.*, 2022).

#### 4.4.2 MEV-EDS

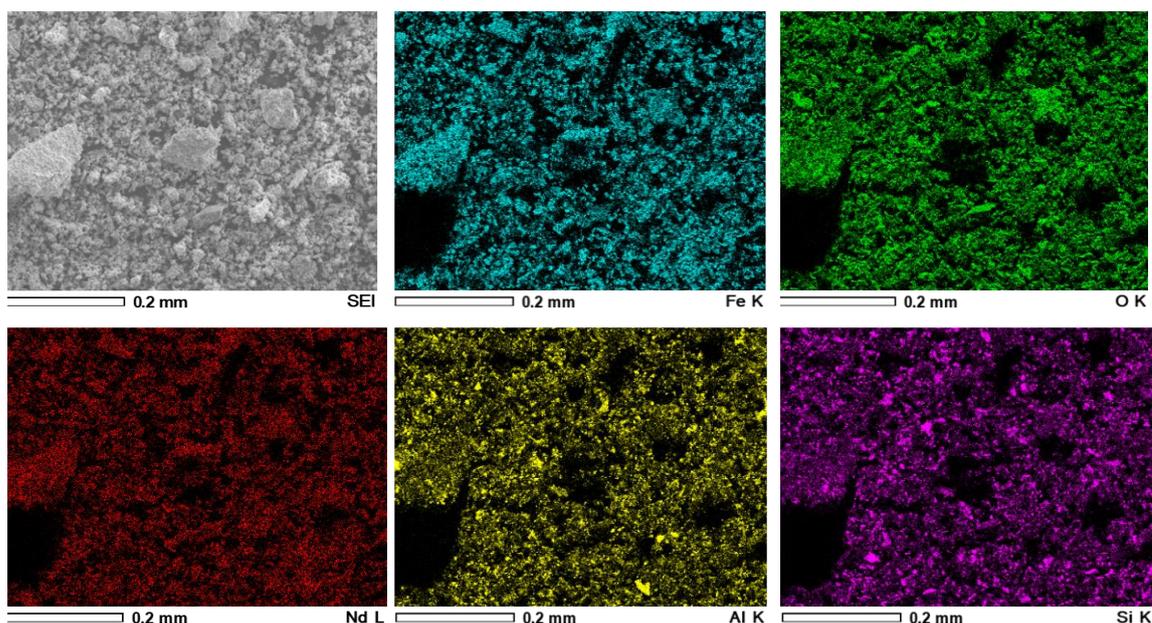
Os resultados de MEV-EDS realizado de forma comparativa para as amostras de “Ímã REEE – moído” e “Ímã após DH – moído” podem ser visualizados nas Figura 31 e Figura 32, pode ser observado o mapeamento elementar em diferentes regiões das amostras em pó, permitindo visualizar a distribuição dos diferentes componentes em áreas específicas. Isso é essencial para verificar a homogeneidade das amostras antes e após o processo DH.

Figura 31 – Mapeamento Elementar da amostra de “Ímã REEE – moído”



Fonte: A autora.

Figura 32 – Mapeamento Elemental da amostra de “Ímã após DH – moído”



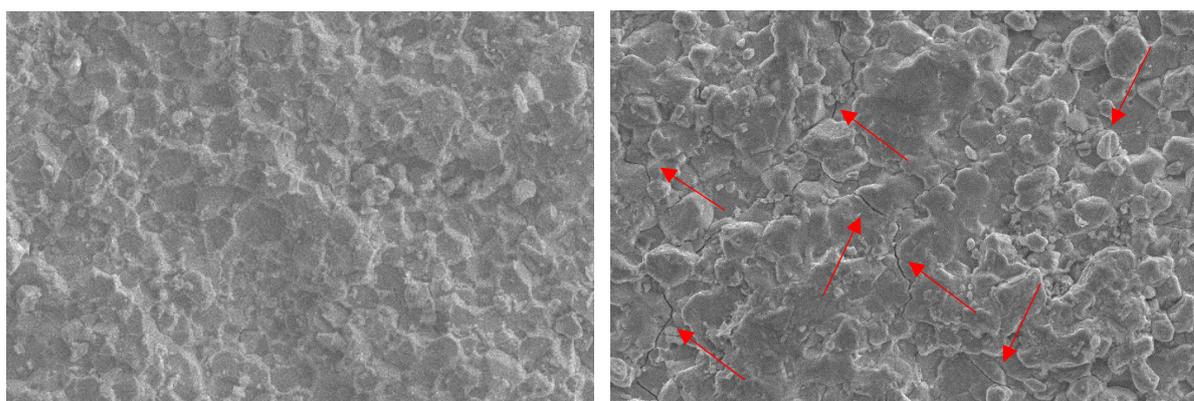
Fonte: A autora.

O mapeamento químico elemental realizado forneceu informações sobre a distribuição dos elementos nas amostras, permitindo comprovar a presença de elementos como Fe, O, Nd, Al, Si e Pr. Esses elementos foram encontrados de maneira consistente com os resultados quantitativos obtidos pela técnica de ICP-OES e pela análise qualitativa de FRX. Essas informações são importantes para observar as variações entre as amostras, como as mudanças na concentração de distribuição desses elementos após o tratamento. No entanto, a técnica de MEV-EDS apresenta algumas limitações. Primeiramente, ela é altamente sensível à área analisada, o que significa que, como o mapeamento não foi feito na mesma região das amostras, as variações observadas podem ser atribuídas a heterogeneidades espaciais, uma vez que diferentes áreas podem apresentar composições distintas. Além disso, a resolução da técnica pode não ser suficiente para identificar fases muito finas ou detalhes microestruturais localizados, o que dificulta a comparação precisa entre as regiões analisadas. Portanto, embora o mapeamento químico elemental tenha fornecido uma visão qualitativa sobre a composição das amostras, para uma análise comparativa mais precisa, é essencial realizar o mapeamento na mesma região da amostra e de forma quantitativa (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

#### 4.4.3 Morfologia das partículas após processo de decrepitação por hidrogênio

A decrepitação por hidrogênio nos ímãs ocorre pela absorção de hidrogênio na fase principal  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , causando uma expansão na rede cristalina. Esse fenômeno gera tensões internas que fragmentam o material. Além disso, o hidrogênio induz a decomposição temporária da fase principal em fases secundárias, como  $\text{NdH}_x$ , Fe e  $\text{Fe}_2\text{B}$ , enquanto Fe e B permanecem na matriz. A formação de hidretos provoca uma expansão que enfraquece a coesão entre os grãos, resultando na fragmentação espontânea do ímã (ZAKOTNIK *et al.*, 2009). Na Figura 33 apresentada a seguir, podem ser observadas de maneira comparativa, as imagens de MEV das amostras “Ímã REEE” e “Ímã após DH”, onde podem ser vistas as fissuras presentes na superfície dos ímãs após exposição ao hidrogênio em condições controladas.

Figura 33 – Comparativo da morfologia da superfície das amostras “Ímã REEE” e “Ímã após DH”, detector SE

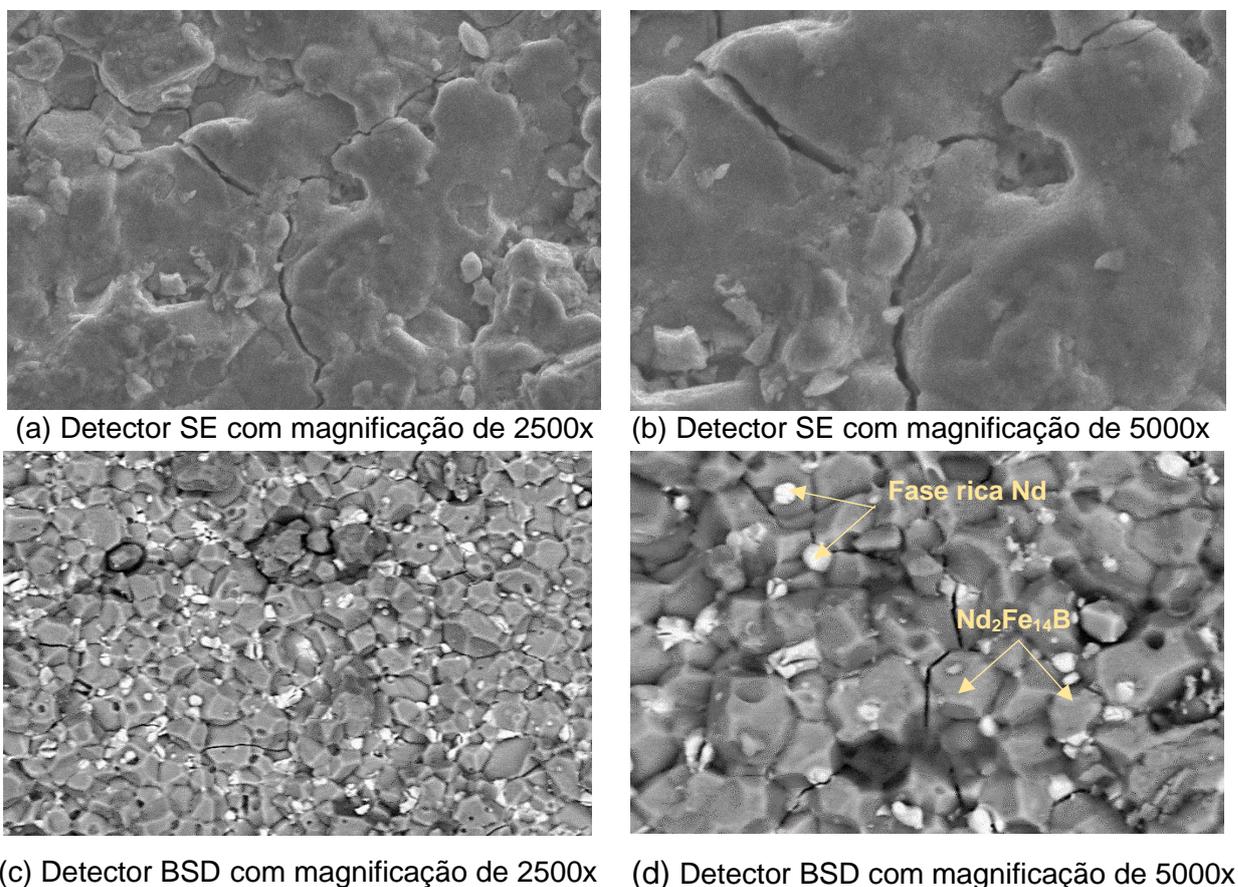


(a) Ímã REEE: magnificação de 1000x      (b) Ímã após DH: magnificação de 1000x

Fonte: A autora.

