

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

CARLINE FABIANE STALTER

**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**

**São Leopoldo
2022**

CARLINE FABIANE STALTER

**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

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

Orientadora: Prof.^a Dra. Feliciane Andrade Brehm

São Leopoldo

2022

S782a Stalter, Carline Fabiane.
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 / Carline Fabiane Stalter. – 2022.
145 f. : il. ; 30 cm.

Tese (doutorado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2022.
“Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Feliciane Andrade Brehm.”

1. Equipamentos eletroeletrônicos. 2. Resíduos.
3. Elementos terras raras. 4. Recuperação. 5. Avaliação ambiental. 6. Avaliação econômica. I. Título.

CDU 624

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Bibliotecária: Amanda Schuster – CRB 10/2517)

CARLINE FABIANE STALTER

**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**

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

Aprovado em 28 de abril de 2022

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes – NucMat/ UNISINOS

Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit – UFRGS

Dra. Lúcia Helena da Silva Maciel Xavier – CETEM/MCTIC

AGRADECIMENTOS À CAPES

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Dedico esse trabalho a todos que torceram
pelo meu sucesso.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela saúde e por me guiar sempre pelos melhores caminhos.

Aos meus pais que sempre me apoiaram e me incentivaram a continuar meus estudos, além de nunca medirem esforços para que isso acontecesse.

À minha irmã pelo incentivo, apoio, amor e carinho de sempre.

Ao meu marido que sempre foi muito paciente e compreensivo, além de estar sempre ao meu lado em todos os momentos e nunca me deixar desistir.

À minha orientadora professora Feliciane Andrade Brehm por me conduzir nesses quatro de anos de muitos desafios e aprendizados.

À bolsista de IC Helena, uma pessoa extremamente comprometida e dedicada, que sempre esteve disposta a me ajudar quando precisei e comemorou comigo cada etapa concluída com sucesso.

À colega Wei pela parceria no desenvolvimento dessa pesquisa.

À colega Amanda pelo auxílio com o refinamento de Rietveld e esclarecimentos relacionados.

À colega Marilise pelo auxílio com a modelagem de ACV e demais contribuições que envolveram a avaliação ambiental.

À Cooperativa Paulo Freire pela coleta dos HDs e ao professor Carlos Moraes por me auxiliar na logística.

À laboratorista Jalir do Laboratório de Análise Ambiental e ao laboratorista Luciano do Laboratório de Saneamento Ambiental por todo o suporte na execução dos ensaios.

Às Laboratoristas dos Laboratórios de Química e Farmácia pelo empréstimo de materiais e uso da mufla.

Aos Laboratoristas do Laboratório de Materiais de Construção pelo auxílio na moagem das amostras.

À laboratorista Marluci do Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais pelo auxílio com os ensaios de FRX.

Ao pessoal do itt Oceanon pelo auxílio com os ensaios de ICP OES e DRX.

À empresa onde trabalho por permitir que eu me ausentasse em alguns momentos para me dedicar à essa pesquisa.

RESUMO

O aprimoramento dos equipamentos eletroeletrônicos (EE) e a sua crescente demanda tem trazido um alerta quanto ao aumento do consumo de matérias-primas e da geração de resíduos sólidos. Os elementos terras raras (ETRs) são essenciais e insubstituíveis na produção desses equipamentos. Logo, resíduos sólidos dessa natureza são considerados fontes potenciais de recuperação de matérias-primas secundárias, possibilitando assim a reintrodução desses elementos na cadeia produtiva. Um dos ETRs mais utilizados é o neodímio (Nd), que possui destaque na produção de ímãs de neodímio-ferro-boro (NdFeB) utilizados em *Hard Disk Drives* (HDDs) de computadores. Desta forma, o objetivo do trabalho aqui apresentado foi comparar a utilização do ácido clorídrico (HCl) com o ácido acético (CH₃COOH) na recuperação de Nd de ímãs de HDDs pós-consumo, através da ótica técnica, ambiental e econômica. O estudo foi dividido em 5 etapas: caracterização e preparação da amostra, lixiviação, avaliação ambiental, avaliação econômica e compilação dos resultados. A eficiência dos processos foi avaliada através da lixiviação dos ímãs previamente desmagnetizados, moídos, peneirados (<0,25mm) e oxidados. Esse processo foi realizado com os agentes lixiviantes HCl 0,5M e CH₃COOH 1,0M nas condições de temperatura ambiente e 95°C. Após 5 horas de lixiviação foi realizada a filtração à vácuo para remoção da fase sólida, seguida do ajuste do pH do filtrado com HCl 37% e posterior precipitação seletiva do Nd através da adição de ácido oxálico (H₂C₂O₄), formando oxalato de Nd. Já o óxido de Nd foi obtido através do *roasting* do oxalato a 850°C. O processo CH₃COOH quente apresentou o maior rendimento, seguido do processo HCl quente. Já os processos realizados sem aquecimento apresentaram os menores rendimentos. A avaliação ambiental foi realizada através de um estudo de ACV simplificada que destacou a energia elétrica como responsável por mais de 90% dos impactos ambientais potenciais nas categorias de impacto avaliadas: escassez de recursos fósseis, GWP (*potencial global warming*) e ecotoxicidade terrestre. Excluindo-se o consumo de energia e fazendo uma nova avaliação, os maiores impactos ambientais potenciais foram identificados nos agentes lixiviantes (HCl 0,5M e CH₃COOH 1,0), HCl 37% e H₂C₂O₄. A análise global indicou que os maiores impactos ambientais potenciais estão associados ao processo CH₃COOH quente. A avaliação econômica apontou a energia elétrica como responsável por mais de 90% dos custos dos processos, e o

processo HCl quente aquele que melhor se encaixou na condição de viabilidade econômica. Considerando uma visão global dos resultados, pode-se afirmar que o processo em que se empregou HCl 0,5M é a melhor opção para recuperação de Nd nas condições apresentadas neste estudo. Também pode ser destacada a grande influência e contribuição do consumo de energia nos processos avaliados.

Palavras-chave: Equipamentos eletroeletrônicos; Resíduos; Elementos Terras Raras; Recuperação; Avaliação ambiental, Avaliação econômica.

ABSTRACT

The improvement of electrical and electronic equipment (EE) and its growing demand has brought an alert regarding the increase in the consumption of raw materials and the generation of solid waste. Rare earth elements (REEs) are essential and irreplaceable in the production of this equipment. Therefore, solid waste of this nature is considered potential sources of recovery of secondary raw materials, thus enabling the reintroduction of these elements in the production chain. One of the most used REEs is neodymium (Nd), which is prominent in the production of neodymium-iron-boron (NdFeB) magnets used in computer Hard Disk Drives (HDDs). Thus, the objective of the work presented here was to compare the use of hydrochloric acid (HCl) with acetic acid (CH₃COOH) in the recovery of Nd from magnets from post-consumer HDDs, from a technical, environmental and economic point of view. The study was divided into 5 stages: characterization and sample preparation, leaching, environmental assessment, economic assessment and compilation of results. The efficiency of the processes was evaluated through the leaching of magnets previously demagnetized, ground, sieved (<0.25mm) and roasted. This process was carried out with the leaching agents HCl 0.5M and CH₃COOH 1.0M at room temperature and 95°C. After 5 hours of leaching, vacuum filtration was performed to remove the solid phase, followed by pH adjustment of the filtrate with 37% HCl and subsequent selective precipitation of Nd through the addition of oxalic acid (H₂C₂O₄), forming Nd oxalate. The Nd oxide was obtained by roasting the oxalate at 850°C. The hot CH₃COOH process showed the highest yield, followed by the hot HCl process. The processes carried out without heating showed the lowest yields. The environmental assessment was carried out through a simplified LCA study that highlighted electric energy as responsible for more than 90% of the potential environmental impacts in the evaluated impact categories: scarcity of fossil resources, GWP (global warming potential) and terrestrial ecotoxicity. Excluding energy consumption and making a new assessment, the greatest potential environmental impacts were identified in the leaching agents (HCl 0.5M and CH₃COOH 1.0), HCl 37% and H₂C₂O₄. The global analysis indicated that the greatest potential environmental impacts are associated with the hot CH₃COOH process. The economic evaluation indicated that electric energy was responsible for more than 90% of the costs of the processes, and the hot HCl process was the one

that best fit the condition of economic viability. Considering a global view of the results, it can be said that the process in which 0.5M HCl was used is the best option for Nd recovery under the conditions presented in this study. The great influence and contribution of energy consumption in the evaluated processes can also be highlighted.

Key-words: Electronic equipment; waste; Rare Earth Elements; Recovery; Environmental assessment, Economic assessment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tabela periódica dos elementos	32
Figura 2 - Obtenção de TRs a partir da monazita	36
Figura 3 - Diagrama das fases da produção das ligas metálicas de (Nd,Pr)FeB.	43
Figura 4 - Etapas para a recuperação de TRs	52
Figura 5 - Frações obtidas após a cominuição.....	54
Figura 6 - Fluxograma do processo a quente.....	69
Figura 7 - Fluxograma do processo a frio.....	71
Figura 8 - Delimitação do estudo de ACV	73
Figura 9 - Difratoograma de Rietveld do ímã oxidado	85
Figura 10 - Difratoogramas sobrepostos dos quatro processos estudados	96
Figura 11 - Difratoograma do processo HCl quente	96
Figura 12 - Difratoogramas dos óxidos de Nd sobrepostos	102
Figura 13 - Difratoograma do óxido de Nd obtido no processo HCl frio	102
Figura 14 - Contribuição das matérias-primas e insumos no custo total do processo .	122

LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografia 1 - Localização do ímã em um HD de computador indicada pela região destacada em vermelho	31
Fotografia 2 - Ímã de NdFeB extraído de um HD – (2A) ímã preso ao suporte;(2B) ímã separado do suporte após a desmagnetização	31
Fotografia 3 - Ímã de HD - (3A) ímã inteiro com destaque para proteção anticorrosão; (3B) ímã partido ao meio com destaque para a parte interna sem a proteção anticorrosão.....	47
Fotografia 4 - Sistema utilizado nos processos de lixiviação à quente.....	68
Fotografia 5 - Agitador de Wagner	70
Fotografia 6 - Amostra de ímã moído e peneirado <0,25mm	80
Fotografia 7 - Amostra de ímã moído - (7A) antes do processo de <i>roasting</i> ;(7B) após o processo de <i>roasting</i>	84
Fotografia 8 - Filtrados após o processo de lixiviação - (8A) Lixiviados com CH ₃ COOH 1,0M - (8B) lixiviados com HCl 0,5M	89
Fotografia 9 - Precipitação seletiva após a adição de C ₂ H ₂ O ₄ 10% na amostra CH ₃ COOH quente	92
Fotografia 10 - Precipitados secos durante 24h a 60°C	94
Fotografia 11 - Pré <i>roasting</i> versus pós <i>roasting</i> do oxalato de Nd.....	100

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Produção mundial de TRs	39
Gráfico 2 - Demanda de TRs por aplicação em 2019	42
Gráfico 3 - Força dos ímãs NdFeB e ímãs SmCo em função da temperatura	45
Gráfico 4 - Toneladas de Nd potencialmente disponíveis para recuperação até 2050.....	48
Gráfico 5 - Termograma da amostra de ímã moído	83
Gráfico 6 - Composição dos filtrados após o processo de lixiviação.....	90
Gráfico 7 - ICP OES dos filtrados após a precipitação seletiva.....	94
Gráfico 8 - Termograma do oxalato obtido no processo CH ₃ COOH frio	98
Gráfico 9 - Termograma do oxalato obtido no processo CH ₃ COOH quente	98
Gráfico 10 - Termograma do oxalato obtido no processo HCl frio.....	99
Gráfico 11 - Termograma do oxalato obtido no processo HCl quente.....	99
Gráfico 12 - Impactos ambientais gerais de cada processo	109
Gráfico 13 - Contribuição das etapas em cada categoria de impacto do processo HCl frio	110
Gráfico 14 - Contribuição das etapas em cada categoria de impacto do processo HCl quente	110
Gráfico 15 - Contribuição das etapas em cada categoria de impacto do processo CH ₃ COOH frio	111
Gráfico 16 - Contribuição das etapas em cada categoria de impacto do processo CH ₃ COOH quente	111
Gráfico 17 - Contribuição das etapas, com exceção da secagem, em cada categoria de impacto do processo HCl frio	113
Gráfico 18 - Contribuição das etapas, com exceção da secagem, em cada categoria de impacto do processo HCl quente	113
Gráfico 19 - Contribuição das etapas, com exceção da secagem, em cada categoria de impacto do processo CH ₃ COOH frio	114
Gráfico 20 - Contribuição das etapas, com exceção da secagem, em cada categoria de impacto do processo CH ₃ COOH quente	114
Gráfico 21 - Impactos das entradas na etapa de lixiviação dos quatro processos estudados.....	115
Gráfico 22 - Impactos das entradas na etapa de precipitação dos quatro processos estudados.....	116

Gráfico 23 - Contribuição dos custos de matérias-primas e insumos nos processos avaliados	120
Gráfico 24 - Lucros simulados para 100, 500, 1000, 1500 e 2000g de amostra	125

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Categorias de REEE	27
Quadro 2 - Classificação dos ETRs	33
Quadro 3 - Avaliação da criticidade dos ETRs	34
Quadro 4 - TRs e suas aplicações	40
Quadro 5 - Uso industrial e funcionalidade habilitadora de ímãs permanentes	46
Quadro 6 - Vantagens e desvantagens dos processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos	49
Quadro 7 - Ensaio de caracterização aplicados nos produtos obtidos em cada etapa...	72
Quadro 8 - Nomenclatura no <i>Software</i> SimaPro dos insumos utilizados	75
Quadro 9 - Categorias de impacto	76
Quadro 10 - Insumos e matérias-primas utilizadas em cada etapa dos processos...	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção de TRs e reservas mundiais	38
Tabela 2 - Propriedades do Nd	43
Tabela 3 - Propriedades de materiais magnéticos	44
Tabela 4 - Metodologias de recuperação de Nd aplicadas em diversas pesquisas ..	53
Tabela 5 - Condições de trabalho	54
Tabela 6 - Condições de lixiviação aplicadas em cada processo.....	67
Tabela 7 - Massas de amostra utilizadas em cada processo	67
Tabela 8 - Levantamento de dados de matérias-primas e insumos	78
Tabela 9 - Análise de ICP OES do ímã moído e peneirado <0,25mm	81
Tabela 10 - Comparativo percentual de composição de ímãs de NdFeB	82
Tabela 11 - Valores de refinamento de Rietveld para a amostra de ímã oxidado	86
Tabela 12 - Reações químicas ocorridas durante as lixiviações	87
Tabela 13 - Percentual de torta removida após a lixiviação das amostras.....	87
Tabela 14 - FRX qualitativa das tortas	88
Tabela 15 - Composição dos filtrados (ppm) após o processo de lixiviação	89
Tabela 16 - Reações químicas ocorridas na precipitação dos ETRs	91
Tabela 17 - Volume teórico de $C_2H_2O_4$ necessário para a precipitação das TRs.....	91
Tabela 18 - Ajuste de pH com HCl 37%.....	92
Tabela 19 - Quantidade extra de ácido oxálico	93
Tabela 20 - Composição dos filtrados (ppm).....	93
Tabela 21 - Massas de oxalato retidas nos papéis de filtro.....	94
Tabela 22 - FRX qualitativa dos oxalatos.....	95
Tabela 23 - DRX e refinamento Rietveld dos precipitados.....	97
Tabela 24 - Percentual de perda de massa real.....	100
Tabela 25 - FRX qualitativa dos óxidos.....	101
Tabela 26 - DRX e refinamento Rietveld dos oxalatos oxidados.....	103
Tabela 27 - Eficiência de lixiviação e precipitação dos processos estudados.....	103
Tabela 28 - Estimativa da quantidade de óxido de Nd obtida em cada processo ...	105
Tabela 29 - Inventário do processo HCl quente	106
Tabela 30 - Inventário do processo HCl frio	107
Tabela 31 - Inventário do processo CH_3COOH quente	107
Tabela 32 - Inventário do processo CH_3COOH frio.....	108

Tabela 33 - Oferta de energia elétrica por fonte no ano de 2020.....	112
Tabela 34 - Custo das soluções.....	118
Tabela 35 - Consumos e custos de matérias-primas e insumos por processo avaliado em escala laboratorial.....	119
Tabela 36 - Simulação de custo dos processos com a etapa de <i>roasting</i>	123
Tabela 37 - Dados relativos à 100g de amostra.....	124
Tabela 38 - Dados relativos à 1000g de amostra.....	124

LISTA DE SIGLAS

ABDI	Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial
ACV	Avaliação do Ciclo de Vida
AIA	Avaliação de Impactos Ambientais
AICV	Avaliação do Impacto do Ciclo de Vida
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
CCV	Custo do Ciclo de Vida
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
DRX	Difração de Raios X
ETRs	Elementos TRs
EU	European Union
EUA	Estados Unidos da América
FRX	Fluorescência de Raios X
GOF	<i>Goodness-of-fit</i>
HDs	Hard Disks
ICV	Inventário do Ciclo de Vida
KJ	Kilojoule
M	Molar
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MGOe	Mega-Gauss Oersteds
N	Normal
PNRS	Política Nacional dos Resíduos Sólidos
REEE	Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos
RPM	Rotações por minuto
SETAC	<i>Society of Environmental Toxicology and Chemistry</i>
TRs	TRs
UE	União Europeia
USGS	United States Geological Survey

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
1.1 Tema	23
1.2 Delimitação do tema	23
1.3 Objetivos	23
1.3.1 Objetivo geral	23
1.3.2 Objetivos específicos.....	23
1.4 Justificativa.....	24
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27
2.1 Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE).....	27
2.1.1 Hard Disk Drives (HDs)	30
2.2 Terras raras.....	32
2.2.1 Extração e beneficiamento de TRs	35
2.2.2 Mercado de terras raras	36
2.2.3 Aplicações	39
2.3 Neodímio (Nd).....	42
2.3.1 Ímãs de Nd	44
2.4 Recuperação de TRs	47
2.4.1 Pirometalurgia	49
2.4.2 Hidrometalurgia	51
2.4.3 Processos aplicados.....	51
2.5 Avaliação ambiental	56
2.5.1 Inventário do ciclo de vida (ICV).....	56
2.5.2 Avaliação do impacto do ciclo de vida (AICV)	57
2.5.3 Potenciais impactos ambientais	58
2.5.4 Impactos ambientais potenciais do processamento de TRs e a ACV	58
2.6 Avaliação econômica	61
3 METODOLOGIA	63
3.1 Amostras de ímãs	63
3.2 Etapa 1.....	64
3.2.1 ICP OES.....	64
3.2.2 Análise térmica.....	64
3.2.3 Fluorescência de raios x.....	65

3.2.4 <i>Roasting</i>	65
3.2.5 Difração de raios x	66
3.3 Etapa 2	66
3.3.1 Lixiviação à quente.....	68
3.3.2 Lixiviação à frio.....	70
3.3.3 Caracterização dos produtos.....	71
3.4 Etapa 3	72
3.4.1 Definição do objetivo e escopo.....	72
3.4.2 Inventário do ciclo de vida (ICV).....	74
3.4.3 Avaliação do impacto do ciclo de vida (AICV)	74
3.4.4 Interpretação	77
3.5 Etapa 4	77
3.5.1 Custos dos processos	77
3.5.2 Viabilidade econômica.....	79
4 ANÁLISE DOS RESULTADOS	80
4.1 Etapa 1	80
4.1.1 ICP OES.....	81
4.1.2 Análise térmica.....	83
4.1.3 <i>Roasting</i>	84
4.1.4 DRX.....	85
4.2 Etapa 2	86
4.2.1 Lixiviação.....	87
4.2.2 Precipitação seletiva	90
4.2.3 Obtenção dos óxidos.....	97
4.2.4 Eficiência dos processos	103
4.3 Etapa 3	105
4.3.1 Inventário do ciclo de vida	106
4.3.2 Avaliação do impacto do ciclo de vida.....	108
4.3.3 Interpretação	117
4.4 Etapa 4	118
4.4.1 Custos de produção	118
4.4.2 Avaliação da viabilidade econômica dos processos.....	123
4.5 Etapa 5	125

5 CONCLUSÃO	128
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	130
REFERÊNCIAS.....	131
APÊNDICE A - GANHO DE MASSA TEÓRICO ÍMÃ >0,25MM	144
APÊNDICE B - DEFINIÇÃO DAS PRINCIPAIS CATEGORIAS DE IMPACTO	145

1 INTRODUÇÃO

O neodímio (Nd) faz parte de um grupo de 17 elementos químicos: escândio (Sc), ítrio (Y), lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu), denominados Terras Raras (TRs) ou Elementos Terras Raras (ETRs). Devido as suas propriedades físicas e químicas esses elementos têm um papel muito importante no desenvolvimento da alta tecnologia, com aplicações em diversos setores. (DUSHYANTHA *et al.*, 2020).