As micrografias apresentam a amostra “ímã REEE” antes e após o processo DH, com diferentes ampliações. Antes do processo (a), a superfície do ímã mostra uma morfologia relativamente homogênea, enquanto após o tratamento (b) observa-se um aumento significativo na rugosidade causado pela degradação térmica e pela interação com o hidrogênio. Percebe-se a formação de áreas mais granulares após o DH, e em ampliações maiores (2500x e 5000x, Figura 34), são visíveis fissuras e fraturas, associadas à expansão volumétrica decorrente da absorção de hidrogênio.

Figura 34 – Morfologia da superfície da amostra “Ímã após DH” com diferentes detectores, evidenciando as regiões fraturadas



Fonte: A autora.

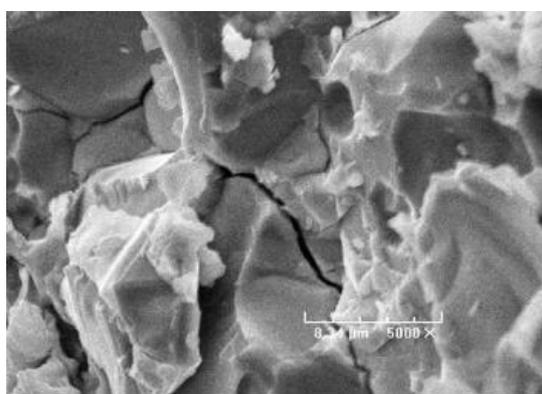
As micrografias obtidas com diferentes detectores em ampliações de 2500x e 5000x mostram detalhes sobre a morfologia do ímã após o processo DH. Nas imagens do detector SE (a e b), observa-se a presença de fissuras, com uma topografia que evidencia fraturas causadas pela expansão volumétrica no processo DH. A micrografia dessas partículas, revela uma microestrutura parcialmente desproporcionada nas fronteiras dos grãos. Essas características sugerem tensões internas no material. Já nas imagens com o detector BSD (c e d) com ampliação de 5000x, que destacam diferenças de composição química, é possível identificar contraste entre diferentes fases. A decrepitação ocorre em algumas regiões, enquanto em outras áreas permanecem intactas, sem sofrer reação (WALTON *et al.*, 2015; SHERIDAN; HARRIS; WALTON, 2016; YANG *et al.*, 2017; BURKHARDT *et al.*, 2021).

A decrepitação ocorre devido à absorção inicial de hidrogênio pela fase limite rica em Nd e, posteriormente, pela fase matriz  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , formando Nd-hidreto nos

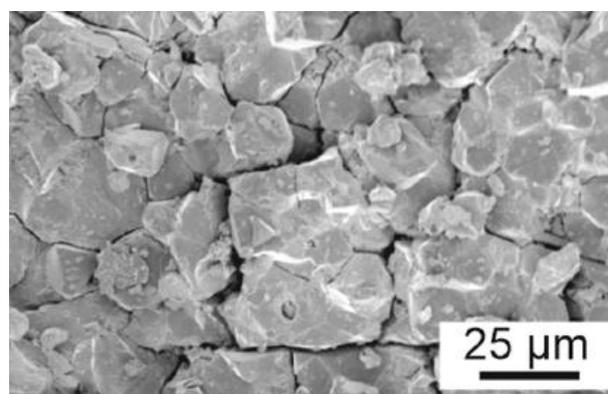
limites dos grãos e uma solução sólida de hidrogênio na matriz (SHERIDAN; HARRIS; WALTON, 2016). Segundo os autores esses processos geram uma expansão diferencial das fases, resultando em fraturas nos limites dos grãos e a quebra do material em partículas menores, com grandes rachaduras e microfissuras finas, tornando-o altamente friável, como visto nas imagens apresentadas. De acordo com os autores Burkhardt *et al.* (2023) e Sarriegui *et al.* (2024), após o processo DH a presença de fases  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (regiões brilhantes e com grãos definidos) e fases ricas em Nd (regiões brilhantes e mais claras), como destacado na Figura 34 (d), indica que as principais fases magnéticas do ímã, responsáveis pelas suas propriedades magnéticas, foram preservadas. Isso sugere que, apesar da fragilização causada pelo hidrogênio, o material manteve sua estabilidade e as fases essenciais para o desempenho magnético, o que é positivo para a produção de ímãs de alta qualidade após etapas posteriores, como a sinterização. Essas análises confirmam alterações microestruturais significativas, influenciadas pelo processo DH, ressaltando a importância de técnicas de caracterização para compreender e comprovar as mudanças na estrutura e composição do material (BURKHARDT *et al.*, 2023; SARRIEGUI *et al.*, 2024).

Na Figura 35, pode ser visualizado um comparativo das imagens obtidas por outros autores, evidenciando as regiões que apresentam fraturas resultantes do processo DH.

Figura 35 – Amostras de ímãs de NdFeB decrepitadas, com destaque para as regiões fraturadas



(a) Magnificação de 2500x



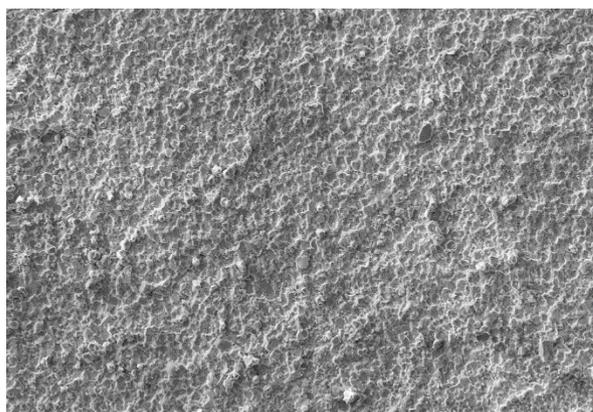
(b) Magnificação não especificada

Fonte: Luo *et al.*, 2011 (a) e Michalski *et al.*, 2022 (b).

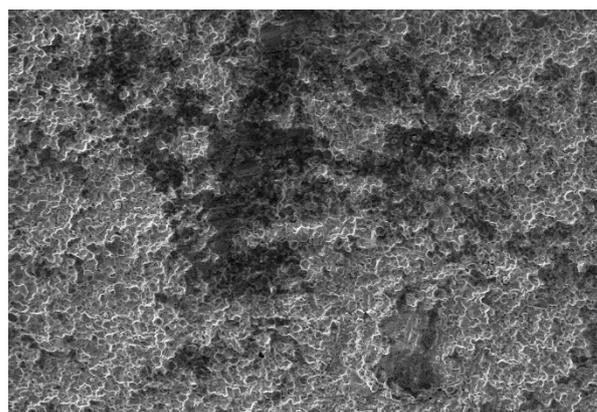
As primeiras micrografias oferecem uma visão geral da superfície, semelhante às imagens de menor ampliação apresentadas anteriormente (Figura 34, c). Já a segunda imagem, permite observar com clareza os contornos de grão e detalhes morfológicos com as regiões de fratura. Ambas mostram fraturas e contornos de grão, revelando de forma mais evidente a separação dos grãos, alinhando-se com os resultados obtidos na Figura 34, onde também são visíveis segregações e contornos bem definidos para a amostra de “ímã após DH”.

Outro comparativo realizado foi com magnificação de 500x, como pode ser observado na Figura 36, demonstrando regiões escurecidas após o processo DH, inferindo-se um processo inicial de oxidação.

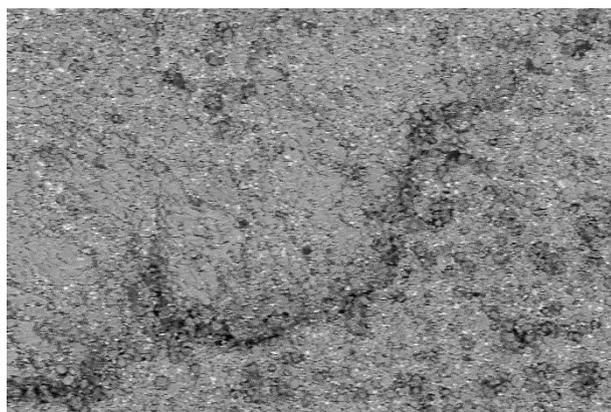
Figura 36 – Comparativo da superfície das amostras antes e após o processo DH, sendo (a) “Ímã REEE”, (b) e (c) “Ímã após DH” em diferentes regiões



(a) Ímã REEE: magnificação de 500x



(b) Ímã após DH: magnificação de 500x



(c) Ímã após DH: magnificação de 500x

Fonte: A autora.

A diferença de coloração entre as fases reativas e o material nas imagens de MEV é uma característica importante para a identificação da possível presença dos

óxidos de Fe e de Nd. Esses óxidos geralmente se localizam em regiões específicas, como nas bordas das partículas ou em áreas expostas à oxidação, como fissuras e microfissuras. Essas localizações ocorrem devido à tendência dos óxidos a se formarem em regiões mais suscetíveis a mudanças estruturais ou degradação, como na fragmentação ou decrepitação do material (SHERIDAN; HARRIS; WALTON, 2016). Em termos de contraste, os óxidos se destacam por suas propriedades químicas e físicas, que podem fazer com que apareçam mais escuras, como observado em (b). As imagens podem revelar essas diferenças de coloração, com os óxidos formando camadas/depósitos com contornos nítidos definidas (WALTON *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2017; BURKHARDT *et al.*, 2021).

A análise de MEV-EDS e as micrografias apresentadas, para as amostras em diferentes estágios de processamento, revelou que a formação de óxidos foi uma consequência inicial do processo DH e posteriormente tornou-se mais acentuada na etapa de moagem (discutido no item **Erro! Fonte de referência não encontrada.**), aumentando a área superficial e a suscetibilidade à oxidação das amostras e em ambiente sem o controle atmosférico e sem o uso dos solventes esse processo torna-se mais evidente (CARVALHO, 2013). De forma comparativa aos resultados apresentados na análise de mapeamento e distribuição elementar via MEV-EDS, as técnicas de DRX, FRX e ICP- OES detectaram os elementos principais da composição dos ímãs, sendo representados pelo Fe e o Nd. Quanto à presença dos elementos Al, Si e Zr identificados após o processo de moagem, que sugere a influência desse processo na alteração da composição dos ímãs, não foi possível quantificar esses elementos por meio da técnica de ICP-OES. Esses resultados evidenciam a importância dos processos de preparo das amostras e seu impacto na composição final dos ímãs, influenciando a concentração dos elementos.

#### 4.5 ETAPA 4: AVALIAÇÃO DA MODIFICAÇÃO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE ÍMÃS ATRAVÉS DA MOAGEM A SECO – OBJETIVO D

##### 4.5.1 Eficiência de moagem dos ímãs de NdFeB após o processo DH

A inclusão da etapa de decrepitação melhora significativamente a eficiência da moagem em amostras de ímãs, funcionando como uma preparação prévia do material ao fragmentar ímãs maiores e mais densos em partículas menores e mais uniformes. Isso torna o processo de moagem subsequente mais eficiente, já que, sem a

decrepitação, a moagem se torna mais demorada devido ao maior tempo e energia necessários para reduzir partículas grandes e densas ao tamanho desejado, comprometendo a eficiência geral do processo (WALTON *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2017; BURKHARDT *et al.*, 2023). Outro benefício da decrepitação é a melhoria da eficiência energética, pois partículas já fragmentadas exigem menos esforço para serem reduzidas a tamanhos menores. Assim, a decrepitação atua como uma técnica de pré-tratamento que fragiliza as partículas, impactando diretamente o desempenho da moagem subsequente.

Foram realizados testes de moagem das amostras de “ímãs de REE” e “ímãs após DH”, demonstrando a diminuição do tempo necessário para alcançar a granulometria desejada e aumentando a eficiência do processo, como pode ser visualizado na Tabela 5. Sem a decrepitação, seria necessário um tempo adicional de moagem para reduzir o tamanho das partículas ao nível de interesse. Após 45 minutos de moagem em moinho excêntrico, observou-se uma diferença significativa na eficiência entre as amostras. A amostra que passou pela etapa de decrepitação (Ímã após DH) apresentou uma maior quantidade de material moído, devido à redução inicial dos aglomerados e partículas grandes, o que permitiu uma moagem mais rápida e eficiente. Em contrapartida, a amostra sem decrepitação (Ímã REEE) exigiu mais tempo e esforço para alcançar a mesma quantidade de material moído, evidenciando que a ausência dessa etapa prolongou o processo.

Tabela 5 – Eficiência de moagem das amostras antes e após o processo de decrepitação por hidrogênio

AMOSTRA	QUANTIDADE INICIAL	QUANTIDADE FINAL	EFICIÊNCIA DE MOAGEM	RENDIMENTO (kg/h)
Ímã REEE	15g	3,8g	25,33%	0,0051
Ímã após DH		11g	73,33%	0,0147

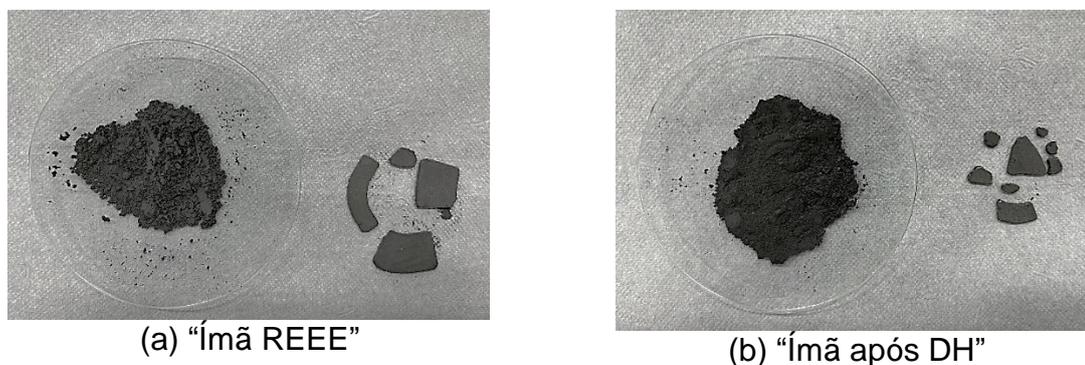
Fonte: Elaborada pela autora.

A dureza e a granulometria inicial de cada amostra influenciam diretamente a eficiência do processo de moagem. Quando os materiais apresentam diferenças significativas de dureza, esse aspecto se torna determinante para a evolução do processo (RIBEIRO; ABRANTES, 2001).

A eficiência de moagem foi avaliada com base na granulometria de interesse para a realização dos ensaios de caracterização, estabelecendo-se como fração ideal

45 $\mu$ m. Na Figura 37 apresentada a seguir, podem ser observados os pós na granulometria de 45 $\mu$ m e as partículas de amostras que permaneceram inteiras após o teste realizado.

Figura 37 – Registro das amostras após o processo de moagem

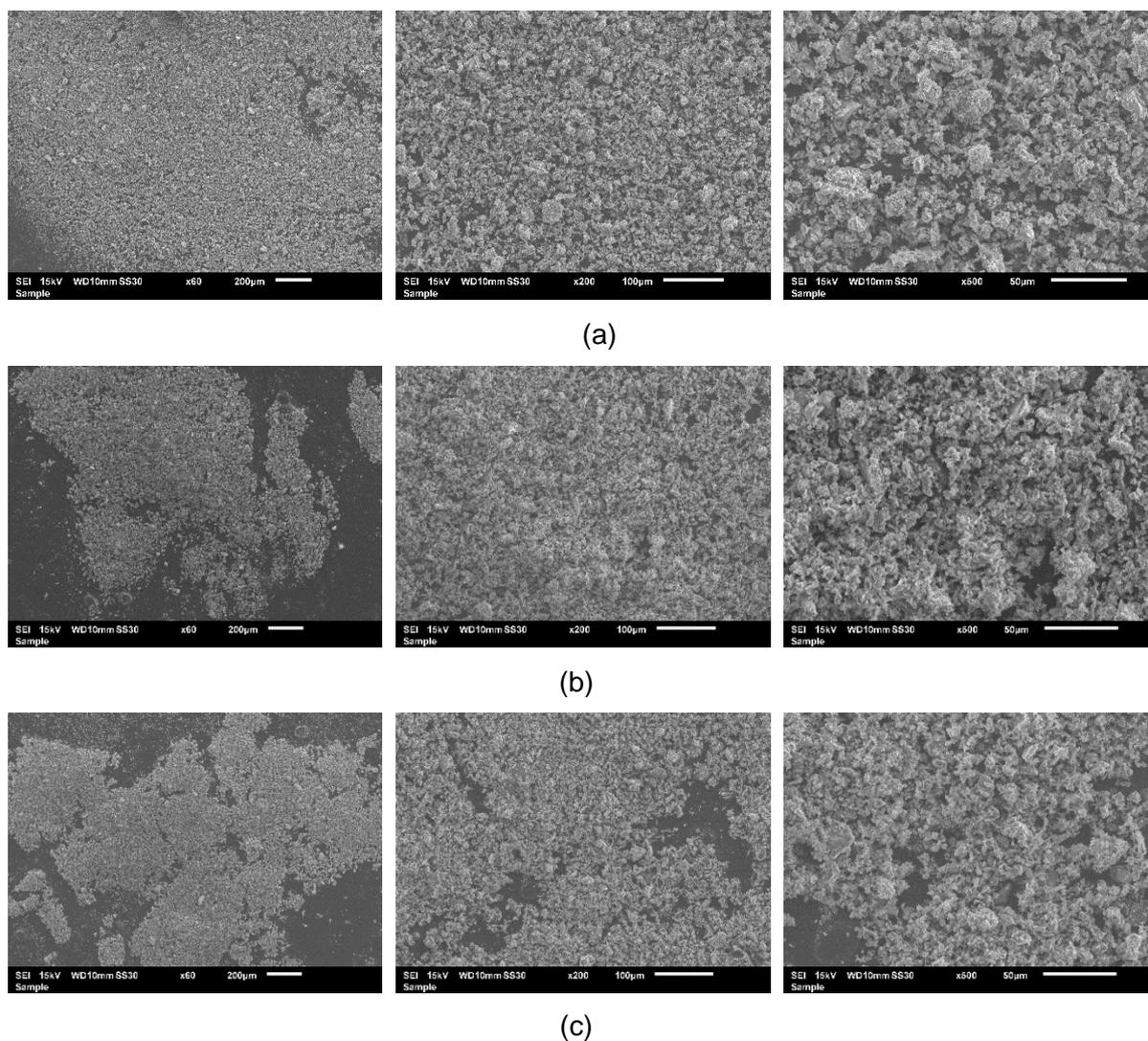


Fonte: Registrada pela autora.