Mudali *et al.* (2021) afirmam que nas últimas três décadas houve um grande aumento nas aplicações desses elementos nas tecnologias de ponta. Os autores destacam o uso em energias limpas (geração de energia solar, eólica, veículo elétrico, etc.), computadores, comunicação, saúde, defesa, dispositivos eletrônicos inteligentes, iluminação eficiente, telas, etc.

Um setor que tem se destacado no consumo desses elementos é o de equipamentos eletroeletrônicos (EEE). (MUDALI *et al.*, 2021). Baldé *et al.* (2017) alertam que os ciclos de substituição desse tipo de produto e o crescimento do consumo tem desencadeado o aumento da geração de resíduos eletroeletrônicos (REEE). Em 2019 foram gerados cerca de 53,6 Mt de REEE, um aumento de 9,2 Mt desde 2014 e com projeção de atingir 74,7 Mt até 2030. (FORTI *et al.*, 2020). Swain e Mishra (2019) afirmam que esses resíduos são motivo de preocupação. Os autores explicam que além da periculosidade para o meio ambiente devido à composição tóxica, são também valiosos, pois contêm muitos materiais importantes, como os ETRs.

Equipamentos como computadores, veículos elétricos e eletrodomésticos, contém ETRs na forma de ímãs de neodímio-ferro-boro (NdFeB). (YANG *et al.*, 2017). Quanto à composição, além de Fe, Nd e B, os ímãs contêm também, em menor proporção, elementos como Co, Pr e Dy, sendo que estes dois últimos também pertencem ao grupo dos ETRs. (MÜNCHEN, 2016).

De acordo com a avaliação da Comissão Europeia, a China responde por 86% da produção global desses elementos. (EUROPEAN COMMISSION, 2020). Além disso, Zhang, Kleit e Nieto (2016) relataram a imposição de cotas para

produção e exportação, e aumento das taxas de exportação de TRs, por parte da China.

Nesse contexto, Dushyantha *et al.* (2020) apontam a reciclagem (recuperação)¹ de materiais a partir de fontes secundárias como uma alternativa promissora. Sprecher, Kleijn e Kramer (2014) já haviam relatado que o desenvolvimento de processos inovadores para a recuperação de ETRs é de importância estratégica para mitigar a volatilidade dos preços e aumentar a segurança do suprimento no mercado mundial. Ainda segundo os autores, isso também eliminaria o potencial impacto ambiental relacionado à extração primária através da mineração e do beneficiamento. Para München (2016), a reciclagem de resíduos contendo tais elementos evitaria os danos ambientais causados pela exploração do minério, o descarte irregular destes resíduos e, além disso, contribuiria para a geração de novos empregos.

Estudos voltados a este assunto vêm despertando interesse de muitos pesquisadores que buscam desenvolver métodos de recuperação de ETRs a partir de REEE. Elbashie *et al.* (2021) avaliaram o número de publicações sobre este tema no período de 2010 a 2020 e evidenciaram um aumento de mais de 500%, atingindo o número de 318 publicações no último ano. Nessas pesquisas são relatados diversos métodos de recuperação, contudo os mais comuns são o hidrometalúrgico e o pirometalúrgico. A hidrometalurgia emprega equipamentos menos complexos, utiliza soluções como lixiviantes e não emite poluentes atmosféricos, porém gera efluentes. Esse processo permite ainda a utilização de vários tipos de soluções lixiviantes para a extração dos ETRs. Por outro lado, a pirometalurgia utiliza uma quantidade elevada de energia elétrica, empregando temperaturas em torno de 800 – 1000°C, e exige o controle dos poluentes atmosféricos gerados, entretanto, necessita de menos etapas até a obtenção do óxido de TRs. (BINNEMANS *et al.*, 2013; MÜNCHEN, 2016; RABATHO *et al.*, 2013). Esse processo de oxidação é conhecido como *roasting* e no caso dos ímãs, é essencial para aumentar a eficiência da lixiviação. (KUMARI *et al.*, 2018).

Apesar de haverem diversos métodos de recuperação, Dushyantha *et al.* (2020) alertam para a necessidade do desenvolvimento e implementação de técnicas que sejam sustentáveis. Ippolito *et al.* (2022) afirmam que a combinação de

¹ Nesta pesquisa, a palavra “reciclagem” foi substituída pela palavra “recuperação” sempre que julgado conveniente.

aspectos técnicos, ambientais e econômicos tem se mostrado uma estratégia eficaz para avaliar a sustentabilidade dos processos de recuperação.

1.1 Tema

O tema abordado nesta pesquisa é a recuperação do elemento terra rara neodímio a partir de ímãs pós-consumo provenientes de resíduos de HDs.

1.2 Delimitação do tema

Esta pesquisa se limita ao estudo da aplicação dos ácidos clorídrico (HCl) e acético (CH_3COOH) como agentes lixiviantes na recuperação de neodímio proveniente de ímãs de HDs, através do ponto de vista técnico, ambiental e econômico.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo geral

Realizar a análise técnica, ambiental e econômica comparativa da utilização do ácido orgânico CH_3COOH *versus* ácido inorgânico HCl na recuperação de neodímio a partir de ímãs pós-consumo provenientes de resíduos de HDs.

1.3.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos desta pesquisa são:

- a) determinar as melhores condições de *roasting* dos ímãs moídos;
- b) avaliar a eficiência do lixivante inorgânico HCl quente e frio;
- c) avaliar a eficiência do lixivante orgânico CH_3COOH quente e frio;
- d) determinar as melhores condições de *roasting* do oxalato de neodímio formado após a precipitação seletiva;
- e) realizar a avaliação simplificada do ciclo de vida dos processos com o lixivante inorgânico HCl (quente e frio) e orgânico CH_3COOH (quente e frio) até a obtenção do oxalato de neodímio;

- f) determinar a viabilidade econômica dos processos de lixiviação com HCl e CH₃COOH, ambos nas condições quente e frio;
- g) identificar o ácido que apresenta melhor rendimento, desempenho ambiental e viabilidade econômica.

1.4 Justificativa

Os EEE apresentam uma série de componentes com composições diferenciadas, dentre estes estão substâncias potencialmente perigosas e minerais estratégicos, como é o caso dos ETRs, amplamente utilizados na alta tecnologia devido as suas propriedades. (BALDÉ *et al.*, 2017; LAPIDO-LOUREIRO, 2013; MARRA; CESARO; BELGIORNO, 2018). No Brasil, o Decreto nº 10.657/2021 estabelece a política de licenciamento para os minerais estratégicos e apresenta os critérios para classificação de um mineral estratégico:

- a) bem mineral do qual o país dependa de importação em alto percentual para o suprimento de setores vitais da economia;
- b) bem mineral que tenha importância pela sua aplicação em produtos e processos de alta tecnologia; ou
- c) bem mineral que detenha vantagens comparativas e que seja essencial para a economia pela geração de *superavit* da balança comercial do País. (BRASIL, 2021a).

A Resolução nº 2/2021 do Ministério de Minas e Energia apresenta a relação desses minerais estratégicos, onde estão presentes os ETRs. (BRASIL, 2021b).

Na natureza, tais elementos estão associados ao tório (Th), ao urânio (U) e ao rádio (Ra), que se transformam em escória radioativa no processamento. (XU; PENG, 2009). Dentre os 17 ETRs existentes, o Nd se destaca principalmente na aplicação de ímãs permanentes utilizados em alto falantes, turbinas eólicas, motores de veículos elétricos, HDs para computadores, telefones celulares, sistemas de defesa, etc. (FORTI *et al.*, 2020; LIMA, 2012; SPRECHER; KLEIJN; KRAMER, 2014). Mudali *et al.* (2021) destacam ainda as aplicações na geração de energias limpas, como eólica e solar.

A utilização desses elementos no desenvolvimento de tecnologia de ponta e a dependência mundial do fornecimento chinês, traz um alerta quanto a necessidade de se buscar fontes alternativas para suprir a demanda. (ZHANG; KLEIT; NIETO, 2016). Desta forma, Swain e Mishra (2019), afirmam que a recuperação é uma das

melhores alternativas para atender à crescente demanda por produtos que utilizam ETRs e ao mesmo tempo reduzir a poluição. Moss *et al.* (2013) vão ao encontro desta ideia, ao citar a recuperação como uma das formas de mitigar os riscos relacionados ao suprimento.

Contudo, a reciclagem e a gestão de REEE são grandes desafios devido à variedade de elementos associada ao rápido crescimento e às mudanças tecnológicas do setor. (PANIZZON; REICHERT; SCHNEIDER, 2017). Baldé *et al.* (2017) complementam que o descarte inadequado dos REEEs, associado aos altos níveis de geração, apresentam riscos à saúde humana e ao meio ambiente, além de se tratar de um desafio ao desenvolvimento sustentável.

Existem estudos que abordam a recuperação de Nd, ou mesmo de outros ETRs através de diferentes métodos e combinações de métodos, como pode ser visto, por exemplo, nos estudos de Kumari *et al.* (2018), Behera e Parhi (2016), München (2016), Lee *et al.* (2013), Gergorić *et al.* (2018), Kumari *et al.* (2021) e Reisdörfer (2019). Contudo, observou-se a oportunidade de se estudar a recuperação de ETRs de resíduos de ímãs de NdFeB com a lixiviação através de CH_3COOH e posterior precipitação com ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$). Behera e Parhi (2016), se restringiram ao processo de lixiviação com CH_3COOH , não extraíndo as TRs da solução lixiviante. Além disso, não foram identificados estudos que abordassem a comparação entre a aplicação dos lixivantes HCl e CH_3COOH através da ótica técnica, ambiental e econômica, na recuperação de Nd de ímãs de HDs.

Argenta *et. al.* (2017) afirmam que a utilização de ácidos orgânicos como lixivantes nos processos hidrometalúrgicos de recuperação é melhor do ponto de vista ambiental, quando comparado aos ácidos inorgânicos, pelo fato de serem menos corrosivos. Porém, apenas a corrosividade do ácido, não traz embasamento suficiente para caracterizá-lo como melhor do ponto de vista ambiental, pois deve-se levar em consideração o rendimento e todas as entradas e saídas do processo. Neste sentido, a Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) se apresenta como uma ferramenta que permite quantificar as entradas e saídas dos processos e avaliar a significância dos potenciais impactos ambientais associados. (JIN *et al.*, 2020).

O ácido orgânico utilizado neste estudo foi o ácido acético (CH_3COOH), pois Gergorić (2018) afirma que este apresenta boas propriedades de lixiviação para

ETRs. Já o ácido inorgânico aplicado foi o ácido clorídrico (HCl), pois, segundo Peelman *et al.* (2016), ele pode ser uma alternativa para a recuperação desses elementos. Corroborando com essa afirmação, as pesquisas de Lee *et al.* (2013), mostraram que os ácidos inorgânicos HCl e H₂SO₄ apresentaram ótimas performances de lixiviação. Ainda, Borra *et al.* (2015) relatam que o HCl foi eficiente na lixiviação de ETRs em resíduos de bauxita. Behera e Parhi (2016) atingiram mais de 90% de extração de Nd com a aplicação do CH₃COOH como agente lixiviante.

Com base nos estudos já realizados, a pesquisa aqui apresentada avaliou de forma comparativa a aplicação do ácido orgânico CH₃COOH e do ácido inorgânico HCl na lixiviação de ímãs de HDs, com o objetivo de recuperar os ETRs. Ambos os ácidos foram testados em processos com e sem a aplicação de calor.

Considerando que Eldon *et al.* (2021) alertam para a urgência da necessidade do desenvolvimento de métodos de recuperação econômicos e sustentáveis, essa pesquisa traz não só uma abordagem técnica, em que são avaliados os rendimentos dos processos, mas também a avaliação ambiental e econômica que os tange. Além disso, essa tese da continuidade as pesquisas que vem sendo realizadas pelo Núcleo de Caracterização de Materiais (NucMat) da Unisinos no segmento de REEes. Em parceria com cooperativas, as pesquisas do grupo visam não só estudar esses resíduos, mas também criar mercado para os materiais recuperados. Já foram desenvolvidos estudos com lâmpadas, celulares, placas de circuito impresso e, mais recentemente, estão sendo abordados os HDs de computadores.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo será apresentada a revisão bibliográfica utilizada para fundamentar os assuntos referentes ao tema de estudo.

2.1 Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE)

De acordo com o Decreto nº 10.240, de 12 de fevereiro de 2020, produtos eletroeletrônicos são definidos como equipamentos de uso doméstico cujo funcionamento depende de correntes elétricas com tensão nominal de até 240 volts. (BRASIL, 2020). Neste contexto, os Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (REEE) se referem a todos os itens de equipamentos elétricos e eletrônicos e suas partes que foram descartados pelo usuário. (BALDÉ *et al.*, 2017). A reciclagem desses materiais é considerada um desafio devido a heterogeneidade de componentes, a presença de substâncias e metais que conferem periculosidade ao resíduo e de minerais estratégicos/ materiais críticos. (MARRA; CESARO; BELGIORNO, 2018). Os REEE podem ser divididos em 8 categorias conforme apresentado no Quadro 1.

Quadro 1 - Categorias de REEE

Categorias de REEE	
1	Eletrodomésticos (Geladeira, fogão)
2	Eletrônicos portáteis (Liquidificador, ventilador)
3	Monitores (LCD, plasma, CRT)
4	IT & Telecomunicações (Celular, computador, mouse)
5	Fios e cabos
6	Pilhas a baterias
7	Iluminação
8	Painéis fotovoltaicos

Fonte: Adaptado Xavier, Ottoni, Sierpe (2021).

A geração de REEE tem aumentado nas últimas décadas quando comparada a outros fluxos de resíduos sólidos, desta forma, as Nações Unidas destacam a importância do gerenciamento proativo e eficiente de forma sustentável. (ILANKOON *et al.*, 2018). De acordo com Baldé *et al.* (2017), o aumento dos volumes de REEE,

seu tratamento, descarte inadequado e inseguro por meio da queima a céu aberto nos lixões, representam risco potencial para o meio ambiente e para a saúde humana. Silveira e Moraes (2018), complementam ao afirmar que a reciclagem inadequada de REEE pode resultar em potenciais impactos ambientais como emissão de gases tóxicos pela queima de cabos e placas de circuito impresso e a geração de efluentes ocasionada pelos banhos ácidos. Baldé *et al.* (2017) relataram ainda a geração de 44,7 (Mt) milhões de toneladas de REEE no ano de 2016. Forti *et al.* (2020) afirmam que em 2019 esse número chegou a 53,6 Mt e que para 2030 a projeção é de que esse número suba para 74,4 Mt. Baldé *et al.* (2017), alertam ainda que é preocupante o fato de apenas 20% desses resíduos ser documentado para coleta e reciclagem.

Os equipamentos eletrônicos, de uma forma geral, contêm uma grande variedade de materiais, até 60 elementos da tabela periódica podem ser encontrados em equipamentos eletrônicos complexos e muitos desses, podem ainda ser tecnicamente recuperados. Dentre eles, pode-se citar os mais comuns como polímeros, ferro e alumínio; preciosos como ouro, prata, platina e paládio, além dos ETRs (Nd, Dy, La, etc). (BALDÉ *et al.*, 2017).

Desta forma, percebe-se que há a necessidade de uma melhoria nas taxas de recuperação de ETRs, principalmente em países que possuem poucos ou nenhum depósito e isso pode ser realizado através do desenvolvimento de rotas de recuperação eficientes e integradas. Logo, a recuperação de ETRs se mostra importante, pois busca o uso eficiente de recursos naturais, além de assegurar o suprimento dessas matérias-primas críticas. (BINNEMANS *et al.*, 2013).

Devido à importância e o potencial econômico de alguns materiais, surgiram ações denominadas de “mineração urbana”, que consistem basicamente em recuperar materiais presentes em REEE. O objetivo é promover a recuperação de produtos ou materiais descartados, na forma de matérias-primas secundárias e com isso minimizar os potenciais impactos ambientais, valorizar os resíduos, criar e otimizar os benefícios econômicos visando um ambiente sustentável. (XAVIER; LINS, 2018). Silveira *et al.* (2019) destacam que a mineração urbana pode ser um fator importante na sustentabilidade da produção equipamentos eletroeletrônicos.

Segundo El-Deir *et al.* (2015), no que se refere aos equipamentos eletroeletrônicos, é possível encontrar elevada quantidade de materiais e minerais

que são descartados de forma inadequada. Os autores afirmam ainda que a recuperação desses materiais poderia ser configurada na estruturação de uma mineração urbana, em que seria possível diminuir a dependência de matéria-prima advinda da extração mineral e eliminar o potencial impacto ambiental proveniente do descarte inapropriado dos equipamentos. Os autores associam a geração de resíduos eletroeletrônicos a obsolescência programada, que é um fator de aceleração da aquisição de novos produtos pelos consumidores e que, conseqüentemente, provoca o aumento da geração de REEE.

Para Jaiswal *et al.* (2015), a crescente geração de REEE bem como os seus efeitos sobre o meio ambiente são um desafio que necessita de estratégias a nível mundial para limitar a geração e promover a correta reciclagem. Segundo El-deir *et al.* (2015), um sistema eficiente de logística reversa e reciclagem desses materiais pode ajudar a reverter o potencial impacto do descarte inadequado. Desta forma, aliar a logística reversa a mineração urbana poderia auxiliar na diminuição da utilização de materiais virgens bem como os potenciais impactos destas atividades.

De acordo com o artigo 33 da Lei Federal nº 12.305, de 02 de agosto de 2010, também conhecida como Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), os fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes de produtos eletroeletrônicos e seus componentes, são obrigados a estruturar e implementar sistemas de logística reversa. (BRASIL, 2010). A própria legislação define a logística reversa como instrumento de desenvolvimento econômico e social caracterizado por um conjunto de ações, procedimentos e meios destinados a viabilizar a coleta e a restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial, para reaproveitamento, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada. (BRASIL, 2010). Para a ABDI (2012), através desse sistema, materiais recicláveis de um produto eletrônico em fim de vida útil poderão retornar ao setor produtivo na forma de matéria-prima secundária.

Contudo, apesar de haver normativas, como na Comunidade Europeia e no Brasil, ainda não há estrutura gerencial e física para a efetivação da logística reversa dos REEE em sua totalidade, fato que deverá ser visto como relevante pelos governos, fabricantes e consumidores. (EL-DEIR *et al.*, 2015). A nível mundial, cerca de 66 % da população é coberta pelas leis nacionais de gestão de resíduos eletroeletrônicos. (BALDÉ *et al.*, 2017).

Oliveira, Bernardes e Gerbase (2012) afirmam que a gestão dos REEE apresenta grandes diferenças quando se trata de países desenvolvidos e economias emergentes. Além disso, estratégias e tecnologias usadas para coleta e processamento destes resíduos também variam em todo o mundo. Ilankoon *et al.* (2018) vão ao encontro dessa ideia ao afirmar que para melhorar a gestão de resíduos nos países em desenvolvimento, são necessários quadros legislativos rigorosos e com objetivos que não conflitam com a gestão de resíduos.