Foram realizadas imagens de MEV para monitorar a distribuição das partículas com a influência do tempo de moagem para verificar como o processo afeta a morfologia do material quando realizado sem o uso de solventes. Inicialmente, as partículas maiores e mais arredondadas vão se fragmentando, tornando-se progressivamente menores e mais irregulares à medida que o tempo de moagem aumenta. Além disso, a superfície das partículas se torna mais rugosa, o que amplia a área superficial. No entanto, também podem ocorrer aglomerações de partículas finas devido a ausência dos solventes como meio dispersante do processo. Os autores Ma *et al.* (2017) relatam que, com o aumento do tempo de moagem, as partículas tendem a se aglomerar devido à maior energia de colisão entre elas, o que pode levar à formação de agregados, impactando negativamente na homogeneidade e no tamanho das partículas desejados. Para evitar esse problema, muitos pesquisadores utilizam solventes químicos durante o processo de moagem, pois esses produtos reduzem a interação direta entre as partículas, promovendo sua dispersão e evitando a formação de pós isotrópicos soldados a frio e aglomerados.

Na Figura 38 podem ser visualizadas as imagens de MEV com os diferentes tempos de moagem que foram utilizados. Esses testes foram realizados adicionalmente com o objetivo de verificar se o aumento do tempo de moagem resulta em uma melhoria na granulometria das amostras, a fim de atingir um menor diâmetro de partícula, utilizando o moinho selecionado.

Figura 38 – Análise da distribuição dos pós *versus* tempo de moagem da amostra de “Ímã após DH”, sendo em (a) 45 min, (b) 90 min e (c) 120 min, em diferentes magnificações



Fonte: A autora.

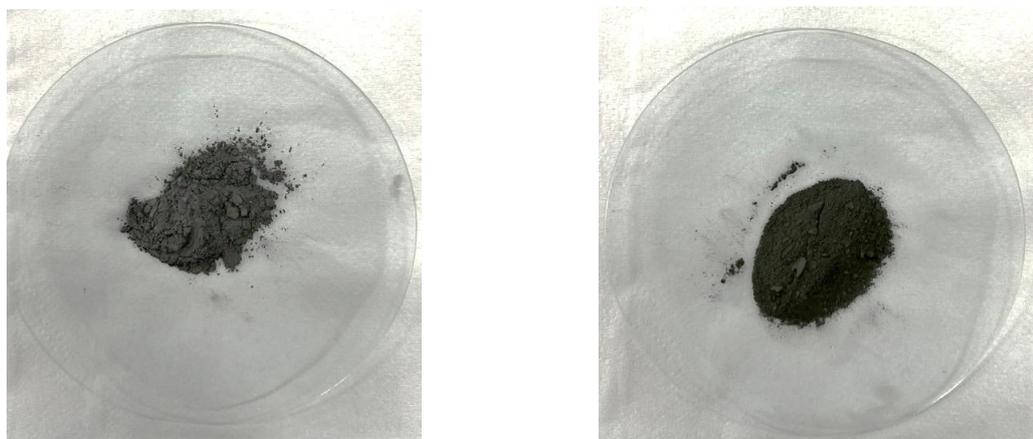
À medida que o tempo de moagem aumenta, sem o uso de solvente nessa etapa, observa-se uma redução na granulometria das partículas, acompanhada pelo aumento da formação de regiões aglomeradas devido a interações entre partículas.

Segundo os autores Burkhardt *et al.* (2023), outro fenômeno indesejado que ocorre com o aumento do tempo de moagem é a oxidação das partículas de NdFeB. Durante o processo de moagem prolongado, as partículas podem ser expostas ao oxigênio no ambiente, o que favorece a formação de óxidos na superfície dos ímãs. Essa oxidação pode comprometer suas propriedades magnéticas, como a coercividade e a remanência (WALTON *et al.*, 2015). A coloração escura dos ímãs expostos ao ambiente sem controle indica a degradação superficial devido a fatores

como umidade e oxidação (SALIBA-SILVA *et al.*, 2004). Quando os ímãs de NdFeB não são adequadamente protegidos, podem oxidar, formando camadas de óxido de Fe que escurecem o material. Esse processo de oxidação compromete a estrutura do ímã e pode reduzir sua eficiência magnética (SHERIDAN; HARRIS; WALTON, 2016; YANG *et al.*, 2017; BURKHARDT *et al.*, 2021).

Como já mencionado anteriormente, nos processos de fabricação dos ímãs reciclados apresentados no desenvolvimento desse estudo, em muitas das etapas não foi possível um ambiente anaeróbico, onde cada etapa de processamento a mais implica incorporação de oxigênio. Uma das etapas de grande impacto é a moagem que foi realizada sem o uso de solventes potencialmente tóxicos. Como resultado, as amostras começaram a escurecer devido a oxidação. Visualmente, essa característica pode ser observada na Figura 39 apresentada a seguir.

Figura 39 – Diferença visual na coloração dos ímãs em pós, sendo a amostra de “ímã REEE – moído” em 45 min em (a) e “ímã após DH – moído” em 45 min em (b)



Fonte: Registrada pela autora.

A alteração na coloração observada sugere que houve uma transformação química na amostra, levando à formação de novos compostos. Segundo Kumari *et al.* (2018), nesse contexto particular, pode ocorrer a conversão dos ETRs presente na composição dos ímãs de NdFeB e do Fe para seus respectivos óxidos.

Durante a moagem, especialmente em atmosfera ambiente, o material moído pode sofrer oxidação devido ao contato com o oxigênio do ar. Isso é comum em metais e ligas contendo elementos reativos, como o Nd presente na composição nos ímãs (MEAKIN *et al.*, 2016). O processo de moagem reduz o tamanho das partículas e aumenta a área de contato do material com o ambiente. Isso favorece a reação com

oxigênio, podendo levar à formação de óxidos metálicos, que geralmente têm coloração mais escura (LI *et al.*, 2002). Os autores Blank e Adler (1987) indicam que a reação principal ocorre através da dissociação da fase principal de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B em nanocristais de  $\alpha$ -Fe e pequenas partículas de óxido de Nd, mas que geralmente esses produtos de oxidação são muito finos para serem identificados via técnica de MEV. No entanto, foi estabelecido pelos autores que as regiões dominantes em coloração cinza que se formam nesse tipo de material é comprovadamente uma zona de oxidação consistindo, principalmente, por uma matriz de  $\alpha$ -Fe contendo partículas de óxido de Nd. (BLANK; ADLER, 1987; LI *et al.*, 2002; MEAKIN *et al.* 2016). Sendo assim, com base nas características apresentadas pelas amostras (Figura 39 b), infere-se a probabilidade da ocorrência da oxidação dos pós durante as operações de moagem, etapa realizada antes do processo de sinterização.

Önal *et al.* (2017), sugerem que quando os materiais estão fortemente oxidados rotas de reciclagem via processos hidrometalúrgico e/ou pirometalúrgicos podem ser necessários para a recuperação dos ímãs de NdFeB.

#### **4.5.2 Alinhamento e prensagem das partículas**

Inicialmente, um dos objetivos deste trabalho era a realização dos ensaios de determinação das propriedades magnéticas dos corpos de prova produzidos, para validação da fabricação dos ímãs de NdFeB reciclados. No entanto, enfrentaram-se dificuldades técnicas em etapas críticas do processo, especialmente no alinhamento do campo magnético aplicado ao material em pó. Essa etapa seria essencial para orientar as partículas de maneira anisotrópica antes da compactação, garantindo uma microestrutura otimizada e, por consequência, melhores propriedades magnéticas no material para uma aplicação de alto desempenho (ZAKOTNIK *et al.* 2009).

Durante o processo de compactação das amostras, foi necessário ajustar gradualmente a força aplicada, uma vez que os valores de 30 MPa e 60 MPa, sugeridos na literatura por Sheridan *et al.* (2012), Li *et al.* (2014) e Zakotnik *et al.* (2015), não foram suficientes para garantir a compactação adequada dos CDPs.

Com a utilização da matriz, foi possível produzir amostras cilíndricas com aproximadamente 13mm de diâmetro e a altura foi controlada com base na quantidade de pó a ser compactada, considerando a densidade dos pós. Optou-se pela fabricação de corpos de prova cilíndricos devido à sua geometria simples e de fácil produção.

Foram realizados testes de compactação das amostras, com uma força de prensagem de aproximadamente 200 MPa, parâmetro validado por Takiishi *et al.* (2004) e Soares (2005). Os corpos de prova obtidos ficaram sem coesão adequada, como pode ser observado na Figura 40 apresentada a seguir.

Figura 40 – Corpos de prova fabricados sem a coesão adequada



Fonte: Registrada pela autora.

Devido ao equipamento de moagem utilizado sem o uso de solventes, não foi possível conseguir amostras dispersas da maneira adequada e sem contaminação para a fabricação dos corpos de prova. Após o processo de compactação, os corpos de prova apresentaram fragilidade evidente, resultado da falta de coesão entre as partículas, o que reduziu a resistência mecânica dos corpos de prova e levou à desintegração durante o manuseio. De acordo com os autores Önal *et al.* (2017), a eficiência desse método de reciclagem direta é muito sensível à quantidade de oxidação e às variações composicionais das amostras. Uma vez que não foi possível esse controle durante o processo de moagem, não foi possível obter corpos de prova adequados. Durante a compactação, é fundamental que as partículas se unam de forma eficiente para formar um corpo de prova resistente para a etapa de sinterização.

Shin *et al.* (2019), utilizaram pós de NdFeB na faixa granulométrica de 40  $\mu\text{m}$  para a produção de corpos de prova. Os autores também enfrentaram dificuldades na obtenção de corpos de prova adequados. A compactação inicial resultou em amostras com alta porosidade e baixa resistência mecânica. No seu estudo foi avaliado um teor de ligante orgânico adicionado para a formação de uma amostra densa e bem compactada. Ao determinar a quantidade ideal de ligante a ser adicionada, foi possível produzir corpos de prova com um revestimento uniforme na superfície das partículas de pó, resultando em uma estrutura densa e compacta, independentemente do

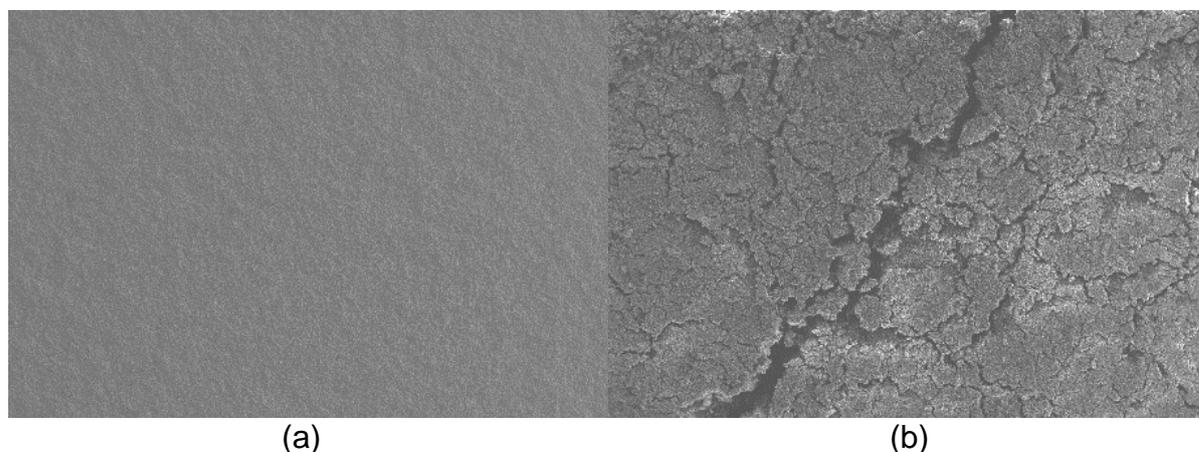
tamanho das partículas. Périgo *et al.* (2014) e Michalski *et al.* (2022), utilizaram pós na faixa granulométrica entre 40 e 50  $\mu\text{m}$  e não tiveram dificuldade na produção de corpos de prova. Entretanto, em seus processos não houve a contaminação das amostras nem a exposição ao oxigênio. Já os autores Xia *et al.* (2017), realizaram a produção de corpos de prova de ímãs de NdFeB reciclados utilizando faixas que variaram de 50 a 100  $\mu\text{m}$ . Os autores relatam que para aumentar a quantidade de pó com partículas inferiores a 100  $\mu\text{m}$ , foi incorporada a moagem em moinho de bolas utilizando corpos moedores fabricados em aço, sob uma atmosfera de argônio.

Ressalta-se que a ausência do alinhamento do campo magnético das partículas, também pode ter comprometido não apenas a compactação adequada das partículas, mas também a obtenção de corpos de prova com características estruturais e magnéticas adequadas para as etapas subsequentes de sinterização e magnetização (CUI *et al.*, 2022). De acordo com Xia *et al.* (2017), para a fabricação dos corpos de prova na faixa granulométrica citada anteriormente, algumas das amostras passaram por alinhamento com um campo magnético. Segundo os autores, o alinhamento magnético dos pós pode ser realizado externamente a etapa de compactação. Os autores ainda relatam que produziram amostras não orientadas, mas que todo o processo de reciclagem dos ímãs sendo realizado com controle atmosférico em ambiente inerte.

A morfologia da superfície dos ímãs de NdFeB deve ser cuidadosamente controlada para garantir suas propriedades. Idealmente, a superfície deve ser lisa e uniforme, sem grandes defeitos ou rugosidades, assegurando as propriedades magnéticas do material. A presença de poros deve ser minimizada, já que a formação de poros pode prejudicar a densidade do material, afetando diretamente as propriedades magnéticas dos ímãs. Além disso, é fundamental que a granulometria seja controlada, garantindo partículas uniformemente distribuídas na superfície, o que melhora a compactação e a sinterização, resultando em uma estrutura mais densa e com melhores propriedades magnéticas (LIANG *et al.*, 2024).

Com a finalidade de analisar a superfície dos corpos de prova obtidos após a etapa de compactação, foi realizada de maneira comparativa a análise morfológica das amostras de “ímã REEE” e de um corpo de prova do ímã após a etapa de compactação como pode ser observado na Figura 41.

Figura 41 – Superfície das amostras de “ímã REEE” em (a) e dos ímãs após o processo de compactação em (b), com magnificação de 60x



Fonte: A autora.

Na figura (a) observa-se a superfície inicial dos ímãs, antes de qualquer tratamento, com aparência relativamente lisa e homogênea. Já na figura (b), após o processo de compactação, a superfície exibe uma textura mais rugosa e heterogênea, com evidências de fissuras ou porosidade. Essas mudanças indicam alterações microestruturais significativas devido a falta de coesão entre as partículas. A magnificação de 60x permite visualizar detalhes dessas alterações, que podem estar relacionadas à formação de microdefeitos.

Os desafios enfrentados nessa etapa evidenciam a necessidade de ajustes nos parâmetros de processamento e nos equipamentos utilizados durante o preparo das amostras. A continuidade do trabalho buscará solucionar essas limitações, visando à otimização do alinhamento magnético, compactação e sinterização, elementos indispensáveis para a caracterização completa dos materiais reciclados (ZAKOTNIK *et al.*, 2009; LOPES *et al.*, 2012; SASAKI *et al.*, 2015).

#### 4.5.3 Sinterização e Tratamento Térmico

O processo de sinterização dos ímãs de NdFeB reciclados é fundamental para consolidar o material, conferindo-lhe as propriedades magnéticas desejadas. A análise das amostras revelou que a falta de coesão adequada nas partículas após a compactação comprometeu a integridade dos ímãs. Além disso, a oxidação observada nas superfícies resultou em uma alteração na coloração, indicando um desgaste precoce do material. Essas condições tornaram inviável a etapa de

sinterização, que exige uma estrutura mais coesa e estável, não alcançada devido às dificuldades observadas na fabricação dos corpos de prova. Foram realizados testes de sinterização, mas não atingindo os resultados esperados devido as características apresentadas pelas amostras.

#### **4.5.4 Magnetização**

Devido às características dos corpos de prova apresentados, bem como à não realização do processo de sinterização, não foi possível realizar a magnetização das amostras. A sinterização é um processo essencial para a posterior magnetização dos ímãs reciclados, pois promove a coalescência das partículas, reduz a porosidade e permite a formação de uma microestrutura adequada para a orientação dos domínios magnéticos. Sem essa etapa, os corpos de prova permanecem na forma compactada, mas sem a coesão estrutural necessária para exibir comportamento magnético significativo. A magnetização, por ser uma etapa sensível às características do material, não pôde ser realizada, impossibilitando o cumprimento desse objetivo inicialmente proposto.

## 5 CONCLUSÃO

O desenvolvimento e a fabricação de ímãs de NdFeB utilizando metodologias ambientalmente adequadas são justificáveis por diversas razões. Os processos convencionais de produção podem gerar impactos ambientais significativos, devido ao alto consumo de energia e às emissões de GEE, além da degradação ambiental causada pela mineração de elementos de terras raras. A adoção de práticas sustentáveis, como a reciclagem de ímãs a partir de REEE contribui para a redução da dependência da mineração convencional.

O processo de decrepitação por hidrogênio demonstrou resultados significativos na reciclagem de ímãs de NdFeB. Este método se mostrou eficaz na redução do tempo de moagem e na reorganização das fases magnéticas, o que contribuiu para a preservação das características essenciais do material. As condições utilizadas neste processo foram adequadas para fragilizar as partículas dos ímãs de NdFeB de forma eficaz. A aplicação do processo DH possibilitou a quebra controlada das partículas, permitindo uma melhor preparação do material para as etapas subsequentes de moagem e sinterização. A eficiência desse processo foi confirmada por meio de imagens de sua microestrutura via análise de MEV e de testes de moagem, que demonstraram resultados positivos na eficiência do preparo das amostras. A eficiência de moagem foi de 25,33% para os ímãs de REEE e aumentou para 73,33% após o processo DH, indicando uma melhoria significativa na fragilização das partículas. As amostras diferem pelo fato de uma ter passado pelo tratamento de prévio com hidrogênio enquanto a outra, os ímãs de REEE, foi analisada como recebida, sem qualquer tratamento prévio. O sucesso desses testes reforça a viabilidade do processo como um tratamento prévio atuando como uma solução eficaz para a reciclagem de ímãs de NdFeB.

O processo de moagem de ímãs de NdFeB em moinhos de bolas sem ambiente controlado e sem o uso de solventes apresentou diversos desafios que afetaram a qualidade do produto final, especialmente no que diz respeito à oxidação, aglomeração e contaminação da amostra. O Fe presente no NdFeB foi suscetível à oxidação, especialmente quando utilizado moinhos abertos, expondo as superfícies dos ímãs ao oxigênio e à umidade do ar. Quanto maior o tempo de moagem para a redução da granulometria dos pós, maior foi a área de superfície exposta ao ambiente. Durante a moagem, ocorreu a formação de regiões aglomeradas, comprometendo a

homogeneidade do processo e dificultando a obtenção de uma granulometria fina e uniforme, essencial para a produção de ímãs de alta qualidade. Além disso, a contaminação da amostra foi observada devido ao desgaste das bolas, do material de revestimento do moinho e dos corpos moedores. Um dos principais desafios deste estudo foi a obtenção de corpos de prova na granulometria adequada, livres de contaminantes e sem aglomeração dos pós. A dificuldade em garantir uma distribuição uniforme das partículas tornou essa etapa crítica para a compactação e sinterização, uma vez que partículas oxidadas e contaminadas comprometeram a densidade, a coesão e a integridade estrutural do material, resultando em uma compactação inadequada e impedindo o processo de sinterização. Além disso, o controle da granulometria se mostrou desafiador, pois sem o uso de solventes a moagem precisou ser ajustada afetando diretamente a qualidade dos ímãs reciclados produzidos.