Devido à falta de regulamentação e recursos, os métodos de processamento utilizados para o tratamento de REEE podem resultar em resíduos mais perigosos do que o material de origem, bem como a geração de emissões tóxicas devido a incineração de placas de circuito impresso, por exemplo. (ILANKOON *et al.*, 2018).

Segundo Keilhacker e Minner (2017), a pesquisa e o desenvolvimento de técnicas de recuperação e materiais alternativos são identificados como elementos chave para as empresas de mineração, geradores de produtos acabados e semiacabados. Contudo, são necessários investimentos em técnicas de recuperação e infraestrutura para que se consiga obter resultados mitigadores. Ilankoon *et al.* (2018) destacam ainda que o processamento local seria o mais adequado, contudo, são necessários estudos que levem em consideração as condições locais e suas peculiaridades já que rotas semelhantes podem trazer resultados diferentes dependendo da região.

2.1.1 Hard Disk Drives (HDDs)

Os HDDs presentes em computadores tem como função o armazenamento de dados. Esse armazenamento segue um padrão de áreas magnetizadas sobre a superfície do disco. Para possibilitar a leitura desses dados, uma bobina sobre um braço móvel é colocada próxima ao disco giratório. Ela sofre variação no fluxo magnético, o que induz uma corrente, cujas características dependem do padrão gravado no disco. (YOUNG; FREEDMAN, 2010).

Os HDDs utilizam vários materiais cerâmicos, metálicos e poliméricos. (ASKELAND; WRIGHT, 2015). Segundo München (2016), os componentes físicos básicos são os mesmos independente da marca, havendo diferença apenas na qualidade dos materiais.

Os ímãs constituídos de Nd, Fe e B, possuem grande aplicação em turbinas eólicas, porém os HDs são os maiores consumidores. (MOSS *et al.*, 2013). Na Fotografia 1 tem-se a representação de um HD de computador, com destaque para o ímã de NdFeB, que fica localizado abaixo da peça contornada em vermelho, que serve também como suporte.

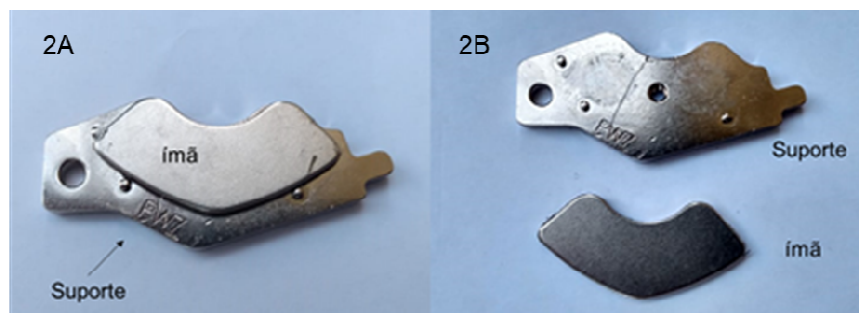
Fotografia 1 - Localização do ímã em um HD de computador indicada pela região destacada em vermelho



Fonte: Registrada pela autora.

Extraindo os parafusos que prendem a peça suporte ao HD, é possível removê-la juntamente com o ímã, que se mantém aderido devido à magnetização. A Fotografia 2A mostra o ímã preso ao suporte e a Fotografia 2B o ímã solto após a desmagnetização.

Fotografia 2 - Ímã de NdFeB extraído de um HD – (2A) ímã preso ao suporte;(2B) ímã separado do suporte após a desmagnetização



Fonte: Registrada pela autora.

2.2 Terras raras

As TRs são formadas por um grupo de 17 elementos químicos, sendo 15 pertencentes a série dos lantanídeos além dos metais de transição escândio e ítrio (Figura 1).

Figura 1 - Tabela periódica dos elementos

1																	18																		
1 H hydrogen 1.008 (1.0078, 1.0082)																	2 He helium 4.0026																		
3 Li lithium 6.94 (6.938, 6.997)	4 Be beryllium 9.0122	Key: atomic number Symbol name standard atomic weight										5 B boron 10.81 (10.806, 10.821)	6 C carbon 12.01 (12.009, 12.012)	7 N nitrogen 14.01 (14.006, 14.008)	8 O oxygen 16.00 (15.999, 16.003)	9 F fluorine 18.998	10 Ne neon 20.180																		
11 Na sodium 22.990	12 Mg magnesium 24.31 (24.304, 24.307)	13 Al aluminum 26.982	14 Si silicon 28.09 (28.086, 28.089)	15 P phosphorus 30.974	16 S sulfur 32.06 (32.059, 32.076)	17 Cl chlorine 35.45 (35.446, 35.457)	18 Ar argon 39.95 (39.948, 39.962)	19 K potassium 39.098	20 Ca calcium 40.078(4)	21 Sc scandium 44.956	22 Ti titanium 47.88	23 V vanadium 50.942	24 Cr chromium 51.996	25 Mn manganese 54.938	26 Fe iron 55.845(2)	27 Co cobalt 58.933	28 Ni nickel 58.693	29 Cu copper 63.546(3)	30 Zn zinc 65.38(2)	31 Ga gallium 69.723	32 Ge germanium 72.630(8)	33 As arsenic 74.922	34 Se selenium 78.971(8)	35 Br bromine 79.904	36 Kr krypton 83.796(2)										
37 Rb rubidium 85.468	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.906	40 Zr zirconium 91.224(2)	41 Nb niobium 92.906	42 Mo molybdenum 95.94	43 Tc technetium 98.906(2)	44 Ru ruthenium 101.07(2)	45 Rh rhodium 102.91	46 Pd palladium 106.42	47 Ag silver 107.87	48 Cd cadmium 112.41	49 In indium 114.82	50 Sn tin 118.71	51 Sb antimony 121.76	52 Te tellurium 127.6(3)	53 I iodine 126.905	54 Xe xenon 131.29	55 Cs cesium 132.91	56 Ba barium 137.33	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.49(2)	73 Ta tantalum 180.95	74 W tungsten 183.84	75 Re rhenium 186.21	76 Os osmium 190.23(3)	77 Ir iridium 192.22	78 Pt platinum 195.08	79 Au gold 196.967	80 Hg mercury 200.59	81 Tl thallium 204.38 (204.38, 204.39)	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 208.98	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon
87 Fr francium	88 Ra radium	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium	113 Nh nihonium	114 Fl flerovium	115 Mc moscovium	116 Lv livermorium	117 Ts tennessine	118 Og oganesson																		
57 La lanthanum 138.91	58 Ce cerium 140.12	59 Pr praseodymium 140.91	60 Nd neodymium 144.24	61 Pm promethium 144.912(3)	62 Sm samarium 150.36(2)	63 Eu europium 151.96	64 Gd gadolinium 157.25(3)	65 Tb terbium 158.93	66 Dy dysprosium 162.50	67 Ho holmium 164.93	68 Er erbium 167.26	69 Tm thulium 168.93	70 Yb ytterbium 173.05	71 Lu lutetium 174.967																					
89 Ac actinium	90 Th thorium 232.04	91 Pa protactinium 231.04	92 U uranium 238.03	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium																					

Fonte: Adaptada de International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (2018).

A expressão “TRs” é utilizada de forma inadequada, pois estes elementos não são terras e nem mesmo são raros, embora rochas com elevadas concentrações desses elementos sejam incomuns. (FORMOSO *et al.*, 2016). O termo “terras” deve-se ao fato de que, ao longo dos séculos XVIII e XIX, tais elementos foram isolados, a partir de seus minerais, na forma de óxidos, já que a palavra “terra” era, na época, uma designação geral para óxidos metálicos (assim como em “terras alcalinas” ou “metais alcalino-terrosos”). Já o termo “raras” decorre do fato de que tais elementos foram inicialmente encontrados apenas em alguns minerais de regiões próximas a cidade de Ytterby, na Suécia, e sua separação era considerada complexa. Hoje se sabe que não são raros, e a abundância na litosfera é alta. (ABRAÃO, 1994; SOUZA FILHO; SERRA, 2014). Contudo, concentrações passíveis de mineração são menos comuns quando comparadas com os outros minérios. (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2022).

As pequenas diferenças de raios iônicos entre os ETRs explicam as causas para que, no estado natural, ocorram sempre misturados. Estes 15 elementos consecutivos da tabela periódica apresentam propriedades muito semelhantes. Em razão disso, a sua separação individual se torna difícil e, em alguns casos, onerosa. (LAPIDO-LOUREIRO, 2013).

Com exceção do escândio e do promécio, as TRs são geralmente divididas em dois grupos: leves (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) e pesadas (Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), embora alguns autores considerem três grupos, conforme Quadro 2. (SERRA, 2013).

Quadro 2 - Classificação dos ETRs

	Elemento	Símbolo	Número Atômico
LEVES	Lantânio	La	57
	Cério	Ce	58
	Praseodímio	Pr	59
	Neodímio	Nd	60
MÉDIAS	Samário	Sm	62
	Európio	Eu	63
	Gadolínio	Gd	64
PESADAS	Ítrio	Y	39
	Térbio	Tb	65
	Disprósio	Dy	66
	Hólmio	Ho	67
	Érbio	Er	68
	Túlio	Tm	69
	Itérbio	Yb	70
	Lutécio	Lu	71

Fonte: Adaptado de Serra (2013).

As TRs são consideradas matérias-primas críticas devido à baixa oferta ocasionada pela alta demanda do mercado, monopólio da produção, fatores políticos, baixas taxas de recuperação e falta de materiais substitutos. (EUROPEAN COMMISSION, 2020; UNIVERSITY OF BIRMINGHAM, 2021).

A produção mundial desses elementos está concentrada na China que, no ano de 2020 atingiu 86 % da produção mundial, mantendo o domínio da cadeia produtiva. (EUROPEAN COMMISSION, 2020). Contudo, o país não se limita a extração desses elementos, abrangendo também o beneficiamento e a aplicação em eletrônicos, por exemplo. Em relação ao fornecimento fora da China, o desenvolvimento de toda a cadeia de valor (da mineração ao processamento, separação e usos finais) é considerado o principal desafio. (GOODENOUGH; WALL; MERRIMAN, 2017).

Entre os anos de 2009 e 2012, a China apresentou um aumento da demanda interna de TRs e, conseqüentemente, isso resultou na diminuição em mais de 37 % das exportações desses materiais. Tal fato comprometeu os países importadores devido ao aumento no consumo e a baixa oferta, com conseqüente aumento no valor destas TRs. (ALONSO *et al.*, 2012; BINNEMANS *et al.*, 2013). Zhang, Kleit e Nieto (2017) relataram que a China vem impondo reduções nas cotas de produção e exportação com o objetivo de controlar danos ambientais, limitar as exportações de matérias-primas e promover a exportação de produtos de alto valor agregado. Ainda segundo os autores, acredita-se que a intenção da China no futuro é exportar somente produtos acabados de TRs com alto valor.

No Quadro 3 é apresentado um levantamento sobre a criticidade das TRs levando em consideração a restrição quanto ao fornecimento, o crescimento da demanda, o risco político e a sua criticidade de uma forma geral. Pode-se observar que Dy, Eu, Tb, Y, Pr e Nd são as TRs que apresentem maior criticidade dentro desses quesitos.

Quadro 3 - Avaliação da criticidade dos ETRs

ETRs	Restrições de fornecimento	Crescimento da demanda	Risco Político	Geral
Dy, Eu, Tb, Y	Alto	Alto	Alto	Alto
Pr, Nd	Médio	Alto	Alto	Alto
La, Ce, Sm, Gd	Baixo	Médio	Alto	Médio

Fonte: Adaptado de MOSS *et al.* (2013).

Com o domínio chinês sobre a mineração e o processamento de minérios de TRs virgens, empresas e governos que buscam mitigar os riscos de fornecimento, devem incentivar a reciclagem a medida em que os produtos que as contêm são descartados. (DU; GRAEDEL, 2011). Neste sentido, Moss *et al.* (2013) apontam três maneiras para diminuir o risco de suprimento de TRs: aumento da oferta primária, recuperação e substituição.

Para Walton *et al.* (2015), os caminhos para suprir a demanda são: a abertura de minas fora da China, o uso de tecnologias que não contenham TRs, a redução da aplicação e a recuperação, contudo, nenhuma dessas opções deve ser exclusiva.

2.2.1 Extração e beneficiamento de TRs

Embora os minerais sejam numerosos, cerca de 95 % de todos os recursos dos ETRs do mundo ocorrem em apenas três minerais: bastnasita, monazita e xenotima. (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005).

As TRs estão primariamente em quatro ambientes geológicos: carbonatitos, sistemas ígneos alcalinos, depósitos de argila por adsorção de íons e depósitos de placenta contendo depósito tipo “placer”. Ainda segundo o autor, carbonatitos e depósitos de placer são as principais fontes de produção de elementos leves de TRs já as argilas adsorvedoras de íons são a principal fonte de produção de elementos pesados de TRs. (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005).

A China detém as maiores reservas que TRs do mundo, seguida por Vietnam, Rússia e Brasil. (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2022). Segundo Serra (2011), a exploração no Brasil iniciou no ano de 1885 com a retirada da monazita das praias na Bahia. Até o ano de 1896, isso era feito de forma gratuita até que, décadas depois, iniciou-se a cobrança de menos de dez dólares por tonelada.

Os processos para extração incluem a decomposição de TRs minerais e a lixiviação simultânea ou subsequente dos ETRs dos minerais decompostos. O concentrado de beneficiamento de minério pode ser decomposto, por exemplo, por *roasting* ácido, craqueamento cáustico e cloração. Os elementos de TRs podem ser seletivamente extraídos e a natureza do processo de extração depende dos tipos de minerais no concentrado, do teor do concentrado e dos produtos visados. (ZHANG; ZHAO; SCHREINER, 2016).

A Figura 2 mostra o processo de obtenção de TRs a partir da monazita.

imposição de cotas para produção e exportação, e o aumento das taxas de exportação de TRs, por parte da China. Ilakoon *et al.* (2022) destaca o domínio atual da China sobre ETRs desde a mineração até produtos de valor agregado. Ainda segundo os autores, essa dependência reflete diretamente nos preços, controle de exportação, guerras comerciais, etc. Desta forma, é possível observar que o cenário relatado em 2011 tem se mantido nos últimos anos.

Acredita-se que as cotas chinesas implementadas impactaram o meio ambiente duplamente: por um lado, pela extração não controlada no território chinês; assim como pelo impedimento de aplicação desses elementos nas indústrias poupadoras de energia. (FERREIRA; ALMEIDA; BARCELOS, 2017).

Segundo a University of Birmingham (2021) Bayan Obo localizada na Mongólia é na verdade uma mina de ferro com produção de TRs como coproduto. Ainda segundo os autores, essa situação associada à mão de obra barata e às intervenções do governo fez que o custo de produção fosse baixo quando comparado à outras regiões do mundo. Outro fator de destaque por parte da China é a falta de preocupação com o meio ambiente e a segurança. (UNIVERSITY OF BIRMINGHAM, 2021).

Na Tabela 1 estão apresentadas a produção estimada em toneladas para o ano de 2020 e as reservas estimadas em milhões de toneladas para quinze países, dos quais, a China ocupa a primeira posição isolada. O que chama a atenção é o fato de que alguns países apresentaram uma produção baixa, porém com uma grande quantidade de reservas, como é o caso do Brasil, por exemplo. Porém, assim como outros países, o Brasil também depende de importações da China. (LIMA, 2012).

Souza Filho e Serra (2014) afirmam que o governo brasileiro tem ciência da necessidade da mineração e processamento de TRs, contudo, deve buscar a melhor forma de processá-las levando em consideração os danos ambientais e programas de recuperação e reciclagem. Os autores enfatizam ainda que é preciso ter cuidado para que as TRs não se tornem apenas mais uma commodity brasileira para exportação.

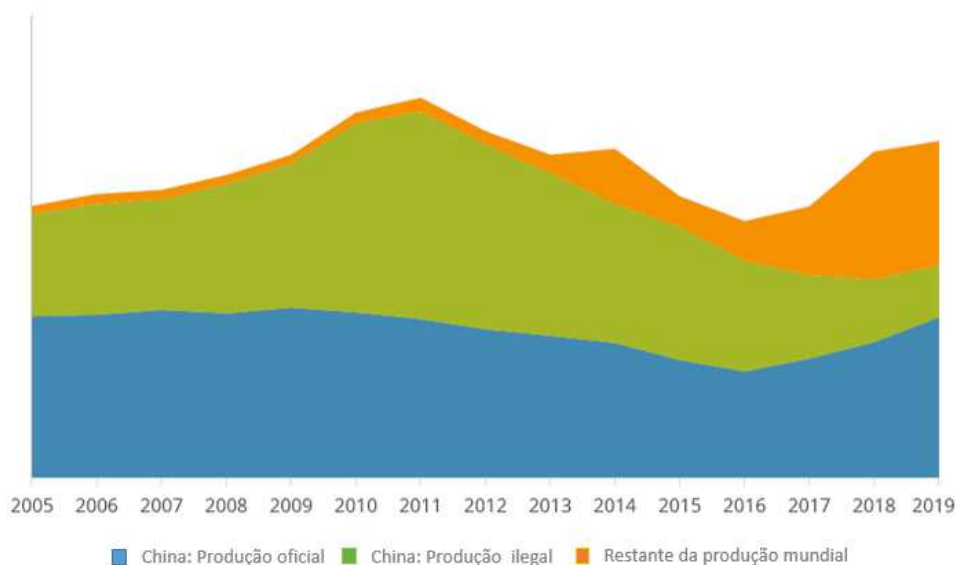
Tabela 1 - Produção de TRs e reservas mundiais

País	Produção Estimada (toneladas) 2021	Reservas Estimadas (milhões de toneladas)
China	168.000	44.000.000
Estados Unidos	43.000	1.800.000
Birmânia	26.000	Não Disponível
Austrália	22.000	4.000.000
Madagascar	3.200	Não disponível
Índia	2.900	6.900.000
Rússia	2.700	21.000.000
Tailândia	8.000	Não Disponível
Brasil	500	21.000.000
Vietnã	400	22.000.000
Burundi	100	Não Disponível
Canadá	-	830.000
Groenlândia	-	1.500.000
África do Sul	-	790.000
Tanzânia	-	890.000
Outros países	300	280.000
Total	243.300	115.820.000

Fonte: Adaptado de U.S. Geological Survey (2022).

O Gráfico 1 adaptado de Roskill (2019) mostra a produção mundial de TRs no decorrer de 15 anos. O autor destaca que em 2011 houve um pico na produção ilegal devido as restrições de abastecimento impostas pela China, associadas ao aumento no consumo e nos preços. Esse pico chegou a superar a produção oficial e trouxe um alerta em relação aos potenciais impactos ambientais, sociais e econômicos para o governo chinês, que conseguiu reduzir em mais da metade a produção ilegal em 2016.

Gráfico 1 - Produção mundial de TRs



Fonte: Adaptado de Roskill (2019).

Contudo, apesar da China apresentar cotas de produção oficial, há a produção ilegal de TRs para atender a alta demanda. (UNIVERSITY OF BIRMINGHAM, 2021).

2.2.3 Aplicações

Devido às suas propriedades físicas e químicas especiais, as TRs possuem uma vasta gama de aplicações. As indústrias de metalurgia, vidro, cerâmica, petróleo e química utilizam esses elementos na forma de metais e ligas de TRs, bem como óxidos e/ou sais de TRs. Já as áreas de alta tecnologia, como as indústrias de fósforo, ímãs permanentes, baterias, nuclear, materiais supercondutores e materiais magnetostritivos utilizam as TRs na forma de óxidos com elevado grau de pureza. (ZHANG; ZHAO; SCHREINER, 2016). No Quadro 4 estão representadas algumas aplicações das TRs.