O projeto de pesquisa teve como objetivos avaliar a eficiência do processo de beneficiamento de amostras de HDs, analisar a viabilidade do uso do processo DH para reciclagem e a reinserção das matérias-primas no processo de sinterização. Além desses aspectos técnicos, também foram consideradas questões de segurança e impacto ambiental ao longo do estudo. A escolha dos métodos de processamento priorizou a redução da geração de resíduos perigosos, a minimização da exposição a substâncias tóxicas e a busca por alternativas mais seguras e sustentáveis para o manuseio e reaproveitamento dos materiais. O desenvolvimento de metodologia sem a utilização de solventes no processo de moagem de ímãs de NdFeB foi fundamentado em critérios ambientais, de segurança operacional e de mitigação da contaminação do meio ambiente, em vistas a não geração de efluente de difícil tratamento. A utilização de solventes implica na geração de resíduos potencialmente tóxicos, aumentando a complexidade do tratamento e disposição desses materiais. Além disso, a presença de compostos voláteis nos solventes pode representar riscos à saúde ocupacional, exigindo medidas adicionais de controle e manipulação. Dessa forma, a opção por um processo isento de solventes visou minimizar impactos ambientais e garantir maior segurança durante a etapa de moagem. O desenvolvimento metodológico visando a viabilidade de um processo com maior segurança e com menor riscos ambientais, impactou negativamente o desenvolvimento técnico do processo. A ausência de um meio dispersante dificultou o controle da aglomeração das partículas, distribuição granulométrica e promoveu a oxidação do material não sendo possível produzir os ímãs reciclados.

## 6 SUGESTÃO TRABALHOS FUTUROS: SÍNTESE INTEGRADA DOS OBJETIVOS, RESULTADOS E PROPOSTAS DE OTIMIZAÇÃO

O estudo apresentou oportunidades de melhoria do processo de reciclagem de ímãs de NdFeB, sendo proposta sugestões para desenvolvimentos futuros:

**a) Moagem sem a utilização de solventes:** Objetivo não atendido, pois os pós apresentaram tendência a aglomeração e baixa processabilidade.

- Utilizar atmosferas inertes, como argônio ou nitrogênio, para evitar oxidação durante o processo de moagem.
- Testar solvente químicos menos agressivos e com menor potencial de contaminação ambiental para utilização na moagem dos ímãs.
- Determinar tempos ideais para reduzir oxidação e aglomeração.
- Testar moinhos com melhores revestimentos e com maior potência de moagem para atingir a granulometria ideal.

**b) Viabilidade da metodologia dehidrogenação (DH):** Objetivo atendido. Processo eficiente na fragmentação e reorganização das fases magnéticas.

- Testar a mistura de gás hidrogênio com gases inertes para reduzir os riscos associados a manipulação do H<sub>2</sub>, uma vez que se trata de um gás asfixiante simples. Embora não seja tóxico, sua presença em altas concentrações pode deslocar o oxigênio do ambiente, aumentando o risco de asfixia para os trabalhadores expostos. Além disso, a diluição com gases inertes, pode contribuir para minimizar o potencial inflamável do hidrogênio, aumentando a segurança do processo.

**c) Reinserção da matéria-prima no processo produtivo:** Parcialmente atendido. Dificuldades na compactação e controle de granulometria.

- Desenvolver estrutura e controle do processo através de processos contínuos e interligados para minimizar contaminações e preservar propriedades magnéticas, através de câmaras herméticas (*glovebox*) para reduzir a exposição ao ar atmosférico para evitar oxidação das amostras.

**d) Outras Ações Estratégicas**

- Avaliar o processo de oxidação dos ímãs de NdFeB de forma mais detalhada.
- Realizar Análise do Ciclo de Vida (ACV) comparativa com outras rotas de reciclagem, visando quantificar os ganhos ambientais das mudanças propostas.

## REFERÊNCIAS

- ABREE: Associação Brasileira de Reciclagem de Eletroeletrônicos e Eletrodomésticos. **Relatório Anual de Desempenho do Sistema de Logística Reversa (SLR) de Eletroeletrônicos e seus componentes de uso doméstico**. 2022.
- ACCARDO, A., COSTANTINO, T., SPESSA, E. LCA of Recycled (NdDy)FeB Permanent Magnets through Hydrogen Decrepitation. **Energies**, v. 17, p. 908, 2024.
- ADIBI, N., LAFHAJ, Z., PAYET, J. New resource assessment characterization factors for rare earth elements: applied in NdFeB permanent magnet case study. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 24, p. 712– 724. 2019.
- AHIRWAR, R., TRIPATHI, A. K. E-waste management: A review of recycling process, environmental and occupational health hazards, and potential solutions. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 15, 2021.
- ANTONIASSI, J. L. A difração de raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Tombetas, PA. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Minas e de Petróleo. São Paulo, 2010.
- ASIWAJU-BELLO, I., OLALUSI, O., OLUTOGE, F. Effect of Salt Water on the Compressive Strength of Ceramic Powder Concrete. **American Journal of Engineering Research**, v. 6, p. 158 – 163, 2017.
- BALDÉ, C. P. *et al.* Global Transboundary E-waste Flows Monitor - 2022, United Nations Institute for Training and Research (UNITAR), Bonn, Germany. 2022.
- BALDÉ, C. P. *et al.* Global E-waste Monitor. International Telecommunication Union (ITU) and United Nations Institute for Training and Research (UNITAR). 2024.
- BAUER, D. J. *et al.* Critical Materials Assessment. Idaho National Laboratory. U.S. Department of Energy. 2023.
- BINNEMANS, K. *et al.* Recycling of rare earths: a critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 51, p. 1 - 22, 2013.
- BLANCO, J. *et al.* Mineração Urbana e Cooperativismo: Uma Abordagem sobre a Reciclagem de Resíduos de Eletroeletrônicos. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2021. 27p.
- BLANK, R.; ADLER, E. Oxidation of Metals. Proceedings of the 9th International Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications, Badsoden, Germany, p. 537.1987.
- BRASIL. **Decreto nº 10.240, de 12 de fevereiro de 2020**. Regulamenta a Lei nº 13.874, de 20 de setembro de 2019, que institui a Declaração de Direitos de

Liberdade Econômica, estabelece garantias de livre mercado, análise de impacto regulatório e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 2020.

BRASIL. **Decreto nº 10.936, de 14 de julho de 2021**. Dispõe sobre as regras para apresentação de documentos digitais à administração pública federal, direta e indireta, e institui o Selo Gov.Br de Acessibilidade. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 15 jul. 2021.

BRASIL. **Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 2010.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Acordo Setorial para a Logística Reversa de Embalagens**. Nº 123, de 15 de junho de 2022. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 20 jun. 2022.

BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. **Norma Regulamentadora nº 6: Equipamentos de Proteção Individual – EPI**. Portaria MTb nº 3.214, de 8 de junho de 1978.

BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. **Norma Regulamentadora n.º 15 – Atividades e Operações Insalubres**. Portaria MTb n.º 3.214, de 8 de junho de 1978.

BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. **Norma Regulamentadora n.º 20 – Segurança e Saúde no Trabalho com Inflamáveis e Combustíveis**. Portaria MTb n.º 3.214, de 8 de junho de 1978.

BROUZIOTIS, A., A. *et al.* Toxicity of rare earth elements: An overview on human health impact. **Frontiers in Environmental Science**, 2022.

BURKHARDT, C. *et al.* Comparative Evaluation of Anti-Corrosion Coatings for NdFeB-Type Magnets with Respect to Performance and Recyclability via Hydrogen-Assisted Recycling (HPMS). **Materials Proceedings**, v. 5, p. 87, 2021.

BURKHARDT, C. *et al.* An overview of Hydrogen assisted (Direct) recycling of rare earth permanent magnets. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Volume 588, Part B, 2023.

BUSCHOW, K.H.J., BOER, F.R. Physics of Magnetism and Magnetic Materials. Kluwer Academic. New York, 2003.

CANEVAROLO, S. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, v. 430, 2004.

CARDOSO, M. M. PAZ, G. A. S. BRITO, N. G. C. PINTO, M. V. AGUIAR JÚNIOR, E. A. Abordagem sobre Reciclagem de Elementos Terras Raras em Sucata Eletrônica. XIII Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia. 2016.

CARVALHO, M. A. **Metodologia de obtenção de ímãs à base de Nd-Fe-B via moldagem de pós por injeção**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2013.

CASTILLOUX, R. ([s.d.]). Adamasintel.com Disponível em: <<http://www.adamasintel.com/wp-content/uploads/2019/07/Adamas-Intelligence-Rare-Earths-Market-Issues-and-Outlook-Q2-2019.pdf>> Acesso em: 8 de junho de 2023.

CHARLES, R. G. *et al.* Towards Increased Recovery of Critical Raw Materials from WEEE– evaluation of CRMs at a component level and pre-processing methods for interface optimisation with recovery processes. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 161, 2020.

CIACCI, L. *et al.* Recovering the “new twin”: Analysis of secondary neodymium sources and recycling potentials in Europe. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 142, 2019.

COEY, J. M. D. **Rare-earth iron permanent magnets**. New York: Oxford University Press, p. 522, 1996.

CONG *et al.* Modeling the Value Recovery of Rare Earth Permanent Magnets at End-of-Life. *Procedia CIRP*, v. 29, p. 680 - 685, 2015.

CONG, L. *et al.* Short-process recycling of NdFeB sintered magnet sludge wastes: Challenges and approaches. **Journal of Rare Earths**, v. 41, 2023.

CUI, J. *et al.* Manufacturing Processes for Permanent Magnets: Part I – Sintering and Casting. *JOM* 74, p. 1279 – 1295, 2022.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009.

DA SILVA, V. R. **Estudo da Moagem Autógena de Ligas à Base de Nd-Fe-B visando a fabricação de Ímãs**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2020.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 60 p., 2007.

DEGRI, M. **The processing and characterisation of recycled NdFeB-type sintered magnets**. 2014. Tese (Doutorado em Filosofia). Escola de Metalúrgia e Materiais. Universidade de Birmingham. Birmingham, 2014

DE MATOS, T. R. S. **Resíduos de Fones de Ouvido: Caracterização dos Materiais e Decrepitação por H<sub>2</sub> dos Ímãs de Terras Raras**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,

Metalurgia e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2021.

DU, X., GRAEDEL, T. E. Global rare earth in-use stocks in NdFeB permanent magnets. **Journal of Industrial Ecology**, v. 15, p. 836 - 843, 2011.

DUSHYANTHA, N. *et al.* The story of rare earth elements (REEs): occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production. **Ore Geology Reviews**, v. 122, 2020.

EGGERT, R. *et al.* Rare Earths: Market Disruption, Innovation, and Global Supply Chains. **Annual Review of Environment and Resources**, v. 41, p. 199 - 222, 2016.

FILA, D., HUBICKI, Z., KOŁODYŃSKA, D. Applicability of new sustainable and efficient alginate-based composites for critical raw materials recovery: General composites fabrication optimization and adsorption performance evaluation. **Chemical Engineering Journal**, v. 446, 2022.

FILIPPAS, A., SEMPROS, G., SARAFIDIS, C. Critical rare earths: The future of ND & Dy and prospects of end-of-life product recycling. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 2, n. 4, 9. 276 – 295, 2016.

FORTI, V. *et al.* The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential. United Nations University (UNU)/United Nations Institute for Training and Research (UNITAR) – co-hosted SCYCLE Programme, International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Rotterdam.

FROST, K. *et al.* Environmental impacts of a circular recovery process for hard disk drive rare earth magnets. Resources. **Conservation and Recycling**, v. 173, 2021.

GARSDIE, M. Rare earth reserves worldwide 2022, by country. Statista - The Statistics Portal for Market Data, Market Research and Market Studies. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/277268/rare-earth-reserves-by-country>>

GERMAN, R. M. Powder metallurgy science. 2. ed. Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, 1994.

GERMAN, R. M. Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles. 1st. ed. Waltham: Butterworth-Heinemann, 2014.

GIESE, E. C. *et al.* Mineração urbana e cooperativismo: uma abordagem sobre a reciclagem de resíduos de eletroeletrônicos. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2021.

GOLDSTEIN, J. I. *et al.* Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. 4. ed. New York: Springer, 2018.

GOONAN, T.G., 2011, Rare earth elements—End use and recyclability: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report. P. 15, 2011.

GULLIANI *et al.* Recovery of metals and valuable chemicals from waste electric and electronic materials: a critical review of existing technologies. **RSC Sustainability**, v. 1, p. 1085, 2023.

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

GUTBERLET, J. Cooperative urban mining in Brazil: Collective practices in selective household waste collection and recycling. **Waste Management**, v. 45, p. 22-31, 2015.

HARRIS, I.R., MCGUINNESS, P.J. Hydrogen: its use in the processing of NdFeB-type magnets. **Journal of the Less Common Metals**, v. 172 - 174, p. 1273 - 1284, 1991.

HAWKINS, F. Hydrometallurgy: principles, processes and applications. **Journal of Powder Metallurgy & Mining**, v. 13, 2024.

HIROTA *et al.* Coercivity Enhancement by the Grain Boundary Diffusion Process to NdFeN Sintered Magnets. **Institute of Electrical and Electronics Engineers Transactions on Magnetics**, v. 42, p. 2909 - 2911, 2006.

HU *et al.* The role of cobalt addition in magnetic and mechanical properties of high intrinsic coercivity Nd-Fe-B magnets. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 763, p. 273 - 277, 2018.

HUANG, C. *et al.* Life cycle trends of electronic materials, processes and components. **Microelectronics Reliability**, v. 99, p. 262 – 276, 2019.

JIN, H. *et al.* Comparative Life Cycle Assessment of NdFeB Magnets: Virgin Production versus Magnet-to-Magnet Recycling. **Procedia CIRP**, v. 48, p. 45 – 50, 2016.

JIN, H., YIH, Y., SUTHERLAND, J. W. Modeling operation and inventory for rare earth permanent magnet recovery under supply and demand uncertainties. **Journal of Manufacturing Systems**, v. 46, p. 59 – 66, 2018.

JYOTHI, R. *et al.* Review of rare earth elements recovery from secondary resources for clean energy technologies: Grand opportunities to create wealth from waste, **Journal of Cleaner Production**, v. 267, 2020.

KAYA, E.E. *et al.* NdFeB Magnets Recycling Process: Na Alternative Method to Produce Mixed Rare Earth Oxide from Scrap NdFeB Magnets. **Metals**, v. 11, 2021.

KAYA, M. An overview of NdFeB magnets recycling technologies. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 46, 2024.

KITCHENHAM, B. "Procedures for Performing Systematic Reviews", Joint Technical Report Software Engineering Group, Department of Computer Science Keele University, United King and Empirical Software Engineering, National ICT Australia Ltd, Australia. 2004.

LI, Y. *et al.* The oxidation of NdFeB magnets. **Oxidation of Metals**, v. 59, p. 167-182, 2003.

LI, Z. *et al.* Comparative life cycle analysis for value recovery of precious metals and rare earth elements from electronic waste, Resources. **Conservation and Recycling**, v. 149, p. 20 - 30, 2019.

Liu, A., Hu, G., Wu, Y. *et al.* Life cycle environmental impacts of pyrometallurgical and hydrometallurgical recovery processes for spent lithium-ion batteries: present and future perspectives. **Clean Techn Environ Policy**, v. 26, p. 381– 400, 2024.

LUKOWIAK, A. *et al.* Rare earth elements and urban mines: Critical strategies for sustainable development. **Ceramics International**, v. 46, p. 26247 - 26250, 2020.

LUO, S. *et al.* Refinement Mechanism and Influence of Grain Size in Sintered Nd-Fe-B. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 36, p. 647 - 656, 2023.

MA, B. *et al.* Effects of HDDR treatment on structure, morphology and particle size of Nd-Fe-B powders prepared by ball milling of Nd-Fe-B strip cast alloys. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 519, 2021.

MARRA, A., CESARO, A., BELGIORNO, V. Separation efficiency of valuable and critical metals in WEEE mechanical treatments. **Journal of Cleaner Production**, v. 186, p. 490 - 498, 2018.

MATSANGA, N., NHETA, W., CHIMWANI, N. A Review of the Grinding Media in Ball Mills for Mineral Processing. **Minerals**, v. 13, 2023.

MEAKIN, J. P. *et al.* 3-D laser confocal microscopy study of the oxidation of NdFeB magnets in atmospheric conditions. **Applied Surface Science**, v. 378, p. 540 - 544, 2016.

MERCK S/A. n-heptano: Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Versão 8.8. São Paulo, 2024. Disponível em: <[n-Heptano MSDS - 104366 - Merck](#)>. Acesso em: 5 mar. 2025.

MEYER, L., BRAS, B. Rare earth metal recycling. Proceedings of the 2011 IEEE International Symposium on Sustainable Systems and Technology, Chicago, IL, USA, p. 1 - 6, 2011.

MICHALSKI, B. *et al.* Experimental evidence for the suitability of the hydrogen decomposition process for the recycling of Nd-Fe-B sintered magnets. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 548, 2022.

MONOV, V., SOKOLOV, B, STOENCHEV, S. Grinding in Ball Mills: Modeling and Process Control. **Cybernetics and Information Technologies**, (2012).

MÜNCHEN, D. D. **Recuperação de Neodímio a partir de Ímãs de Neodímio-Ferro-Boro por Meio de Processos Mecânicos e Hidrometalúrgicos**. Porto Alegre, 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-graduação

em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2016.

MÜNCHEN, D. D., VEIT, H. M. Neodymium as the main feature of permanent magnets from hard disk drives (HDDs). **Waste Management**, v. 61, p. 372-376, 2017.

NABABAN *et al.* Kinetics of high temperature oxidation of end-of-life Ni/Cu/Ni coated NdFeB rare earth permanent magnets. **Corrosion Science**, v. 189, 2021.

NKIAWETE, M., WAL, R. Rare earth elements: Sector allocations and supply chain considerations. **Journal of Rare Earths**, 2024.

NUNES, I. C. *et al.* Life cycle analysis of electronic products for a product-service system. **Journal of Cleaner Production**, v. 314, 2021.

O'HAMDLEY, R. C. Modern Magnetic Materials: Principles and Applications. **John Wiley & Sons**, Nova York, p. 768, 2000.

PAGANO, G. *et al.* Human exposures to rare earth elements: Present knowledge and research prospects. **Environmental Research**, v. 171, p. 493 - 500, 2019.

PARAJULY, K. *et al.* Future E-waste Scenarios; (2019). StEP (Bonn), UNU ViE-SCYCLE (Bonn) & UNEP IETC (Osaka).

PARTHASARATHY, P., BULBULE, K. A. Recovery of rare earth elements from spent hard disc drive magnets – urban mining suitable for developing countries. **American Journal of Engineering Research**, v. 8, p 137 – 145, 2019.

PEITER, C. C. *et al.* Study of critical materials' production chains: opportunities and threats of the circular economy. Technical Report – Final. CETEM/MCTIC. 2020.

PÉRIGO, E. A. *et al.* Recuperação de Neodímio de Ímãs Nd-Fe-B. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A. BR 102013032776-0 B1. 2022.

POENARU, I. *et al.* HDDR as advanced processing method and recycling technology to address the rare-earth resource criticality in high performance Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B magnets production. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 577, 2023.

PRAKASH *et al.* Chapter 22 - Simultaneous Electrochemical Recovery of Rare Earth Elements and Iron from Magnet Scrap: A Theoretical Analysis, Editor(s): Ismar Borges De Lima, Walter Leal Filho, Rare Earths Industry, p. 335 - 346, 2016.