Quadro 4 - TRs e suas aplicações

Elemento Terra Rara	Aplicação
Ce	Catálise (automóveis e refino de petróleo), cerâmicas, vidros, <i>mischmetal</i> , fósforos, pós para polimento
Dy	Cerâmicas, fósforos e aplicações nucleares
Er	Cerâmicas, coloração de vidros, fibras óticas, lasers e aplicações nucleares
Eu	Fósforos
Gd	Cerâmicas, vidros, detecção ótica e magnética, visualização de imagens em medicina
Ho	Cerâmicas, lasers e aplicações nucleares
La	Catálise automotiva
Lu	Cintiladores de cristal único
Nd	Catálise, filtros de infravermelho, lasers, ímãs permanentes, pigmentos
Sc	Ligas de alumínio para componentes aeroespaciais; adicionado ao mercúrio em lâmpadas a vapor
Y	Laser de ítrio-alumínio; supercondutores de alta temperatura; vanadato de ítrio como receptor do európio (pigmento vermelho em tubos de raios catódicos); filtro de micro-ondas de ítrio-ferro
Pr	Ímãs; lasers; iluminação de arco de carbono; colorantes em vidros e esmaltes; aditivo em lentes de óculos de soldagem
Pm	Baterias nucleares.
Sm	Ímãs; lasers; captura de nêutrons
Tb	Ímãs permanentes; pigmento verde em tubos de raios catódicos; lasers; lâmpadas fluorescentes
Tm	Máquinas portáteis de raios X
Yb	Lasers de infravermelho; agente químico redutor

Fonte: Adaptado de Ferreira e Nascimento (2013); Rocio *et al.* (2012).

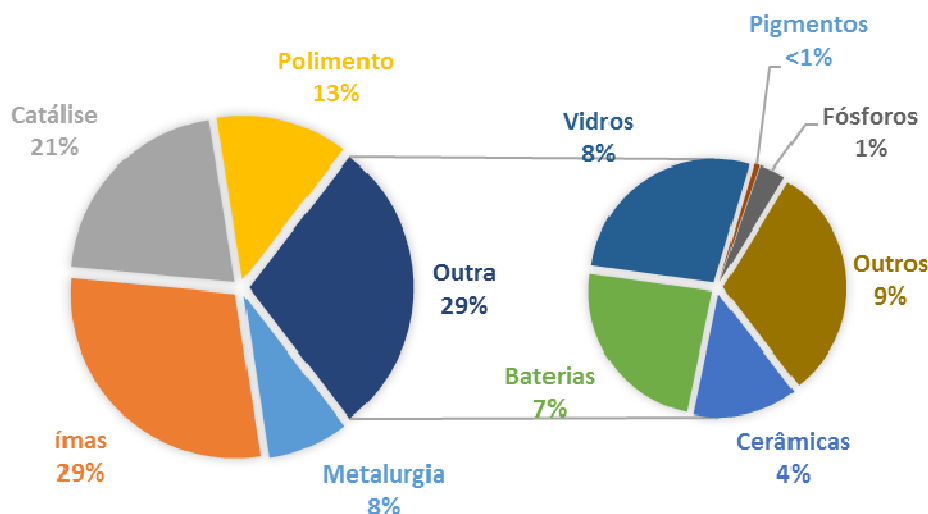
A utilização desses elementos é capaz de trazer benefícios em suas aplicações como: melhoria da eficácia dos catalisadores automotivos, aumento da eficiência das turbinas eólicas (pelo uso de ímãs de Nd), economia de 75 % de energia com lâmpadas fluorescentes (quando comparadas as lâmpadas incandescentes) e miniaturização das tecnologias digitais atuais. (LYNAS CORPORATION, 2019).

As propriedades físicas das TRs as colocam no topo dos mais raros e, em muitos casos, mais específicos elementos para aplicações de alta tecnologia. (LAPIDO-LOUREIRO, 2013). Em um telefone móvel *smart*, por exemplo, as TRs são usadas para polir a superfície da tela de vidro do telefone e, também são encontradas nos ímãs, que permitem que os alto-falantes do telefone forneçam som de alta qualidade. Cada telefone celular contém apenas alguns gramas de TRs, contudo, quando se multiplica pelo número de aparelhos fabricados no mundo, é possível verificar a forte demanda por esses materiais. (LYNAS CORPORATION, 2019). De acordo com Wang *et al.* (2017), os elementos de TRs estão em alta demanda para aplicação nas modernas tecnologias verdes e outras tecnologias avançadas. Jha *et al.* (2016) complementam este ponto de vista ao afirmar que se tratam de elementos essenciais para o desenvolvimento da indústria moderna.

Desde que foram descobertas, as TRs mudaram sua aplicação de *mischmetal*, utilizado em pedras de isqueiros, para elementos de alta pureza aplicados em tecnologia avançada, iluminação, geração de energia e na indústria bélica, por exemplo. (GOODENOUGH; WALL; MERRIMAN, 2017). Ainda segundo os autores, como as aplicações finais destes elementos sofreram modificações, conseqüentemente os ETRs utilizados também sofreram, aumentando assim a sua demanda. O desenvolvimento de ligas de ímãs permanentes aumentou o consumo de Nd e Dy por exemplo.

No Gráfico 2, estão representadas, de forma genérica, as aplicações percentuais de TRs. É possível observar que as maiores aplicações estão na produção de ímãs e em catálise.

Gráfico 2 - Demanda de TRs por aplicação em 2019



Fonte: Adaptado de Roskill (2019).

Em alguns casos a quantidade de TRs utilizada é muito pequena, porém, a presença desses elementos é essencial para a funcionalidade e a aplicação pretendida. (CGEE, 2013). Por isso, esses pequenos percentuais não devem ser desprezados.

2.3 Neodímio (Nd)

No ano de 1885 o químico austríaco Carl Auer von Welsbach iniciou seus estudos sobre o didímio, até então visto como um elemento químico. Porém, ele suspeitava que o didímio, na verdade, se tratava da mistura de dois elementos químicos, contudo, seus esforços para separá-los não tiveram êxito. Auer utilizou então a cristalização fracionada, em vez da precipitação fracionada, e assim conseguiu separar o didímio em seus componentes. No ano de 1886, ele conseguiu obter duas frações de nitrato de didímio e amônio, e concluiu que as frações pertenciam a elementos diferentes. Auer nomeou os elementos então descobertos, de praseodidímio e neodidímio, porém com o passar do tempo, a partícula “di” desapareceu e os elementos ficaram conhecidos como Pr e Nd. (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005).

O Nd é um metal macio e prateado, é utilizado de forma combinada com outros elementos, para a produção de ímãs permanentes de NdFeB. (LYNAS

CORPORATION, 2019). Na Tabela 2 estão representadas algumas das propriedades do Nd.

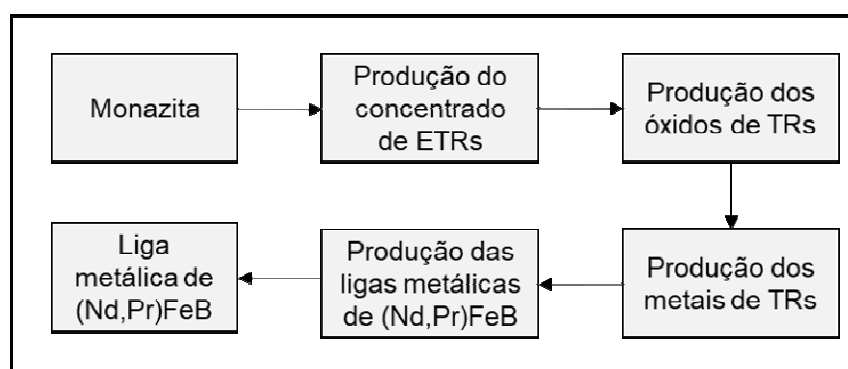
Tabela 2 - Propriedades do Nd

Propriedade	Característica
Número Atômico	60
Massa Atômica (g/mol)	144,24
Densidade (g/cm ³) à 24°C	7,008
Cor	Azul pálido
Ponto de Fusão °C	1021
Ponto de Ebulição °C	3068

Fonte: Adaptado de Gupta e Krishnamurthy (2005).

Como apresentado na seção 2.1.1, o Nd possui várias aplicações em diferentes áreas, podendo estar presente nas formas de óxido, carbonato, cloreto, hidróxido e na forma metálica. (ROCIO *et al.*, 2012). De acordo com Sprecher, Kleijn e Kramer (2014), a maior aplicação do Nd é voltada para a produção dos ímãs de NdFeB. A Figura 3 apresenta o processo simplificado da produção das ligas metálicas de (Nd,Pr)FeB.

Figura 3 - Diagrama das fases da produção das ligas metálicas de (Nd,Pr)FeB.



Fonte: Adaptado de Sampaio *et al.* (2019).

Dentro do diagrama apresentado na Figura 3, Sampaio *et al.* (2019) apontam a entrada de matérias-primas como HCl 37%, hidróxido de amônio 25%, ácido fluorídrico, grafite, cal, borato de ferro, argônio e ferro.

As propriedades dos ímãs produzidos com a liga formada podem ser alteradas através da adição de certos elementos químicos, como é o caso do nióbio e do zircônio, adicionados para melhorar as propriedades magnéticas. (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005).

2.3.1 ímãs de Nd

De acordo com Young e Freedman (2010), os fenômenos magnéticos foram observados há pelo menos 2500 anos, em fragmentos de minério de ferro imantados nas proximidades da antiga cidade de Magnésia, Oeste da Turquia. Esses fragmentos são hoje conhecidos como ímãs permanentes.

Os ímãs baseados em Nd foram introduzidos pela primeira vez em 1982, simultaneamente por Sumitomo Specialty Metals (Japão) e General Motors (EUA), porém, comercializado apenas em 1986. (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005).

Os ímãs de NdFeB formam a base para os motores de tração usados em muitos dos principais veículos elétricos a bateria e híbridos. Esses ímãs permitem o design de motores que oferecem torques extremamente altos, tornando-os compactos e leves, além de proporcionar alta eficiência energética. (WIDMER; MARTIN; KIMIABEIGI, 2015). Também são amplamente utilizados em uma variedade de aplicações tecnológicas, como em produtos eletroeletrônicos, dispositivos médicos e produtos bélicos. Com o aumento da demanda por energia, as aplicações dos ímãs de NdFeB em motores de veículos elétricos e em aerogeradores devem aumentar. (JIN; YIH; SUTHERLAND, 2018).

Na Tabela 3 estão representadas duas das propriedades típicas dos ímãs de SmCo (Samário-Cobalto) e NdFeB.

Tabela 3 - Propriedades de materiais magnéticos

Material	Produto de energia		Temperatura de Curie	
	kJ/m ³	MGOe ¹	°C	°F
SmCo₅	170	21	725	1340
Nd₂Fe₁₄B	255	32	310	590

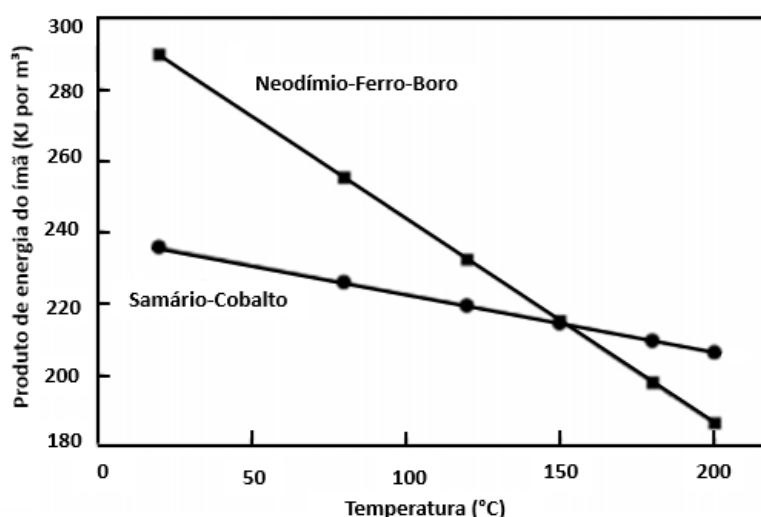
Fonte: Callister e Rethwisch (2012).

¹ Mega-Gauss Oersteds

Como pode ser observado na Tabela 3, os ímãs de Nd possuem energia magnética superior quando comparados aos ímãs de SmCo, desta forma, a sua utilização possibilita a produção de um produto com design leve e compacto aliado com alta potência. (JIN; YIH; SUTHERLAND, 2018). Contudo, sua principal limitação é a baixa temperatura de Curie (310°C), isso significa que nessa temperatura o ímã perde sua magnetização. Por isso, em casos onde a aplicação de temperaturas superiores a 310°C é necessária, o mercado se volta para os ímãs de SmCo, que apresentam temperatura de Curie (725°C) mais elevada quando comparados aos ímãs de NdFeB. (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005).

Corroborando com a Tabela 3, o Gráfico 3 mostra uma comparação entre a energia magnética dos ímãs de NdFeB e os ímãs de SmCo em função da temperatura a que são submetidos. Pode-se observar que os ímãs de NdFeB apresentam maior energia magnética, contudo, não possuem resistência à temperatura. Por outro lado, ocorre exatamente o contrário com os ímãs de SmCo, que resistem a temperaturas mais elevadas, porém sua força magnética é bem menor quando comparada com os ímãs de NdFeB. Esses dois fatores são essenciais na tomada de decisão em relação à escolha do tipo de ímã que será empregado em um determinado processo ou produto.

Gráfico 3 - Força dos ímãs NdFeB e ímãs SmCo em função da temperatura



Fonte: Lucas *et al.* (2015, tradução nossa).

É importante ressaltar que o Nd não é a única terra rara presente em ímãs. Dependendo da aplicação, pode haver a presença de outros elementos, como pode

ser observado no Quadro 5, que mostra ainda a funcionalidade habilitadora de cada tipo de ímã associado ao seu uso industrial.

Quadro 5 - Uso industrial e funcionalidade habilitadora de ímãs permanentes

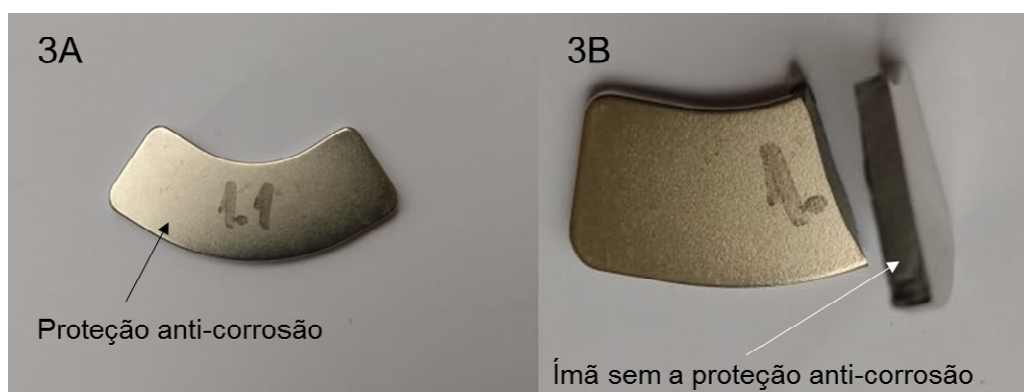
Uso industrial	Funcionalidade habilitadora	ETRs requeridos
Veículos elétricos, híbridos	Motores de tração elétrica, substituindo ou suplementando motores de combustão interna	Nd, Pr, Dy, Tb, Sm
Motores elétricos em veículos convencionais e avançados	Redução do consumo de combustível pela diminuição da massa do veículo	Nd, Pr, Dy, Tb, Sm
Geração de energia eólica e hidrelétrica	Geradores sem engrenagem para maior confiabilidade e desempenho	Nd, Pr, Dy, Tb, Sm
Ferramentas elétricas sem fio	Motores elétricos compactos, leves e potentes	Nd, Pr, Dy, Tb, Sm
Sistema integrado automático de partida	Sistema integrado automático de partida, reduzindo consumo de combustível	Nd, Pr, Dy, Tb, Sm
Unidades de discos rígidos para computadores	Motores elétricos compactos, leves e potentes	Nd, Pr, Dy, Tb, Sm
Dispositivos pessoais móveis sem fio	Aparelhos compactos, leves e potentes	Nd, Pr, Dy, Tb, Y, Eu, Sm
Equipamentos para diagnóstico por imagem	Geração de campo magnético	Nd, Pr, Dy, Tb, Sm

Fonte: CGEE (2013).

Aplicações específicas podem variar as proporções, contudo, para aplicações comuns como HDs, rádios, fones de ouvido e similares, a proporção de Dy em ímãs está entre 0 e 2 % em massa. Já em relação a motores de veículos elétricos híbridos, por exemplo, em que se pode atingir temperaturas mais elevadas, a proporção fica próxima a 10%. Alguns ímãs podem ainda ser dopados com Tb, que apresenta as mesmas propriedades do Dy, porém, devido ao seu elevado preço quando comprado ao Dy, é pouco usado. (CHAGNES *et al.*, 2016).

A baixa resistência a corrosão que os ímãs NdFeB apresentam, faz com que seja necessária a aplicação de uma camada protetora de níquel em torno das peças, como pode ser observado na peça da Fotografia 3A. Já a Fotografia 3B apresenta a mesma peça partida ao meio, com destaque para o ímã sem a proteção anticorrosão.

Fotografia 3 - Ímã de HD - (3A) ímã inteiro com destaque para proteção anticorrosão; (3B) ímã partido ao meio com destaque para a parte interna sem a proteção anticorrosão



Fonte: Registrada pela autora.

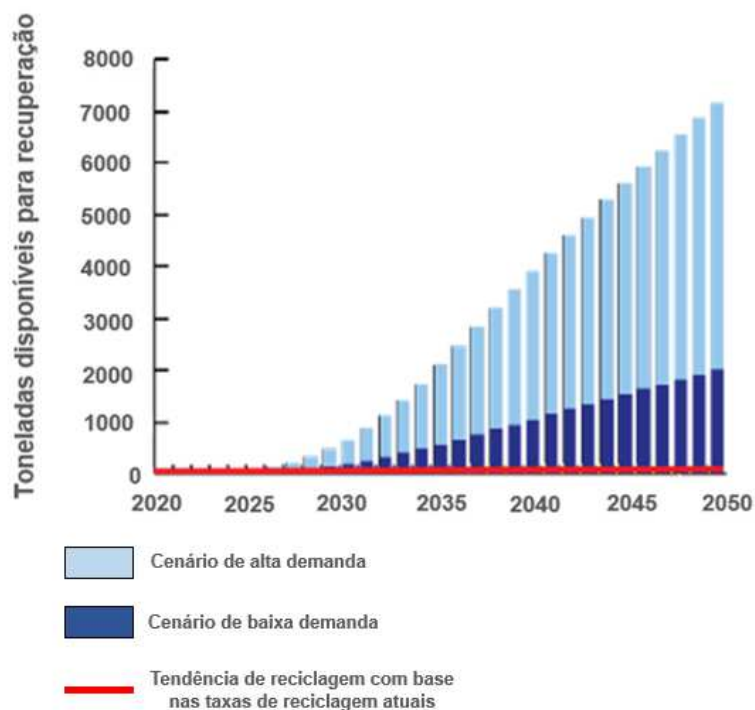
2.4 Recuperação de TRs

Filippas, Sempros e Sarafidis (2021), afirmam que após 2026 a demanda por Nd virgem deverá exceder a produção, já em relação ao Dy estimativa é que isso ocorra logo após 2021. Por isso, segundo os autores, a recuperação de produtos em fim de vida útil é essencial para sustentar o mercado. Koltun e Tharumarajah (2014) complementam ao afirmar que a recuperação é um caminho atraente devido ao aumento dos preços das TRs combinados com as restrições de exportação da China. Porém, os autores alertam que é preciso superar alguns desafios como a coleta, classificação, separação dos componentes e desenvolvimento de processos adequados.

Baseado na expectativa de produção de veículos elétricos, onde os ímãs de Nd são essenciais, Alves *et al.* (2020) mostram no Gráfico 4 a quantidade de Nd que estará disponível para recuperação nos próximos anos. Os autores trazem dois cenários possíveis: alta e baixa demanda. Entretanto, afirmam que mesmo na baixa

demanda, haverá um aumento na disponibilidade de ímãs provenientes de veículos elétricos próximo a 2030. A linha vermelha mostra a tendência de reciclagem com base nas taxas atuais, ou seja, fica nítido que é necessária a atuação para promover o aumento dessas taxas a fim de valorizar os resíduos gerados e diminuir os potenciais impactos ambientais negativos referentes a extração e ao beneficiamento.

Gráfico 4 - Toneladas de Nd potencialmente disponíveis para recuperação até 2050



Fonte: Alves *et al.* (2020).

Existem diversos estudos de processos que abordam a recuperação de TRs e alguns deles se basearam no processo de primário de extração para desenvolver o processo de recuperação, como é o caso de Jha *et al.* (2016).

Nesse processo primário, uma vez que os minerais desejados são separados do minério bruto, por um processo de separação física, como flotação de espuma, este mineral pode então ser submetido a um processo químico para extração de metal. Em geral, existem duas maneiras diferentes de se obter a liberação química de metais a partir do mineral: processo hidrometalúrgico e processo pirometalúrgico. (FUERSTENAU; HAN, 2003). Esses dois métodos são apresentados como alternativas para a recuperação de TRs.

No Quadro 6 estão apresentadas algumas das vantagens e desvantagens de ambos os métodos.

Quadro 6 - Vantagens e desvantagens dos processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos

Método	Vantagem	Desvantagem
Hidrometalúrgico	Geralmente aplicável a todos os tipos de composições magnéticas.	Muitas etapas do processo são necessárias antes de obter novos ímãs.
	Aplicável a ligas não oxidadas e oxidadas	Alto consumo de produtos químicos.
	Mesmos passos de processamento como aqueles para extração de TRs de minérios primários.	Geração de grandes quantidades de efluentes líquidos.
Pirometalúrgico	Geralmente aplicável a todos os tipos de composições magnéticas.	Grande consumo de energia devido as altas temperaturas
	Nenhuma geração de efluentes líquidos	A fundição direta e a extração de metal líquido não podem ser aplicadas a ímãs oxidados.
	Menor número de etapas de processamento do que os métodos hidrometalúrgicos.	O refino <i>Electroslag</i> e o método da escória de vidro geram grandes quantidades de resíduos sólidos.
	A fusão direta permite a obtenção de ligas-mestras.	
	Extração de metal líquido permite obter TRs em estado metálico.	

Fonte: Binnemans *et al.* (2013).

Métodos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos vêm sendo estudados por autores que buscam alternativas eficientes na recuperação de TRs. Tais métodos podem ser associados ou utilizados isoladamente dependendo do material que se busca obter ao final do experimento.

2.4.1 Pirometalurgia

As rotas pirometalúrgicas para a recuperação de TRs vêm sendo desenvolvidas como uma alternativa em substituição as rotas hidrometalúrgicas, uma vez que estas utilizam grande quantidade de reagentes químicos. (BINNEMANS *et al.*, 2013). Firdaus, Rhamdhani e Durandet (2016) afirmam que o processamento em altas temperaturas (em torno de 1000 °C) trata-se de uma

alternativa que ajuda a evitar o grande consumo de água bem como a geração de resíduos perigosos no processo de recuperação. Contudo, para München (2016), altas temperaturas também são sinônimo de grande consumo de energia. Li *et al.* (2010), destacam que os processos pirometalúrgicos são associados às emissões atmosféricas, o que exige rigoroso controle de filtração. Ilankoon *et al.* (2018), complementam ao afirmar que os métodos pirometalúrgicos apresentam desvantagem sobre os hidrometalúrgicos, sendo a necessidade de tratamento adicional das emissões gasosas, uma das principais.

Binnemans *et al.* (2013) apresentam quatro métodos pirometalúrgicos para a recuperação de TRs de ímãs: refinamento por electroslag, extração do metal líquido, fusão direta e extração por fase gasosa.

O processo de electroslag realiza a fusão da sucata e produz um material extremamente limpo uma vez que as impurezas presentes no material são transferidas para a escória. Contudo, este processo é mais adequado para materiais como resíduos de ímãs quebrados durante o processo de fabricação, uma vez que estes não tiveram nenhum tipo de contato com outros resíduos, o que pode ocorrer no caso da sucata. (BINNEMANS *et al.*, 2013; CAMPBELL, 2015).

A técnica de extração do metal líquido pode ser comparada a um processo de extração líquido-líquido. Basicamente este processo consiste na dissolução seletiva da liga de TRs em um líquido fundido de um metal de transição, o que promoverá a distribuição em duas fases imiscíveis separadas através da destilação à vácuo (BINNEMANS *et al.*, 2013).

A recriação de novas ligas através da fundição em forno, define a técnica da fusão direta. Contudo, se trata de um processo problemático devido a presença de oxigênio e carbono na sucata. O oxigênio resultará na formação de escória e na perda de grande quantidade de TRs já que estas apresentam forte afinidade pelas escórias de óxidos. (BINNEMANS *et al.*, 2013).

O processo de extração por fase gasosa foi desenvolvido para superar as técnicas hidrometalúrgicas que geram grande quantidade de efluentes líquidos. Nessa técnica os ETRs bem como os demais metais se transformam em cloretos voláteis, posteriormente separados por suas diferenças de volatilidade (BINNEMANS *et al.*, 2013).

2.4.2 Hidrometalurgia

A hidrometalurgia é uma técnica que utiliza soluções de ácidos fortes para recuperação de elementos de interesse através da lixiviação; promove a geração de efluentes líquidos, porém não gera emissões atmosféricas. (BINNEMANS *et al.*, 2013).

München (2016) apresenta quatro métodos hidrometalúrgicos para a recuperação de Nd: lixiviação, precipitação seletiva, extração por solventes e líquidos iônicos.

A lixiviação é amplamente utilizada como uma técnica que faz o uso de produtos químicos como ácidos fortes (HCl, HNO₃ e H₂SO₄) para converter metais em sais solúveis em um meio aquoso. (GERGORIĆ, 2018; LEE *et al.*, 2013). Algumas pesquisas têm abordado a utilização de ácidos orgânicos como por exemplo, ácido maleico, ácido cítrico e ácido acético. (BEHERA; PARHI, 2016; REISDÖRFER *et al.*, 2019). Após o processo de lixiviação, os metais de interesse dissolvidos no agente lixiviante podem ser precipitados e posteriormente removidos por uma etapa de filtração ou centrifugação. (DALLAGO *et al.*, 2008; HOOGERSTRAETE *et al.*, 2014).

A extração por solvente, também conhecida como extração líquido-líquido, se trata de um processo onde os metais de interesse são parcialmente ou totalmente transferidos de uma solução aquosa original para uma solução orgânica e após removidos para uma solução aquosa para recuperação. (ZHANG; ZHAO; SCHREINER, 2016).

Na técnica de líquidos iônicos são utilizados solventes que consistem inteiramente em íons. Eles têm propriedades únicas, como pressão de vapor muito baixa e condutividade elétrica intrínseca e podem substituir a fase orgânica nos processos de extração de líquidos, resultando em sistemas mais seguros devido à sua não volatilidade. (BINNEMANS *et al.*, 2013).

2.4.3 Processos aplicados

Ferreira e Nascimento (2013), relatou a tendência de aumento da demanda global de TRs e com isso a preocupação em relação ao seu abastecimento. Tal fato

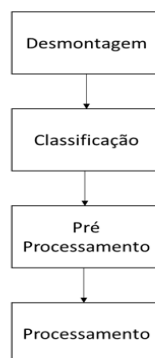
se confirmou a as projeções indicam que o aumento deve continuar nos próximos anos. (STATISTA, 2022).

Para Kumari *et al.* (2018) as tecnologias de energias limpas do futuro exigirão grande quantidade de TRs com elevada pureza para a produção de ímãs de alta performance. Ainda segundo os autores, confiar apenas na disponibilidade de TRs de fontes primárias, ou seja, de minas, não é uma atitude sustentável. E por isso, a recuperação de TRs de fontes secundárias, como sucatas, por exemplo, merece atenção.

O desenvolvimento de métodos ambientalmente adequados e com viabilidade econômica para recuperação e separação a partir de recursos secundários, é a melhor alternativa para suprimir a demanda de TRs e evitar problemas no futuro. (SWAIN; MISHRA, 2019).

Para Binnemans *et al.* (2013) a recuperação de TRs tem o potencial para reduzir uma parte da extração primária no futuro. Ainda de acordo com os autores, para que a recuperação seja eficiente, é necessário o desenvolvimento de fluxogramas ecologicamente corretos, totalmente integrados e logisticamente sólidos, abrangendo, de forma geral, as etapas apresentadas na Figura 4.

Figura 4 - Etapas para a recuperação de TRs



Fonte: Adaptado de Binnemans *et al.* (2013).

A recuperação de metais presentes em resíduos sólidos vem se tornando uma necessidade para uma economia eficiente em recursos. Considerando que rotas de recuperação eficientes já foram desenvolvidas para os metais básicos (Fe, Cu, Al, Zn, entre outros) e para os metais preciosos (Au, Ag, metais do grupo da platina), as taxas de recuperação de fim-de-vida das TRs ainda estavam abaixo de 1 % em 2011. (BINNEMANS *et al.*, 2013). Pandey, Abhilash e Neshram (2020)

afirmam que a recuperação de TRs tem grande potencial de reduzir a demanda global por materiais virgens, entretanto, apenas cerca de 1% está sendo recuperado. Pode-se observar que em nove anos não houve aumento na recuperação desses materiais apesar da necessidade e do seu potencial.

A projeção feita por Schulze *et al.* (2017), mostram que para os anos de 2020, 2025 e 2030, fontes secundárias de TRs, como resíduos de ímãs e sucata industrial, teriam potencial para atender a demanda produtiva de ímãs de NdFeB. Ainda segundo os autores, seriam entre 18-22% de TRs leves (Nd, Pr) e entre 20-23% de TRs pesadas (Dy, Tb); o que sugere um potencial significativo do ponto de vista de conservação de recursos e potencial impacto ambiental.

München (2016) afirma que para a sua recuperação, os ímãs necessitam da combinação de processos físicos e químicos. Existem diversos estudos na área de recuperação de TRs que apresentam diferentes metodologias para a sua recuperação, principalmente Nd, com diferentes eficiências, como pode ser observado na Tabela 4.

Tabela 4 - Metodologias de recuperação de Nd aplicadas em diversas pesquisas

Autor	Processo	Lixiviante	Eficiência (%)	Produto Obtido
KUMARI <i>et al.</i> (2018)	Pirometalúrgico e Hidrometalúrgico	HCl 0,5 M	99,0	Óxido de TRs
MÜNCHEN (2016)	Hidrometalúrgico	H ₂ SO ₄ 2 M	94,6	NaNd(SO ₄) ₂ .H ₂ O
BIAN <i>et al.</i> (2015)	Pirometalúrgico	Não utilizado	95,0	Óxido de TRs
LEE <i>et al.</i> (2013)	Hidrometalúrgico	HCl 3 N H ₂ SO ₄ 3 N	100,0	NdO [OH] Nd (OH) ₃
BEHERA; PARHI (2016)	Hidrometalúrgico	CH ₃ COOH 0,4 M	99,9	TRs em solução
REISDÖRFER (2019)	Hidrometalúrgico	C ₆ H ₈ O ₇ 1.0M C ₄ H ₆ O ₅ 1.0M	100 72,8	TRs em solução

Fonte: Elaborada pela autora.

Kumari *et al.* (2018) estudaram a possibilidade de recuperação do Nd pós consumo de turbinas eólicas através da combinação de métodos pirometalúrgicos e

hidrometalúrgicos. Esse material foi desmagnetizado a 310 °C durante uma hora para que fosse então possível realizar a cominuição. Após, foi realizada a etapa de *roasting* a 850 °C por seis horas. O produto resultante foi submetido a lixiviação seletiva nas condições apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Condições de trabalho

Solvente	Densidade de polpa	Temperatura	Velocidade de agitação	Tempo
HCl 0,5M	100 g/L	95 °C	500 Rotações por minuto (RPM)	5h

Fonte: Adaptado de Kumari *et. al.*, (2018).

Após a lixiviação, foi realizada a separação sólido-líquido onde foi retido Fe₂O₃ como resíduo de lixiviação. Já o lixiviado, contendo Nd, Pr e Dy foi precipitado com C₂H₂O₄. Novamente foi realizada uma separação, onde, no filtro, foram retidos B, Al, Co e Fe que voltaram a etapa de adição de HCl. No filtrado foi obtido o oxalato de TRs que seguiu para o processo de *roasting* a 800 °C durante duas horas formando assim, uma mistura de óxidos de TRs (Nd, Pr, Dy). (KUMARI *et al.*, 2018).

München (2016) utilizou resíduos de imãs de HDs de computadores como matéria-prima para recuperação de Nd. A desmagnetização foi feita a 320 °C durante pouco mais de quatro horas para posterior cominuição em moinho de facas. Após, foi realizada a separação granulométrica em três frações diferentes, como apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Frações obtidas após a cominuição

Fração 1	$x > 0,5 \text{ mm}$
Fração 2	$0,5 \text{ mm} > x > 0,25 \text{ mm}$
Fração 3	$x < 0,25 \text{ mm}$

Fonte: München (2016).

A lixiviação foi realizada nas três frações obtidas com H₂SO₄ concentração 2 M e a variação de três parâmetros: razão sólido/líquido, temperatura e tempo, em dois níveis. O melhor resultado obtido pelo autor foi na fração 3 a 70°C durante 30

minutos na razão sólido/líquido 1:20. O lixiviado foi então precipitado seletivamente com NaOH 5 M formando o duplo sal $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Bian *et al.* (2015) utilizaram ímãs desmagnetizados para a realização da cominuição obtendo assim um peneirado de tamanho menor que 150 μm (0,15 mm). Esse pó foi aquecido em mufla a 1000 °C durante duas horas, obtendo-se assim uma mistura de óxidos de TRs, Fe_2O_3 , Al_2O_3 e B_2O_3 . Na etapa seguinte foi realizada a redução, em que partículas oxidadas de NdFeB foram adicionadas em um cadinho de grafite. Carbono, na forma de pó, foi adicionado ao fundo do cadinho para protegê-lo do grafite e acelerar a taxa do processo de redução realizada em forno elétrico com elementos de aquecimento. Foram utilizadas três temperaturas: 1400, 1500 e 1550 °C, sob atmosfera de ar por uma, três, cinco e sete horas. Em seguida, os óxidos foram tratados no processo de redução onde foi obtida a escória contendo óxidos de TRs e Fe na fase metálica. Através da separação de escória e metal, os óxidos contendo TRs foram finalmente obtidos.

Lee *et al.* (2013) realizaram a desmagnetização das amostras de ímãs a 450 °C durante 15 minutos. Após, as amostras foram cominuídas em moinho de bolas, sendo que a separação granulométrica selecionou partículas menores que 50 mesh (< 0,297 mm). Então, 1 g de resíduo de ímã foi lixiviado por 15 min com 50 ml HCl 3 N em oscilador ultrassônico a 27 °C, logo após foi realizada a precipitação através do ajuste do pH com hidróxido de sódio. Os autores evidenciaram que na faixa de pH entre 11 e 12 precipitam 100 % de Fe e B, respectivamente, já em relação ao Nd, 95 % é precipitado em pH 1, que foi analisado via SEM-EDS.

Behera e Parhi (2016) testaram o efeito da mudança de cinco parâmetros na recuperação de Nd pós consumo: velocidade de agitação, força do ácido, temperatura, densidade de polpa e faixa de tamanho de partícula. Cada um desses parâmetros foi modificado de uma vez, assim os autores definiram as melhores especificações para cada um dos parâmetros. Desta forma, os ímãs foram cominuídos com tamanho de partículas entre 106 μm (0,106 mm) e 150 μm (0,15 mm). Com o auxílio de um balão de fundo chato e uma manta de aquecimento, foi promovido o aquecimento de 100 mL de ácido acético 0,4 M a 80 °C. Após atingida essa temperatura, foi adicionada a amostra mantendo a densidade de polpa de 1 % e rotação 800 RPM durante quatro horas. Assim, os autores conseguiram recuperar mais de 99 % de Nd em solução aquosa.

2.5 Avaliação ambiental

A Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) é uma ferramenta frequentemente utilizada para avaliar as cargas ambientais de produtos ou processos. (KARAL *et al.*, 2021). Normalizada no Brasil pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) através das normas NBR ISO 14040: 2009a e 14044:2009b. Sua estrutura é dividida em quatro etapas: definição de objetivo e escopo, análise de inventário de ciclo de vida, avaliação de potencial impacto de ciclo de vida e interpretação. (ABNT, 2009a).

Hauschild e Huijbregts (2015) afirmam que essa metodologia pode auxiliar na comparação de produtos funcionalmente equivalentes e definir qual é menos prejudicial ao meio ambiente ou em qual etapa do seu ciclo de vida são gerados os maiores impactos potenciais. Para Karal *et al.* (2021) a ACV é uma ferramenta importante para avaliar as cargas ambientais de produtos ou processos.

O primeiro passo para a utilização da ferramenta é a definição da aplicação pretendida e o público que se deseja atingir com os resultados. Também devem ser delimitadas as fronteiras do sistema: “berço ao túmulo”, “berço ao portão”, “portão ao túmulo”, etc. e a unidade funcional. (ABNT, 2009b; SCHRIJVERS, 2019).

Apesar da necessidade da definição do objetivo e escopo como primeira etapa, Rodriguez-Garcia e Weil (2017) destacam que esses podem sofrer alterações à medida em que o levantamento de informações avança.

2.5.1 Inventário do ciclo de vida (ICV)

O ICV é a etapa onde são documentados e quantificados todos os fluxos elementares. (BJØRN *et al.*, 2018). O inventário envolve a coleta de dados e procedimentos de cálculo para quantificar as entradas e saídas dos processos estudados. (ISO 14040, 2009a). Este consiste em um balanço de massa e energia, onde os dados coletados (aspectos ambientais), são transformados em potenciais impactos para posterior quantificação. (SCHRIJVERS *et al.*, 2019; WILLERS; RODRIGUES; SILVA, 2013).

O objetivo do ICV é identificar e avaliar todas as cargas ou fluxos ambientais gerados por um produto ou atividade durante seu ciclo de vida. Tais cargas são referentes aos fluxos emitidos ou removidos do ambiente que causam efeitos

nocivos potenciais ou reais. Dentro dessa definição, encontram-se o consumo de matérias-primas, emissões atmosféricas, efluentes, resíduos sólidos, etc. (SCHRIJVERS *et al.*, 2019). Para Silva (2016), a construção do ICV é a fase mais importante, uma vez que são analisadas todas as atividades envolvidas no ciclo de vida e todos os dados relativos aos potenciais impactos ambientais.

No caso de um produto, por exemplo, o inventário pode começar no processo de extração de matérias-primas, passar pela produção e consumo, terminando no seu descarte. Contudo, operações como transporte, reciclagem e manutenção também podem ser consideradas no inventário. (SONNEMANN, CASTELLS, SCHUHMACHER; 2019). Por isso, é importante que se tenha a delimitação da pesquisa bem definida, já que a ferramenta permite uma grande abrangência.