RIBEIRO, M. J.; ABRANTES, J. C. Moagem em moinho de bolas: estudo de algumas variáveis e otimização energética do processo. Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Viana do Castelo, Portugal. **Cerâmica Industrial**, v. 6, 2001.

SAGAWA, M., UNE, Y. Chapter 5 - The status of sintered NdFeB magnets, Editor(s): John Croat. John Ormerod, In Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, Modern Permanent Magnets, Woodhead Publishing, 2022.

SASAI, R., SHIMAMURA, N. Technique for recovering rare-earth metals from spent sintered Nd-Fe-B magnets without external heating. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v.4, p. 155 - 158, 2016.

SHAHABUDDIN, M. *et al.* A review of the recent development, challenges, and opportunities of electronic waste (e-waste). **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 20, p. 4513 - 4520, 2022.

SHERIDAN, R.S. *et al.* Improved HDDR processing route for production of anisotropic powder from sintered NdFeB type magnets. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 350, p. 114 - 118, 2014.

SHERIDAN, R.S. *et al.* Anisotropic powder from sintered NdFeB magnets by the HDDR processing route. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, p. 63 - 67, 2012.

SHIN, Dong-won. *et al.* Densification mechanism and its effect on the magnetic properties of Nd-Fe-B bonded magnets through the new high-energy compaction method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 482, p. 280 – 286, 2019.

SHITTU, O. S., WILLIAMS, I. D., SHAW, P. J. Global E-waste management: Can WEEE make a difference? A review of e-waste trends, legislation, contemporary issues and future challenges. **Waste Management**, v. 120, p. 549 - 563, 2021.

SMITH, B. *et al.* Rare Earth Permanent Magnets: Supply Chain Deep Dive Assessment. U.S. Department of Energy, 2022.

SOARES, E. P. **Caracterização magnética e microestrutural de ímãs sinterizados de Pr-Fe-B processados pela técnica de transferência de pós e utilizando decrepitação por hidrogênio.** 2005. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, 2005.

SPRECHER, B., KLEIJN, R., KRAMER, G. J. Recycling potential of neodymium: the case of computer hard disk drives. **Environmental Science & Technology**, v. 48, p. 9506 - 9513, 2014.

STALTER, C. F. **Análise comparativa da utilização de ácido orgânico versus ácido inorgânico na recuperação de neodímio presente em hard disk drives (HDs): uma abordagem técnica, ambiental e econômica.** 2022. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Programa de Pós- graduação em Engenharia Civil. Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS). São Leopoldo, 2022.

TAFTI, A. *et al.* Influence of powder size on the moldability and sintered properties of irregular iron-based feedstock used in low-pressure powder injection molding.

**Powder Technology**, v. 420, 2023.

TAKEHARA, L. Avaliação do potencial de Terras Raras no Brasil. Brasília: CPRM, p. 218, 2015.

TAKIISHI, H. *et al.* The influence of process parameters and alloy structure on the magnetic properties of NdDyFeBNb HD sintered magnets. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 152, p. 1 – 8, 2004.

TOBISZEWSKI, M, NAMIEŚNIK, J., PENA-PEREIRA, F. Environmental risk-based ranking of solvents using the combination of a multimedia model and multi-criteria decision analysis. **Green Chemistry**, v. 19, p. 1034, 2017.

TREDINNICK, M. Estudo setorial sobre patentes de geradores eólicos fazendo uso de ímãs com terras raras em sua composição química. Rio de Janeiro: Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI, 2017.

TRIPATHY, P. K., MONDAL, K., KHANOLKAR, A. R. One-step manufacturing process for neodymium-iron (magnet-grade) master alloy. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 4, p. 249 – 255, 2021.

TUNCAY, G. *et al.* A review of greener approaches for rare earth elements recovery from mineral wastes. **Environmental Pollution**, v. 357, 2024.

TUNSU, C. Hydrometallurgy in the recycling of spent NdFeB permanent magnets, In Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, Waste Electrical and Electronic Equipment Recycling. **Woodhead Publishing**, p. 175 - 211, 2018.

UNU - United Nations University: Step One Global Definition Amended. **One Global Definition of E-waste**. 2014. Disponível em: <[http://collections.unu.edu/eserv/UNU:6120/step\\_one\\_global\\_definition\\_amended.pdf](http://collections.unu.edu/eserv/UNU:6120/step_one_global_definition_amended.pdf)>

U.S. Geological Survey. **Mineral commodity summaries 2023: U.S. Geological Survey**, p. 210, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.3133/mcs2023>>

U.S. Geological Survey. **Mineral commodity summaries 2024: U.S. Geological Survey**, p. 212, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.3133/mcs2024>>

XAVIER, L. H.; LINS, A. Mineração Urbana de Resíduos Eletroeletrônicos: uma nova fronteira a explorar no Brasil. **Brasil Mineral**, nº 379, p. 22 – 26, 2018.

XAVIER, L. H. *et al.* Sustainability and the circular economy: A theoretical approach focused on e-waste urban mining. **Resources Policy**, v. 74, 2021.

XAVIER, L. H., OTTONI, M., SIERPE, R. Projeto Datare: Relatório Final – novembro de 2021. Rio De Janeiro: CETEM/MCTI, p. 36, 2021.

WAGNER, M. *et al.* Regional E-waste Monitor for Latin America: Results for the 13 countries participating in project UNIDO-GEF 5554, Bonn (Germany), 2022.

WALKER, R.; PAVÍA, S. Physical properties and reactivity of pozzolans, and their influence on the properties of lime-pozzolan pastes. **Materials and Structures**, v. 44, p. 1139 – 1150, 2011.

WALL, F. Rare Earth Elements, Editor(s): David Alderton, Scott A. Elias, Encyclopedia of Geology (Second Edition), Academic Press, 2021.

WALTON, A.; WILLIAMS, A. J.; SPEIGHT, J. D.; HARRIS, I. R. Magnet recycling. US 13/169,839. Patente. Prioridade em 2010, aplicação em 2012, concessão em 2014.

WALTON, A. *et al.* The use of hydrogen to separate and recycle neodymium–iron–boron-type magnets from electronic waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 104, p. 236 - 241, 2015.

WANG, H., LAMICHHANE, T. N. PARANTHAMAN, M. P. Review of additive manufacturing of permanent magnets for electrical machines: A prospective on wind turbine. **Materials Today Physics**, v. 24, 2022.

WEI, W. W. **Avaliação de métodos de moagem de ímãs provenientes de HDs de computadores e notebooks em fim de vida útil.** 2022. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS). São Leopoldo, 2022.

YANG, Y. *et al.* REE recovery from end-of-life NdFeB permanent magnet scrap: a critical review. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 3, p. 122 - 149, 2017.

YANG, H. *et al.* Waste management, informal recycling, environmental pollution and public health. **Journal of Epidemiology and Community Health**, v. 72, p. 237-243, 2018.

ZAKOTNIK, M., HARRIS, I. R., WILLIAMS, A. J. Possible methods of recycling NdFeB-type sintered magnets using the HD/degassing process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 450, p. 525 - 531, 2008.

ZAKOTNIK, M., HARRIS, I. R., WILLIAMS, A. J. Multiple recycling of NdFeB-type sintered magnets. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 469, p. 314 - 321, 2009.

ZAKOTNIK, M., TUDOR, C.O. Commercial-scale recycling of NdFeB-type magnets with grain boundary modification yields products with ‘designer properties’ that exceed those of starting materials. **Waste Management**, v. 44, p. 48-54, 2015.

ZHANG, Z. Y., *et al.* An environmentally friendly ball milling process for recovery of valuable metals from e-waste scraps. **Waste Management**, v. 68, p. 490-497, 2017.  
ZHANG, Z., *et al.* Clean recovery rare earth elements from NdFeB magnets waste by using  $AlCl_3$  solution - A closed-loop process. **Journal of Cleaner Production**, v. 496, 2025.

## APÊNDICE A – PLANILHA DE CONTROLE DOS HDs RECEBIDOS PELA COOPERATIVA PAULO FREIRE

<b>Distribuição de HDs por Fabricante e Década de Fabricação</b>
<b>1. COMPAQ 10K (6 HDs)</b>
Anos 1990-1999: 6 HDs
<b>2. ExcelStor (1 HD)</b>
Sem ano especificado: 1 HD
<b>3. FUJITSU LIMITED (7 HDs)</b>
Anos 2000-2009: 7 HDs
<b>4. Hitachi (5 HDs)</b>
Anos 2000-2009: 5 HDs
<b>5. HP (1 HD)</b>
Sem ano especificado: 1 HD
<b>6. IBM (1 HD)</b>
Anos 2010-2019: 1 HD
<b>7. Maxtor (17 HDs)</b>
Anos 2000-2009: 17 HDs
<b>8. Quantum Fireball (1 HD)</b>
Sem ano especificado: 1 HD
<b>9. SAMSUNG (88 HDs)</b>
Anos 2000-2009: 82 HDs
Anos 2010-2019: 6 HDs
<b>10. Seagate (54 HDs)</b>
Anos 2000-2009: 40 HDs
Anos 2010-2019: 14 HDs
<b>11. TOSHIBA (4 HDs)</b>
Anos 2000-2009: 3 HDs
Anos 2020-2029: 1 HD
<b>12. Western Digital (56 HDs)</b>
Anos 2000-2009: 50 HDs
Anos 2010-2019: 6 HDs
<b>TOTAL = 256 HDs</b>

- A maioria dos HDs foi fabricada na década de 2000-2009, com destaque para SAMSUNG, Western Digital e Seagate;
- A década de 2010-2019 teve uma presença menor, principalmente de Seagate e Western Digital;
- COMPAQ 10K é o único fabricante com HDs da década de 1990;
- TOSHIBA é o único fabricante com um HD registrado na década de 2020;
- Alguns HDs não têm ano de fabricação especificado, principalmente de fabricantes como Quantum Fireball, ExcelStor e HP.