2.5.2 Avaliação do impacto do ciclo de vida (AICV)

A partir dos fluxos elementares identificados no ICV, a próxima etapa é verificar a significância dos potenciais impactos, realizada através da AICV. Nessa etapa é avaliada a magnitude da contribuição de cada um desses fluxos, como por exemplo emissões e uso de recursos. (ISO 14040, 2009b; ROSENBAUM, 2017). Para isso, a AICV utiliza categorias de impactos e indicadores de categoria em conjunto com os resultados da análise de inventário. (ROSENBAUM, 2017). Essas categorias de impacto podem ser divididas em intermediárias (*midpoints*) e finais (*endpoints*). (HEIJUNGS *et al.*, 2013). Navarro e Zhao (2014) afirmam que as avaliações *endpoint* apresentam modelagem complexa e com maior incerteza quando comparada a *midpoint*. Os autores trazem como exemplo a avaliação dos impactos do aquecimento global onde o *midpoint* mede os impactos dos diferentes gases causadores dos efeitos estufa e apresenta os resultados em Kg de CO₂ equivalente. Já a avaliação *endpoint* quantifica os danos causados por esses gases em relação ao alastramento, extinção de espécies e saúde humana que, segundo os autores, é mais difícil de ser quantificado, trazendo incerteza nos resultados.

Os impactos ambientais são classificados em categorias de impacto de acordo com a metodologia aplicada. Segundo Turk *et al.* (2020) os métodos de avaliação de impacto mais relevantes são ILCD/PEF, CML 2001 e ReCiPe 2016. Porém, a definição da metodologia deve estar alinhada às categorias de impactos, uma vez que existem *softwares* com limitações.

2.5.3 Potenciais impactos ambientais

A norma ABNT NBR ISO 14001: 2015 define impacto ambiental como a “modificação no meio ambiente, tanto adversa quanto benéfica, total ou parcialmente resultante dos aspectos ambientais de uma organização”. (ABNT, 2015).

Baumann, Boons e Bragd (2002) afirmam que os impactos ambientais estão presentes em todos os pontos da cadeia produtiva, desde a extração de matérias-primas, produção e uso, até o gerenciamento e descarte de resíduos. Ainda segundo os autores, tais impactos são resultados das decisões tomadas em vários estágios do ciclo de vida dos produtos. Moltesen *et al.* (2018), complementam ao afirmar que os impactos ambientais dependem da natureza do processo.

Os impactos podem ser divididos em diferentes categorias, que, segundo Sonnemann, Castells e Schuhmacher (2019), são definidas como uma classe que representa questões ambientais de interesse, nas quais os resultados do inventário do ciclo de vida podem ser atribuídos.

A fase de avaliação do impacto no ciclo de vida, visa tornar os resultados da análise de inventário mais compreensíveis e gerenciáveis. (SCHRIJVERS *et al.*, 2019). Os impactos das categorias têm consequências diferentes a nível local e global. O uso da terra, por exemplo, constitui um impacto local, já as mudanças climáticas atingem o âmbito global. (UNEP, 2003).

2.5.4 Impactos ambientais potenciais do processamento de TRs e a ACV

Segundo Jha *et al.* (2016) o processamento de TRs afeta o meio ambiente direta e/ou indiretamente, uma vez que sua mineração pode liberar substâncias tóxicas de radionuclídeos, ácidos, fluoretos, etc. Para Massari e Ruberti (2013), um dos grandes problemas das TRs é a sua associação a elementos radioativos como Th e U, o que exige medidas onerosas a fim de assegurar a segurança dos trabalhadores e do meio ambiente. Ainda em relação aos elementos radioativos, Xu e Peng (2009) afirmam que no minério bruto bem como no concentrado de TRs (como monazita, bastnasita e minério de TRs mistas), utilizados no beneficiamento de TRs, há a presença de Th, U e Ra. Esses elementos radioativos se transformam em escória radioativa e dificultam o tratamento.

A mina de TRs Mountain Pass na Califórnia teve problemas ambientais que resultaram no seu fechamento na década de 1990. Este fato envolveu um vazamento em um sistema de tubulações utilizado para transportar resíduos para um sistema de evaporação. Além disso, uma investigação constatou que, 60 vazamentos, nem todos relatados, tinham ocorrido entre os anos de 1984 e 1998, quando o condutor tubular foi desativado. Nestes casos, mais de dois milhões de litros de águas residuais atingiram o solo. (ALI, 2014). De maneira geral, os processos de extração, purificação e separação de TRs em compostos de elevada pureza, exigem tecnologia especializada e podem provocar sérios danos ambientais. (SERRA, 2011).

De acordo com Ferreira e Nascimento (2013), a recuperação dos ETRs tem o potencial de compensar uma parcela da extração, além de minimizar problemas ambientais presentes na mineração e no processamento. Jha *et al.* (2016) vão ao encontro dessa ideia ao afirmar que a recuperação de recursos secundários é uma ótima oportunidade para proteger essas TRs e o meio ambiente. Os autores afirmam ainda que quando comparada ao processamento primário, a recuperação de ETRs proporciona benefícios notáveis no que diz respeito as emissões atmosféricas, proteção de águas subterrâneas, acidificação, eutrofização e mudanças climáticas, além de não envolver impurezas radioativas.

Para Liu *et al.* (2019) a recuperação de TRs a partir de ímãs NdFeB descartados não só pode proteger o meio ambiente, mas também promover o desenvolvimento sustentável. Porém, apesar de ser vista como alternativa valiosa, se não for gerenciada de forma adequada, a recuperação de recursos secundários também pode resultar em potenciais impactos ambientais negativos. (JHA *et al.*, 2016). Neste contexto abrem-se as oportunidades para a ACV, que se mostrou uma ferramenta cada vez mais difundida nas pesquisas sobre a recuperação de ETRs na busca por alternativas sustentáveis. (KARAL *et al.*, 2021).

Li *et al.* (2019) realizaram um estudo de ACV comparativo da recuperação de TRs e metais preciosos através de três processos: eletroquímico, pirometalúrgico e hidrometalúrgico. Como resultado, os autores identificaram que o processo eletroquímico apresentou os menores impactos ambientais negativos nas categorias avaliadas. Em relação somente as TRs, foi relatado que seu processo de

recuperação é mais interessante ambientalmente do que a extração dos elementos *in situ*.

Karal *et al.* (2021) estudaram o impacto ambiental da recuperação hidrometalúrgica de Nd e compararam com os impactos da produção de ímãs NdFeB a partir do minério virgem. Os autores utilizaram dados reais obtidos a partir de ensaios em escala laboratorial e os resultados mostraram a vantagem ambiental da recuperação sobre a produção do material virgem. Contudo, alertam para o alto consumo de ácido e o tratamento de efluentes. Ippolito *et al.* (2022) também comprovaram em seu estudo de ACV a vantagem da produção secundária de óxidos de TRs, em comparação com o fornecimento atual de minério. Becci *et al.* (2019) evidenciaram através da a ACV a reciclagem como um processo com menor impacto ambiental quando comparado à extração.

Os processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos são os mais abordados nos estudos de recuperação de ETRs. Segundo Jha *et al.* (2016), as rotas pirometalúrgicas necessitam de tecnologias adequadas para os tratamentos de gases com o objetivo de controlar as emissões de dioxinas e demais gases formados durante o processo. Já quando se fala em tratamento hidrometalúrgico, são necessárias ações para o tratamento dos efluentes líquidos e resíduos sólidos gerados, a fim de garantir operações ambientalmente corretas, sem emissão de substâncias perigosas.

A substituição parcial da mineração primária por meio de técnicas de reciclagem ambientalmente corretas de REEE, deve contribuir para a redução da pegada ecológica global de TRs consumidas no mundo. (BINNEMANS *et al.*, 2013). Ippolito *et al.* (2022) confirmaram a redução de 20% da pegada ecológica através da produção secundária de óxidos de TRs em comparação com o fornecimento atual de minérios.

Schreiber, Marx e Zapp (2021) afirmam que um estudo de AVC pode auxiliar na compreensão dos impactos ambientais associados ao processamento de ETRs. A ferramenta permite quantificar e comparar os impactos associados a diferentes processos de recuperação, além de apontar os *hotspots* envolvidos. (JIN *et al.*, 2020; KARAL *et al.*, 2021).

2.6 Avaliação econômica

A recuperação de materiais críticos a partir de resíduos é uma fonte alternativa para suprir a demanda. Porém, barreiras econômicas podem inviabilizar o processo. (UNIVERSITY OF BIRMINGHAM, 2021; QIU; SUH, 2019). Em alguns casos os custos associados à recuperação podem exceder o valor dos materiais extraídos tornando o processo inviável e por isso estudos de viabilidade são necessários. (UNIVERSITY OF BIRMINGHAM, 2021).

Soldera e Kuhn (2018) citam alguns indicadores de viabilidade econômica que podem ser calculados a partir de uma quantidade relativamente pequenas de dados: Ponto de Equilíbrio Financeiro e Produtivo, Fluxo de Caixa, Valor Presente Líquido, Taxa Interna de Retorno e PayBack. Mello, Cunha e Silva (2017) apontam ainda a margem de contribuição como um dos indicadores econômicos de fácil e rápida aplicação. Quando os custos são descontados da receita tem-se a margem de contribuição e é possível identificar se há de lucro. (CUCCHIELLA *et al.*, 2015; SOLDERA; KUHN, 2018). Amato *et al.* (2019) afirmam que a avaliação dos lucros é comumente utilizada para avaliar rentabilidade de um investimento.

Os estudos de avaliação da viabilidade econômica dos processos de recuperação de TRs consideram diferentes escopos. Alguns autores são mais abrangentes e abordam itens como vida útil do projeto, inflação, mão de obra, depreciação, destinação de resíduos e efluentes, etc. (AMATO *et al.*, 2019; INNOCENZI; MICHELIS; VEGLIÓ, 2017; SHUKLA; AGRAWAL; DHAWAN, 2021). Porém a disponibilidade de dados pode limitar a avaliação. (QIU; SUH, 2019).

Innocenzi *et al.* (2016) avaliaram a recuperação de TRs de resíduos de lâmpadas através de dois processos hidrometalúrgicos. A análise foi estimada considerando a capacidade real de uma planta móvel. Os autores levaram em consideração custos com mão de obra, descarte e tratamento de resíduos, equipamentos, infraestrutura, dentre outros. A avaliação foi feita associando o lucro ao preço em uma projeção de um ano. Em um dos processos obtiveram receita maior que o custo, caracterizando o processo como viável, já o outro se apresentou como economicamente inviável.

Qiu e Suh (2019) estudaram os efeitos que as operações de recuperação e os preços de mercado das TRs tem sobre a viabilidade econômica de recuperação

desses elementos. Os autores evidenciaram que o aumento da capacidade da usina de recuperação é capaz de reduzir os custos de recuperação, contudo, os preços de mercado dos ERTs podem inviabilizar a operação.

Karal *et al.* (2021) avaliaram a recuperação de Nd de ímas de HDs e compararam os custos envolvidos no processo, com os custos do metal virgem. Os autores estimaram os custos com o auxílio do *software* OpenLCA, considerando o valor agregado total, além da base de dados Ecoinvent 3.3. Para comparar os custos associados à rota de recuperação de Nd e a rota de minério mineral, foi considerado que o valor agregado total funciona como um indicador de custo de produção simplificado. Por fim os autores apresentam uma tabela comparativa com os custos totais de cada rota de recuperação por quilograma de ímã.

Shukla, Agrawal e Dhawan (2021) avaliaram a recuperação de TRs de resíduos de lâmpadas através de um processo de microondas. A partir da análise primária dos custos totais associados ao processo, os autores estimaram o custo operacional e definiram a viabilidade econômica comparada a outros processos estudados por outros autores.

Para Cucchiella *et al.* (2016) a avaliação da viabilidade econômica tem papel importante, principalmente quando se trata de recuperação. Ippolito *et al.* (2022) alertam que, no caso do ETRs, a rentabilidade do processo de recuperação pode ser afetada pela oscilação dos preços de mercado.

3 METODOLOGIA

Neste capítulo são abordados os materiais, a metodologia e os equipamentos empregados na recuperação de Nd.

3.1 Amostras de ímãs

Este estudo aborda a recuperação de Nd de ímãs de HDs em escala laboratorial e está dividido em duas partes: moagem e caracterização dos ímãs, e processo de recuperação do Nd. A primeira parte foi desenvolvida pela então mestranda do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Unisinos Wong Wei Wei e a segunda parte é abordada nesta pesquisa.

Os ímãs utilizados são provenientes de HDs de computadores que foram recolhidos e fornecidos pela Cooperativa Paulo Freire, localizada na cidade de Porto Alegre. Através do recebimento, triagem e reciclagem de resíduos eletrônicos, a cooperativa disponibiliza trabalho e renda para pessoas em situação de vulnerabilidade social. Desta forma, nota-se a grande importância que ela possui dentro da sociedade, tanto por evitar que materiais recicláveis acabem se perdendo em aterros, quanto por proporcionar trabalho e renda à população carente.

Os HDs recebidos foram desmontados de forma manual através da utilização de ferramentas como chave de fenda, alicate e chave Philips. Após a desmontagem, os componentes foram segregados de acordo com a sua natureza (plásticos, metais, ímãs, etc). Apenas os ímãs eram de interesse da pesquisa, por isso, os demais materiais foram devolvidos, de forma segregada, à cooperativa.

A etapa seguinte consistiu na desmagnetização das amostras, isso foi necessário para impedir que estas ficassem aderidas nas paredes do moinho e entre elas mesmas no momento da moagem. De acordo com os resultados apresentados, a melhor condição de desmagnetização foi no tempo de 45 minutos a 350°C de temperatura. (WEI, 2022).

A granulometria ideal foi obtida através de duas etapas de moagem, também indicada por Wei (2022). Na primeira etapa os ímãs desmagnetizados foram cominuídos no moinho de facas do Laboratório de Materiais de Construção da UNISINOS. Por se tratar de um moinho robusto, a massa de ímãs foi passada três vezes com o objetivo de reduzir ao máximo a granulometria. Após, a amostra seguiu

para a segunda etapa, onde foi feito o uso do moinho excêntrico para atingir a granulometria $<0,25$ mm. Em cada jarro do moinho excêntrico foi adicionada uma porção de 100 ± 5 g da amostra e 176g de corpos moedores (esferas de alumina) com diâmetro de 2 centímetros. O moinho foi ligado e processo de moagem mantido durante 45 minutos. O produto resultante da moagem foi peneirado por meio de um agitador de peneiras. Apenas as frações com granulometria $<0,25$ mm foram utilizadas neste estudo, as demais foram moídas novamente no moinho excêntrico até atingir a granulometria desejada. Tanto a moagem no moinho excêntrico quanto o peneiramento foram também realizados no Laboratório de Materiais de Construção da UNISINOS.

3.2 Etapa 1

A primeira etapa consistiu na caracterização e preparação das amostras para os ensaios de lixiviação. Os ensaios aqui descritos foram também aplicados durante os processos, de modo a caracterizar os produtos que foram sendo obtidos em cada etapa.

3.2.1 ICP OES

A técnica de ICP OES permite a determinação simultânea de vários elementos em concentrações muito baixas, em amostras líquidas ou em solução (VOGEL, 2002). Desta forma foi possível realizar a caracterização química elementar quantitativa tanto do ímã moído quanto das soluções (após o processo de lixiviação). O ensaio foi realizado no laboratório do ITT Oceaneon na UNISINOS, no equipamento ICP OES modelo iCAP 7400 Duo /Thermo Fisher Scientific (Bremen, Germany). No caso da amostra sólida, foi realizada a digestão com água régia ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$ concentrados numa proporção de 3:1).

3.2.2 Análise térmica

A análise térmica faz referência a um grupo de técnicas que tem como objetivo avaliar o comportamento das amostras quando submetidas ao aquecimento. As alterações físicas e químicas da amostra são acompanhadas em função do

tempo e da temperatura. A análise termogravimétrica (TG) mostra a variação de massa e a análise térmica diferencial (DTA) identifica eventos exotérmicos ou endotérmicos. (BOTTOM, 2008). Em um processo termogravimétrico a variação de massa pode ser de perda ou aumento. O processo de oxidação, por exemplo, é caracterizado pelo aumento de massa. (CIENFUGOS, VAITSMAN; 2000). Este ensaio foi aplicado com o objetivo de identificar a temperatura mínima ideal de *roasting*, ou seja, temperatura na qual ocorre a completa oxidação da amostra. Desta forma foi possível definir a melhor condição de processo, evitando a utilização desnecessária de energia.

O ensaio foi realizado pelo Laboratório de Inovação em Cimentos Ecoeficientes (LINCE) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no equipamento TGA 2 analyzer from Mettler Toledo (Columbus, Ohio, USA). Foram utilizados cadinhos de alumina abertos em atmosfera de ar e rampa de aquecimento de 10°C/min para um intervalo de temperatura entre 25 e 900°C. Essas condições foram aplicadas para promover a oxidação da amostra.

3.2.3 Fluorescência de raios x

A Fluorescência de Raios X (FRX) é comumente utilizada para detectar e quantificar elementos presentes em uma amostra. A técnica se baseia no fato de a radiação de fluorescência emitida por um átomo ser única de cada elemento químico, permitindo caracterizações qualitativas e quantitativas das amostras analisadas sem contaminá-las ou descaracterizá-las. (NASCIMENTO-DIAS; OLIVEIRA; ANJOS, 2017).

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

3.2.4 *Roasting*

A etapa de *roasting* foi realizada com o objetivo de promover a seletividade e aumentar a eficiência da lixiviação. (KUMARI *et al.*, 2018). O processo foi executado em forno mufla da marca Grefortec modelo GFT – 00016 localizado no Laboratório

de Química e Farmácia da UNISINOS, considerando a temperatura e o tempo definidos a partir da análise térmica.

3.2.5 Difração de raios x

A difração de raios X (DRX) permite analisar a estrutura cristalina da amostra, através do espalhamento coerente de raios X. (CANAVEROLO, 2007). Associado a técnica de DRX pode ser feito o refinamento dos resultados através da metodologia proposta por Rietveld para identificar de forma quantitativa a composição da amostra. (SUJIONO *et al.*, 2018). Essa metodologia permite a caracterização das fases presentes na amostra através da comparação do padrão de DRX experimental com um padrão teórico dos dados de estruturas (parâmetros cristalográficos) das fases existentes. (KÖNIG; PÖLLMANN; ANGÉLICA, 2002). A qualidade do refinamento é expressa através do *goodness-of-fit* (GOF) e do R_{wp} . Quanto mais próximo de 1,0 for o valor do GOF, melhor é o refinamento, contudo valores abaixo de cinco refletem um refinamento otimizado. (GOBBO, 2009). Já em relação ao R_{wp} , bons refinamentos apresentam valores entre 2 e 10%. (FRANÇA, 2015).

Esse ensaio foi realizado para confirmar a conversão das amostras em seus respectivos óxidos em dois momentos: após a oxidação da amostra moída e após a oxidação do precipitado. Além disso, a mesma técnica foi aplicada na caracterização do precipitado formado.

O ensaio foi realizado no laboratório do ITT Oceaneon localizado na UNISINOS, através do difratômetro de raios X da marca Siemens, modelo D500, seguida da análise no *software* Crystallographica Search-Match, versão 3.0.1.1 (Oxford Cryosystems). Em seguida, foi utilizado o método de Rietveld para o refinamento dos resultados.

3.3 Etapa 2

Após a caracterização e preparação da amostra, foi iniciada a Etapa 2, que consistiu na lixiviação e nas respectivas análises realizadas em cada uma das subetapas até a obtenção do produto final.

Foram realizados quatro experimentos de lixiviação (Tabela 6), todos com o objetivo de remover o Nd contido na amostra, porém com dois diferentes agentes

lixiviantes em diferentes temperaturas e equipamentos. Essas condições foram definidas com base nas eficiências obtidas nos estudos de Kumari *et al.* (2018) e Behera e Parhi (2016).

Como já mencionado no item 2.2, pelo fato de os ETRs apresentarem propriedades muito semelhantes, sua separação individual se torna difícil. Por isso, a caracterização e os cálculos estequiométricos levaram em consideração não apenas o Nd, mas também as TRs Pr e Dy presentes nas amostras.

Tabela 6 - Condições de lixiviação aplicadas em cada processo

Processo	Ácido	Molaridade	Densidade de polpa	Temperatura de lixiviação
1	HCl	0,5M	100 g/L	95°C (quente)
2	CH ₃ COOH	1,0 M	100 g/L	95°C (quente)
3	HCl	0,5M	100 g/L	23°C (frio)
4	CH ₃ COOH	1,0M	100 g/L	23°C (frio)

Fonte: Elaborada pela autora.

Para a execução dos ensaios de lixiviação foram pesadas quatro porções de amostra (ímã moído e oxidado), conforme apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 - Massas de amostra utilizadas em cada processo

Processo	Amostra de Ímã moído e oxidado (g)
HCl quente	100,0653
HCl frio	100,0168
CH ₃ COOH quente	100,0156
CH ₃ COOH frio	100,0192

Fonte: Elaborada pela autora.

3.3.1 Lixiviação à quente

Os processos de lixiviação à quente foram realizados no Laboratório de Análise Ambiental da UNISINOS, tendo como base o sistema apresentado na Fotografia 4. Esse sistema é composto por um balão de fundo redondo com pescoço triplo e capacidade de 2000mL, onde foi inserida a amostra e o agente lixiviante (HCl 0,5M ou CH₃COOH 1,0M). Nele foram acoplados um termômetro para o controle da temperatura e um condensador para condensar os vapores gerados. O aquecimento do sistema ocorreu através de manta elétrica e o resfriamento do condensador contou com um *chiller* circulando água na temperatura de 10°C. Com o objetivo de promover a agitação do sistema, foram adicionadas 37± 2g de pérolas de vidro no balão.

Fotografia 4 - Sistema utilizado nos processos de lixiviação à quente

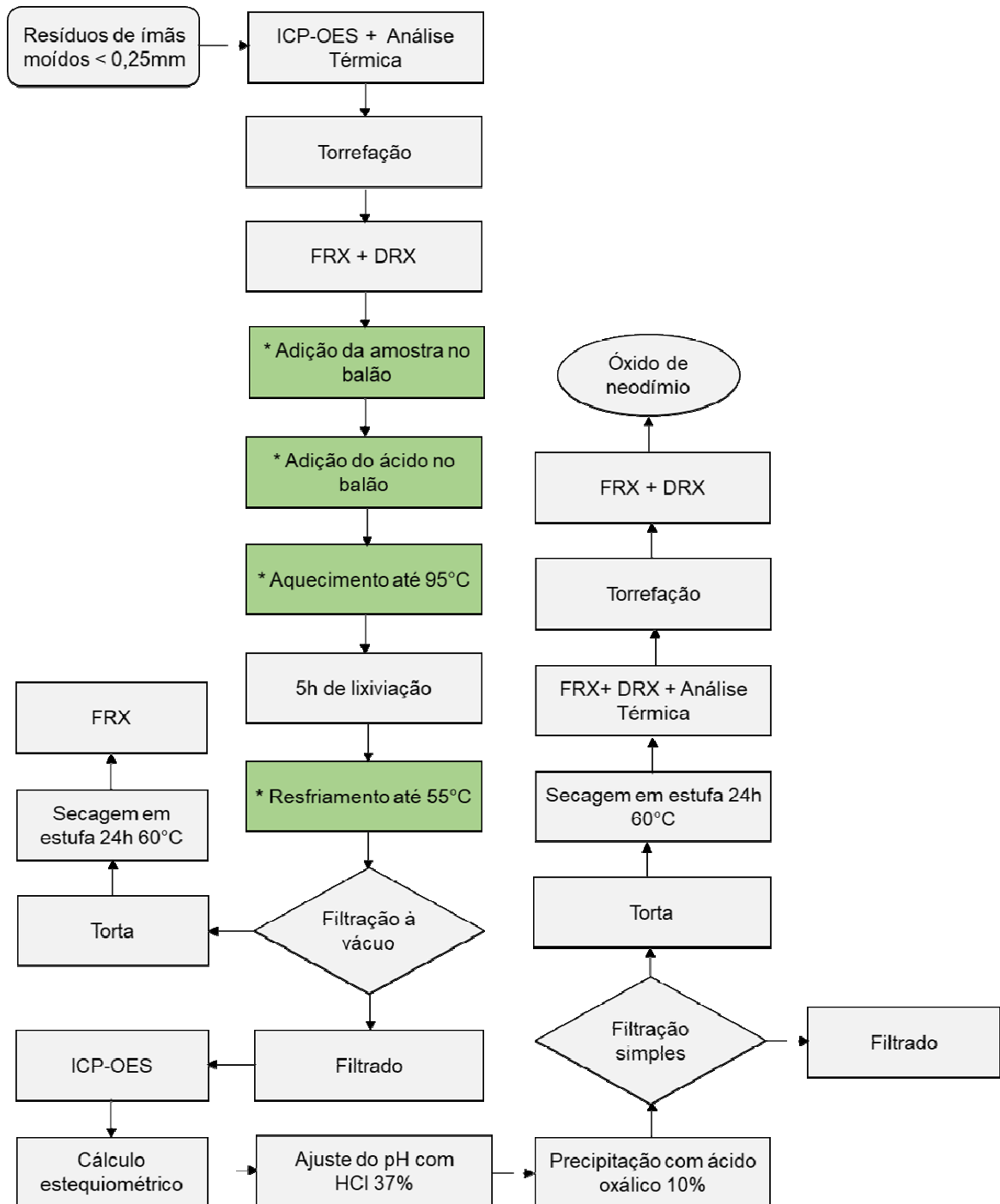


Fonte: Registrada pela autora.

Uma vez concluído o processo de lixiviação, as amostras foram resfriadas naturalmente até 55° e então realizado o processo de filtração à vácuo para remoção da fase sólida. O processo foi realizado através de uma bomba de vácuo, frasco Kitassato, funil de Büchner e papel de filtro. A fase sólida retida no papel de filtro foi seca em estufa a 60°C durante 24 h e pesada para o cálculo do percentual removido. A Figura 6 apresenta o fluxograma do processo a quente, onde a variável

foi o ácido utilizado: HCl 0,5M ou CH₃COOH 1,0M. As etapas destacadas nas caixas verdes, são exclusivas do processo à quente, as demais são comuns ao processo à frio.

Figura 6 - Fluxograma do processo a quente



* Etapas exclusivas do processo de lixiviação à quente

Fonte: Elaborada pela autora.

3.3.2 Lixiviação à frio

O processo à frio foi realizado no Laboratório de Análise Ambiental da UNISINOS através de um agitador rotatório (Fotografia 5), também conhecido como agitador tipo Wagner, muito comum em ensaios de lixiviação. O princípio de funcionamento consiste em adicionar em um frasco de vidro (especifico para utilização nesse equipamento) o agente lixiviante e o material que se deseja lixiviar. Após, o frasco é preso no equipamento que promove a agitação em 360°.

Fotografia 5 - Agitador de Wagner



Fonte: Registrada pela autora.

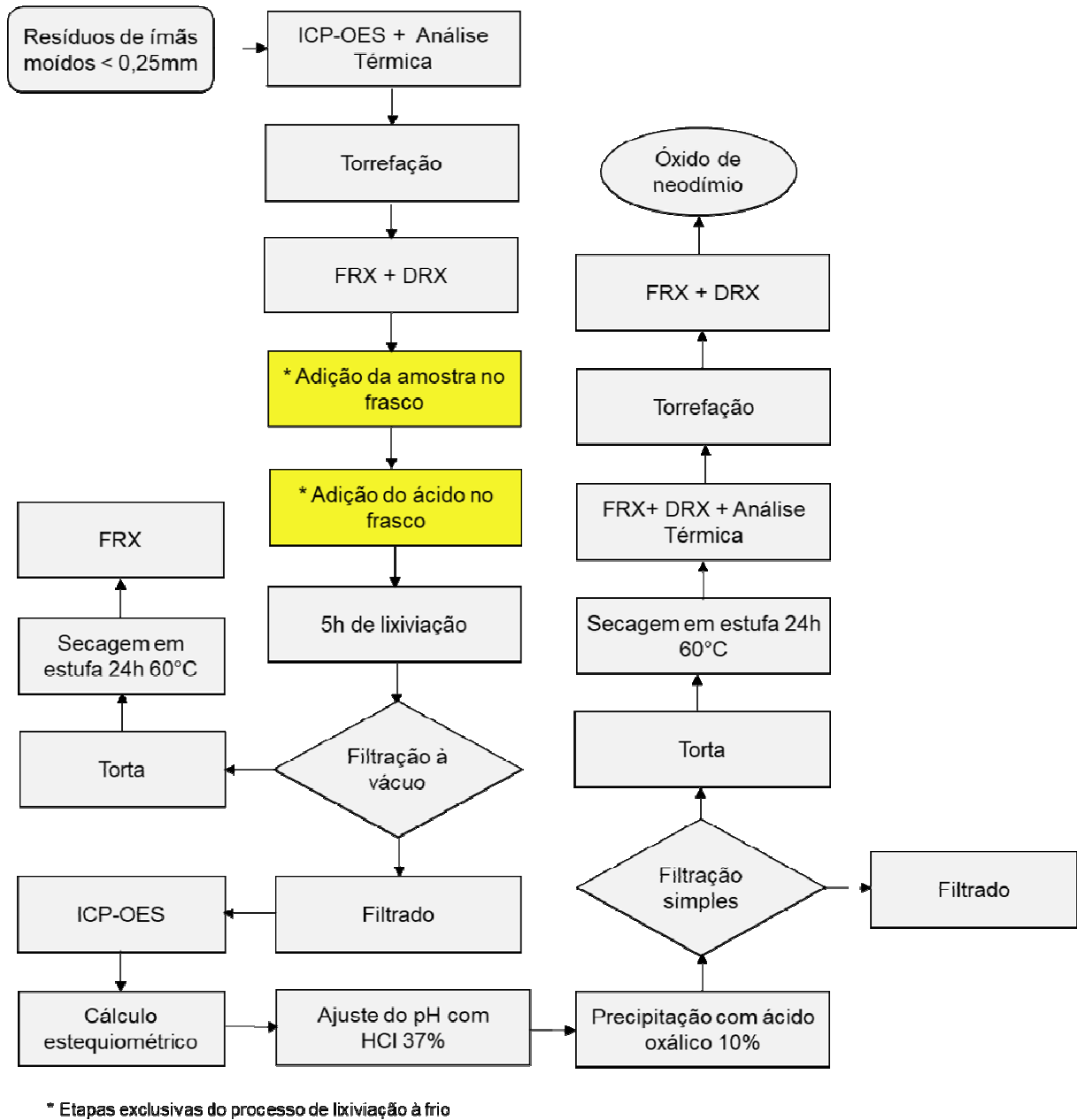
No frasco de vidro, com capacidade total de 1100 mL, foram adicionados 1000 mL de ácido (HCl 0,5M ou CH₃COOH 1,0M) e 100± 0,1 g da amostra, mantendo assim a densidade de polpa de 100 g/L inicialmente proposta. O agitador rotatório foi regulado para atingir 33 RPM por um período de 5h.

Uma vez concluído o processo de lixiviação, as amostras foram filtradas à vácuo para remoção da fase sólida. O processo foi realizado através de uma bomba de vácuo, frasco Kitassato, funil de Büchner e papel de filtro.

A fase sólida retida no papel de filtro foi seca em estufa a 60°C durante 24 h e pesada para o cálculo do percentual removido.

A Figura 7 apresenta o fluxograma do processo a frio, onde a variável foi o ácido utilizado: HCl 0,5M ou CH₃COOH 1,0M. As etapas destacadas nas caixas amarelas, são exclusivas do processo à frio, as demais são comuns ao processo à quente.

Figura 7 - Fluxograma do processo a frio



Fonte: Elaborada pela autora.

3.3.3 Caracterização dos produtos

A cada etapa dos processos foi realizada a caracterização dos produtos através de análises específicas. As Figuras 7 e 8 já mostraram as etapas e os ensaios de caracterização aplicados. O Quadro 7 apresenta de forma compilada as etapas, produtos e ensaios.

Quadro 7 - Ensaios de caracterização aplicados nos produtos obtidos em cada etapa

Etapa	Produto	Ensaio
Filtração à vácuo	Torta	FRX
	Filtrado	ICP OES
Filtração simples	Torta (precipitado)	FRX + DRX + Análise Térmica
	Filtrado	ICP OES
<i>Roasting</i>	Oxidado	FRX + DRX

Fonte: Elaborado pela autora.

A metodologia aplicada em cada uma das análises está descrita no item 3.2. Em relação ao ensaio ICP OES, que no caso da lixiviação gerou uma amostra líquida, não foi necessária a digestão, diferentemente do que ocorreu com a amostra sólida. A realização dessa análise no material filtrado teve como objetivo avaliar se todos os ETRs presentes na solução haviam sido totalmente precipitados.

3.4 Etapa 3

A Etapa 3 apresenta o estudo de ACV dividido em suas quatro fases: definição do objetivo e escopo, análise do inventário, avaliação de impactos do ciclo de vida e interpretação

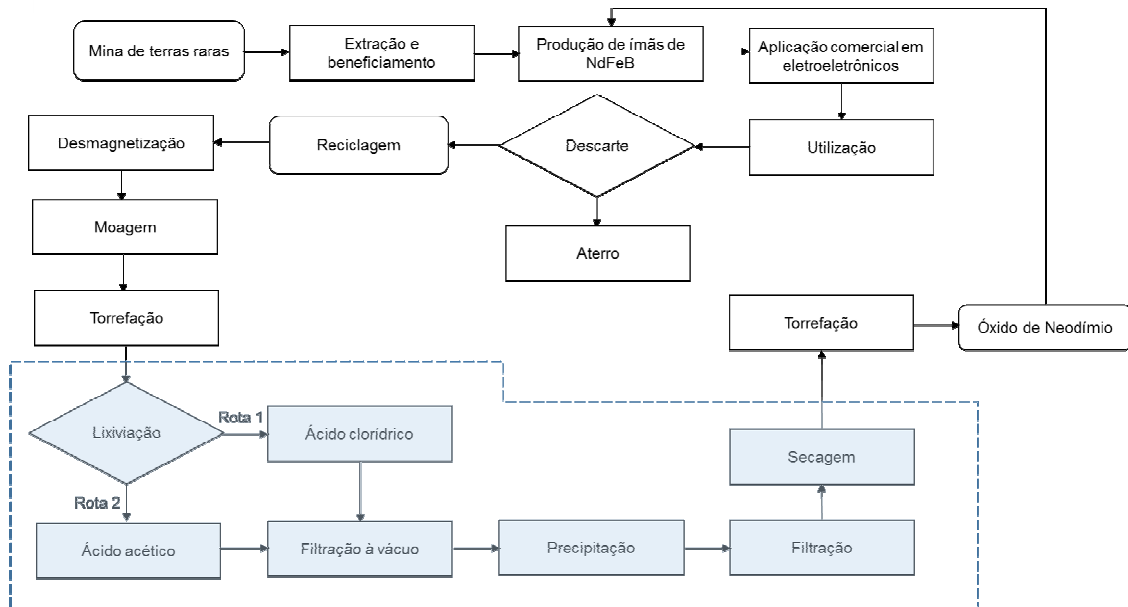
3.4.1 Definição do objetivo e escopo

O objetivo deste estudo consistiu em comparar os impactos ambientais potenciais associados a quatro processos de lixiviação utilizados na recuperação de Nd pós consumo: HCl quente, HCl frio, CH₃COOH quente e CH₃COOH frio. A unidade funcional foi definida como 100 ± 0,1g de resíduos de ímãs de NdFeB moídos (granulometria <0,25mm) e oxidados, enquanto o fluxo de referência foi baseado na utilização de 1000 mL de solução ácida.

A avaliação ambiental foi delimitada nas etapas de lixiviação, filtração à vácuo, precipitação, filtração simples e secagem, destacados pela linha pontilhada na Figura 8. Não foram considerados na avaliação os processos de beneficiamento, desmagnetização e moagem dos ímãs, pois a amostra utilizada foi a mesma nos quatro processos. Assim como no estudo de Karal *et al.* (2021), não foram

modelados os impactos associados aos resíduos, efluentes e emissões gerados durante os processos.

Figura 8 - Delimitação do estudo de ACV



Fonte: Elaborada pela autora.

O escopo aplicado nessa pesquisa se caracteriza como *cradle-to-gate* (berço ao portão), por apresentar dados secundários referentes a produção dos insumos e matérias-primas, e dados primários coletados durante os processos. Os dados secundários são provenientes da base de dados do *software* Ecoinvent e foram utilizados para avaliação dos impactos dos insumos e matérias-primas. Já os dados primários foram coletados *in loco* através da execução dos ensaios em escala laboratorial em consonância com a unidade funcional e o fluxo de referência. A modelagem, *atribucional Cut-off*, foi realizada de acordo com os conjuntos de dados disponíveis na biblioteca do Ecoinvent 3.6, disponível no *software* SimaPro Expert 9.1.1.1.

Baseado no escopo, este estudo se caracteriza como ACV simplificada, que poderá servir como base para o desenvolvimento de um estudo completo de ACV. (BECCALI *et al.*, 2016; GOMEZ-CAMPOS *et. al.*, 2021).

3.4.2 Inventário do ciclo de vida (ICV)

O ICV teve como objetivo quantificar as entradas e saídas relacionadas aos processos, incluindo matérias-primas, emissões atmosféricas, insumos, efluentes e resíduos sólidos.

A coleta dos dados foi feita através da avaliação *in loco* dos processos realizados em escala laboratorial e dividida de acordo com as etapas executadas: lixiviação, filtração à vácuo, precipitação, filtração simples, secagem em estufa.

Os agentes lixivantes (HCl 0,5M e CH₃COOH 1,0M) foram caracterizados quanto a sua densidade para que fosse possível manter todas as entradas e saídas com a mesma unidade em gramas. Dados referentes ao consumo de energia foram estimados levando em consideração a potência e tempo de uso dos equipamentos, já as emissões atmosféricas foram calculadas.

No caso das filtrações, tanto a vácuo quanto simples, os papéis de filtro foram pesados antes e após a filtração, e após a secagem, permitindo assim quantificar tanto a massa da torta, quanto sua umidade.

3.4.3 Avaliação do impacto do ciclo de vida (AICV)

A ACV foi realizada através do *software* SimaPro® Expert 9.1.1.1. A base de dados utilizada na modelagem foi a do Ecoinvent 3.0.1, e o método aplicado foi o ReCiPe 2016 Midpoint (H) V1.04 / World (2010) H.

Alguns *datasets* de insumos utilizados nos processos não foram localizados na biblioteca do Ecoinvent, como o C₂H₂O₄ e o papel filtro (100% algodão). Segundo Wernet, Hellweg e Hungerbühler (2012), a modelagem de alguns produtos químicos nos estudos de ACV enfrenta barreiras devido à falta de dados. Os autores afirmam ainda que nesse caso é comum a atribuição de dados de produtos semelhantes ou com processos produtivos semelhantes, porém com o ônus de agregar incertezas ao estudo.

No Quadro 8 é apresentada a relação entre os produtos que foram efetivamente utilizados e a nomenclatura utilizada no *input* dos dados no *software*. No caso dos ácidos HCl e CH₃COOH a diferença estava apenas nas concentrações, porém, no caso do C₂H₂O₄ e do papel de filtro foi necessário definir materiais que mais se aproximassem do original.

Amato *et al.* (2019) substituíram o $C_2H_2O_4$ por ácido cítrico, sob a justificativa de que ambos são produzidos pela fermentação do fungo *Aspergillus Niger*. Ainda segundo os autores, levando em consideração a concentração do ácido cítrico resultante desse processo, é estimado que seu impacto ambiental seja três vezes menor quando comparado ao $C_2H_2O_4$. Sendo assim, foram realizados os ajustes de forma que o impacto fosse triplicado.

A definição da escolha da nomenclatura que contemplasse o papel de filtro foi baseada em sua composição, nesse caso, 100% algodão.

Quadro 8 - Nomenclatura no *Software* SimaPro dos insumos utilizados

Insumo	Nomenclatura <i>Software</i> SimaPro
Ácido clorídrico 37%	Hydrochloric acid, without water, in 30% solution state {RoW} hydrochloric acid production, from the reaction of hydrogen with chlorine Cut-off, U
Ácido acético P.A.	Acetic acid, without water, in 98% solution state {RoW} acetic acid production, product in 98% solution state Cut-off, U
$C_2H_2O_4$	Citric acid {RoW} production Cut-off, U
Papel de filtro	Yarn, cotton {RoW} yarn production, cotton, open end spinning Cut-off, U
Água deionizada	Water, deionised {RoW} water production, deionised Cut-off, U
Efluente	Wastewater, average {CA-QC} treatment of wastewater, average, capacity 1E9l/year Cut-off, U
Energia elétrica	Electricity, high voltage {BR-South-eastern grid} market for electricity, high voltage Cut-off, U
Vapor de água	Water
Vapor de CH_3COOH	Acetic acid
Vapor de HCl	Hydrochloric acid

Fonte: Elaborado pela autora.

A cobertura geográfica dos *datasets* utilizados foi: RoW (Rest-of-the-World) e BR (Brasil), quando disponível. Para as bases de dados RoW foi realizada uma adequação da matriz energética brasileira (Electricity, high voltage {BR-South-eastern grid}| market for electricity, high voltage | Cut-off, U).

Em relação aos resíduos sólidos e efluentes gerados, não foi considerado o impacto do tratamento e/ou destinação, pois, com exceção do papel de filtro, eles podem ser reciclados. Segundo Kumari *et al.* (2016), no caso da torta, composta por óxidos de Fe, é possível sua utilização na produção de tintas. Ainda segundo os

autores, o filtrado obtido na etapa de filtração simples, pode ser utilizado novamente na etapa de lixiviação.

As categorias de impacto utilizadas na avaliação dos impactos potenciais (Quadro 9) seguiram o escopo *midpoint* assim como abordado por Vahidi e Zhao (2017).

Quadro 9 - Categorias de impacto

Categoria de impacto	Unidade
Aquecimento Global	kg CO ₂ eq
Destruição do ozônio estratosférico	kg CFC11 eq
Radiação ionizante	kBq Co-60 eq
Formação de ozônio, saúde humana	kg NO _x eq
Formação de partículas finas	kg PM2.5 eq
Formação de ozônio, ecossistemas terrestres	kg NO _x eq
Acidificação terrestre	kg SO ₂ eq
Eutrofização de água doce	kg P eq
Eutrofização marinha	kg N eq
Ecotoxicidade terrestre	kg 1,4-DCB
Ecotoxicidade de água doce	kg 1,4-DCB
Ecotoxicidade marinha	kg 1,4-DCB
Toxicidade cancerígena humana	kg 1,4-DCB
Toxicidade humana não cancerígena	kg 1,4-DCB
Uso da terra	m ² a crop eq
Escassez de recursos minerais	kg Cu eq
Escassez de recursos fósseis	kg oil eq
Consumo de água	m ³

Fonte: Elaborado pela autora.

Para a definição das categorias de impacto aplicadas neste estudo, foi realizada uma simulação considerando todas as categorias apresentadas no Quadro 9. A partir da contribuição de cada impacto, foram definidas as três mais significativas para serem abordadas nessa pesquisa. Amato *et al.* (2019) também discutiram apenas as categorias de impacto de maior significância, o que possibilitou a identificação dos principais pontos fracos a serem melhorados.

A apresentação dos resultados tomou como base a abordagem de Li *et al.* (2019), que estudaram os impactos ambientais de três diferentes processos de recuperação de TRs: pirometalúrgico, hidrometalúrgico e eletroquímico. Os autores utilizaram inicialmente um gráfico de barras para identificar o processo responsável pela maior parte dos impactos nas categorias avaliadas. Em seguida, buscando apontar a principal fonte dos impactos associados aos processos, analisaram a contribuição de cada componente através de um gráfico de barras empilhadas 100%.

3.4.4 Interpretação

A última fase da ACV abordou a interpretação dos resultados. Esta é a etapa onde os resultados do ICV e da AICV foram analisados com o objetivo de atingir conclusões e propor recomendações. (ABNT, 2009b).

3.5 Etapa 4

A quarta e última etapa da pesquisa apresenta a avaliação econômica comparativa simplificada entre os quatro processos estudados: HCl quente, HCl frio, CH₃COOH quente e CH₃COOH frio. O objetivo foi identificar o processo que apresentou os menores custos de execução e a viabilidade econômica.

3.5.1 Custos dos processos

Assim como no estudo de Shukla, Agrawal e Dhawan (2021), a avaliação dos custos foi realizada com base no fluxo de material e no balanço de massa das etapas dos processos, baseados em testes de escala laboratorial.

O escopo contempla as etapas de lixiviação, filtração à vácuo, precipitação, filtração simples e secagem. As informações sobre matérias-primas, insumos e suas respectivas quantidades foram extraídas do ICV (item 3.4.2). A unidade funcional foi definida como a lixiviação de 100g de amostra de ímãs moído e oxidado.

O Quadro 10 apresenta os insumos e matérias-primas que foram contabilizados economicamente em cada uma das etapas. O papel de filtro não foi considerado, pois a quantidade utilizada foi a mesma nas quatro rotas.

Quadro 10 - Insumos e matérias-primas utilizadas em cada etapa dos processos

Etapa	Insumos e matérias-primas
Lixiviação	HCl 37%, CH ₃ COOH 98%, água, energia
Filtração à vácuo	Energia
Precipitação	HCl 37%, C ₂ H ₂ O ₄ P.A., água
Secagem	Energia

Fonte: Elaborado pela autora.

La Rosa *et al.* (2021) afirmam que o impacto econômico dos processos é afetado pela localização geográfica. Desta forma, os preços utilizados foram obtidos através do contato com os fornecedores das matérias-primas, levando em consideração a localização geográfica da execução dos processos, ou seja, Universidade UNISINOS (Avenida Unisinos, número 950, São Leopoldo/RS). Esta mesma localização foi também considerada para o levantamento dos preços da água e da energia posteriormente calculados através de dados de consumo e valores pagos pela UNISINOS no ano de 2021. A Tabela 8 apresenta os preços e as fontes das informações de cada insumo e matéria-prima.

Tabela 8 - Levantamento de dados de matérias-primas e insumos

Item	Preço (R\$)	Unidade	Fonte de dados
HCl 37%	25,70	L	Mercolab
CH ₃ COOH 98%	29,60	L	Mercolad
C ₂ H ₂ O ₄ P.A.	17,10	500g	Mercolab
Energia elétrica	0,70	KWh	Coordenação administrativa da UNISINOS
Água	0,026	L	Coordenação administrativa da UNISINOS

Fonte: Elaborado pela autora.

O preço de cada matéria-prima e insumo foi calculado de forma proporcional a sua quantidade utilizada nos processos. Os resultados foram apresentados em uma tabela associando o processo, seus insumos e matérias-primas aos preços calculados, conforme observado no estudo de Ippolito *et al.* (2022). A soma de todos os valores revelou o custo total de produção de cada processo e um gráfico de

barras empilhadas apontou onde estão alocados os maiores custos inerentes aos processos estudados.

3.5.2 Viabilidade econômica

A viabilidade econômica dos processos foi calculada através da associação da receita com o lucro. A receita obtida foi calculada através da multiplicação da quantidade de óxido de Nd obtida no processo, pelo seu preço de mercado. Já o lucro foi calculado subtraindo o valor gasto com a recuperação, da receita da venda do óxido reciclado. (QIU; SUH, 2019). Desta forma tem-se a margem de contribuição.

As quantidades de óxido de Nd são referentes aos rendimentos obtidos nos processos através da lixiviação de $100 \pm 0,1$ g de ímãs moídos e oxidados.

O preço de mercado foi extraído da plataforma de dados comerciais Statista, assim como feito por Ilankoon *et al.* (2022), que destacam a incerteza da avaliação econômica devido a flutuação nos preços. Dados de mercado estimaram que o custo do óxido de Nd chegou a USD 66,20/ Kg no ano de 2021. (STATISTA, 2022). Considerando que a cotação média do dólar no ano de 2021 apresentada pelo Banco Central foi de R\$5,3997, o preço do quilo de óxido de Nd seria de R\$ 357,46. Portanto, esse foi o valor utilizado na avaliação da viabilidade dos processos.

A viabilidade dos processos foi definida pelo lucro. Valores de lucro menores que a receita, definem o processo como inviável, em caso contrário o processo se torna viável.

4 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste item são apresentados, analisados e discutidos os resultados obtidos no programa experimental executado.

4.1 Etapa 1

A Etapa 1 abordou a caracterização e preparação das amostras. Aqui são apresentados os resultados da análise de ICP OES e análise térmica. Além disso, é abordado o processo de *roasting* da amostra moída e sua posterior caracterização via DRX.

A Fotografia 6 representa uma porção da amostra obtida a partir do processo de moagem dos ímãs de Nd e posterior peneiramento.

Fotografia 6 - Amostra de ímã moído e peneirado <0,25mm



Fonte: Registrada pela autora.

O material apresenta coloração acinzentada, tal qual os ímãs sem a camada protetora de Ni. É importante ressaltar que essa camada protetora não foi removida antes do processo de moagem; ela está misturada às amostras moídas, também na granulometria <0,25mm.

4.1.1 ICP OES

A Tabela 9 apresenta os resultados percentuais da análise quantitativa de ICP OES realizada na amostra moída, antes do processo de *roasting*.

Tabela 9 - Análise de ICP OES do ímã moído e peneirado <0,25mm

Elemento	Quantidade detectada (%)
Fe	60,01
Nd	22,12
Pr	3,71
Ni	2,44
Dy	1,04
Co	0,95
B	0,87
Al	0,48
Outros	8,40

Fonte: Elaborado pela autora.

É possível notar o Fe como elemento majoritário, estando presente em 60% da composição total. O Nd aparece em segundo lugar responsável por mais de 20% da composição da amostra. Os demais elementos apresentam concentrações abaixo de 5%.

Com o objetivo de comparar os resultados obtidos no ensaio com as demais pesquisas realizadas na área, foi elaborada a Tabela 10, onde são apresentadas as composições encontradas por diversos autores.

Tabela 10 - Comparativo percentual de composição de ímãs de NdFeB

Elementos detectados	Autores							
	Reisdörfer (2019)	Hoogerstraete <i>et al.</i> (2014)	Parthasarathy, Bulbule (2019)	Kucuker <i>et al.</i> (2017)	Bian <i>et al.</i> (2015)	Behera, Parhi (2016)	Dupont, Binnemans (2015)	Esta pesquisa
Fe	58,5	58,16	65,36	67,4	61,6	65,15	66,01	60,01
Nd	32,36	25,95	25,48	24,3	30,73	31,05	29,17	22,12
Pr	4,38	0,34	6,5		4,39			3,71
Co	1,23	4,22		0,9			0,36	0,95
Ni	1,03	0,02	0,58	0,8				2,44
Dy	1,0	4,21		1,1			1,98	1,04
B		1,0		1,2	0,96	0,66	1,02	0,87
Nb		0,83						
O		0,41						
Al		0,34	0,69	0,8	0,83			0,48
C		0,07						
Si		0,06	0,79					
Mn		0,05						
Cu		0,04	0,16					
N		0,02						
Cl			0,15					
La					1,58			
Outros	1,5							8,40

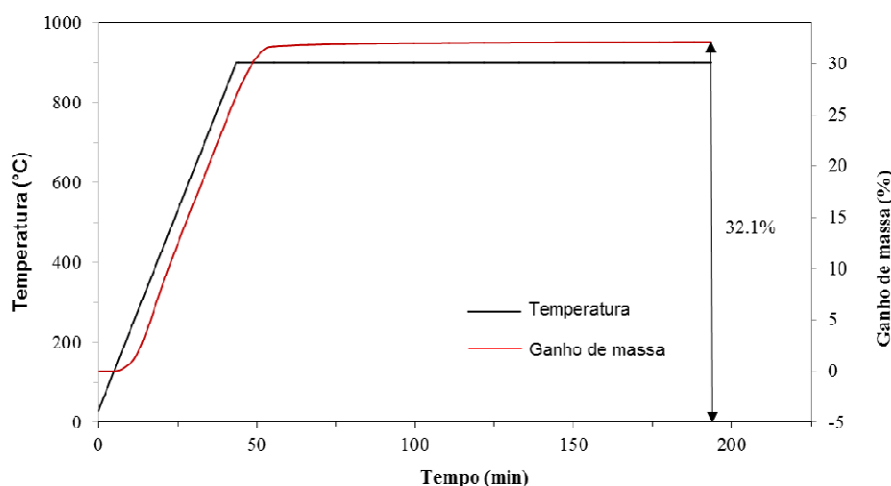
Fonte: Elaborada pela autora.

É possível observar que os resultados da presente pesquisa corroboram com os resultados encontrados por outros autores em relação à composição de Fe e Nd, que juntos são responsáveis pela maior parte da composição de um ímã NdFeB. Porém, München (2016) destaca que a composição dos ímãs pode variar de acordo com o tamanho, ano de fabricação e fabricante. Isso pode explicar a presença de diferentes elementos e concentrações nos estudos apresentados na Tabela 7, incluindo a presente pesquisa. Binnemans *et al.* (2013) afirmam que pelo fato desse tipo de ímã sofrer oxidação, normalmente são revestidos com uma camada de Ni ou até mesmo Zn, Al, Sn ou Ni-Cu-Ni, o que justifica a detecção de tais elementos. Já o Co é adicionado com o objetivo de aumentar a temperatura de Curie, enquanto o Dy auxilia no aumento da temperatura máxima de trabalho. (LI, X; LI, L; BINNEMANS, 2021).

4.1.2 Análise térmica

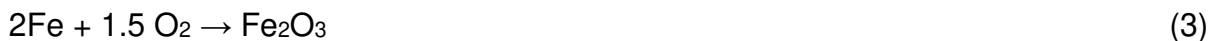
O Gráfico 5 apresenta os resultados da análise termogravimétrica realizada na amostra antes do processo de *roasting*. É possível observar que a partir do tempo de 55 minutos na temperatura de 900 °C, inicia-se um patamar na variação de massa. Isso mostra a tendência de estabilização, atingindo um total de 32,1% de aumento em relação à massa inicial, após 173 minutos. Porém, nota-se que com 55 minutos de ensaio já foi obtido 99% do ganho de massa total, o que equivale a 12 minutos na temperatura de 900°C.

Gráfico 5 - Termograma da amostra de ímã moído



Fonte: Elaborado pela autora.

As Equações 2 e 3 representam as reações de oxidação que ocorreram durante o ensaio, considerando apenas os ETRs e o Fe. (KUMARI *et al.*, 2018).



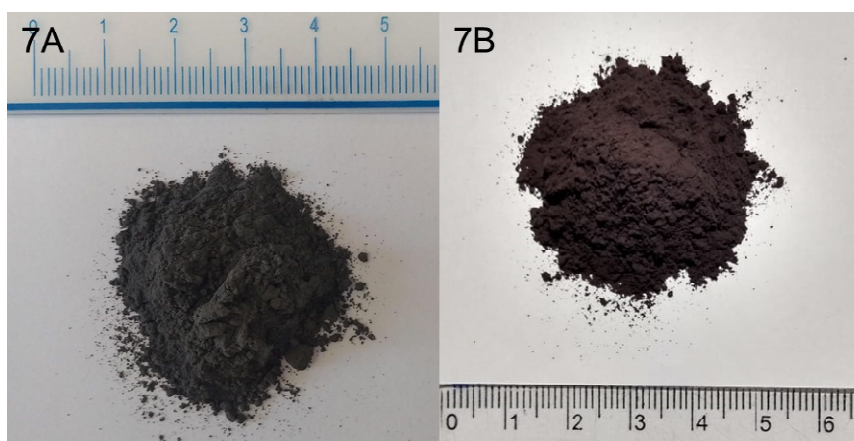
Considerando a composição de Fe (60,01%), Nd (22,12%), Pr (3,71%) e Dy (1,04%) relatadas no item 4.1.1, o cálculo teórico de ganho de massa (Apêndice A) aponta 31,3%, resultado muito próximo ao evidenciado na análise termogravimétrica (32,1%). Isso indica a conversão de quase 100% da amostra em seus óxidos.

4.1.3 *Roasting*

Apesar da análise termogravimétrica ter mostrado que 12 minutos seriam suficientes, optou-se em utilizar uma margem de segurança. A mufla foi programada para atingir a temperatura de 900°C em 10 minutos e mantê-los por 20 minutos. Para a realização desse processo, a amostra foi dividida em cápsulas de porcelana.

Depois de removidas as cápsulas da mufla, seu conteúdo foi moído em gral de porcelana, peneirado em peneira <0,25mm e homogeneizado, formando assim uma única amostra. Na Fotografia 7 é possível observar a mudança na coloração da amostra de cinza escura (7A) antes do processo de *roasting* para levemente avermelhada após o processo de *roasting* (7B).

Fotografia 7 - Amostra de ímã moído - (7A) antes do processo de *roasting*; (7B) após o processo de *roasting*



Fonte: Registrada pela autora.

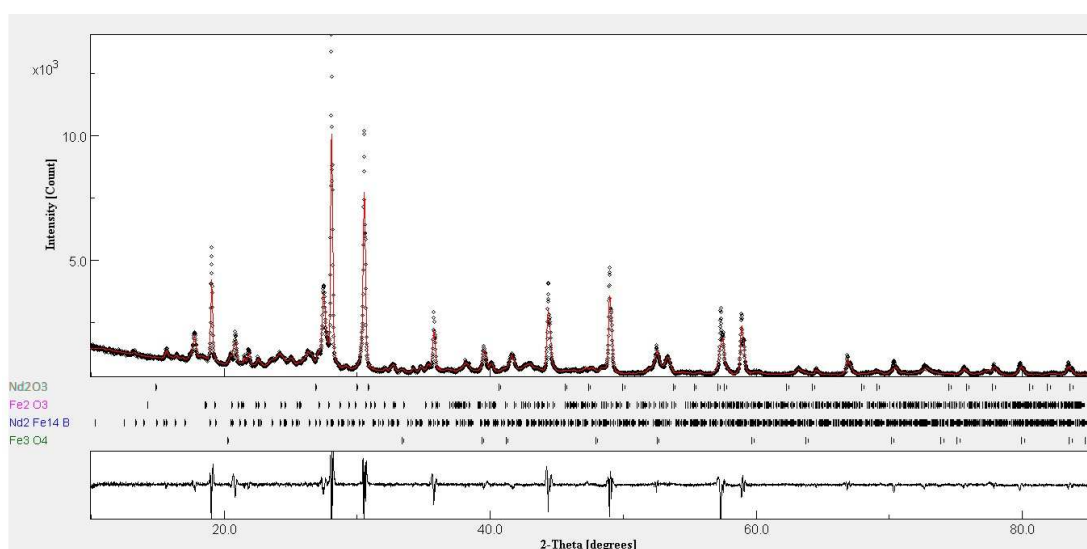
Essa mudança de coloração indica que houve a transformação química da amostra, ou seja, novas substâncias foram formadas. (FELTRE, 2005). Nesse caso, conforme relatado por Kumari *et al.* (2018), ocorreu a conversão dos ETRs e do Fe em seus respectivos óxidos.

4.1.4 DRX

A fim de avaliar a oxidação da amostra, foi realizada a análise de DRX e posterior refinamento via metodologia de Rietveld. Autores como Kumari *et al.* (2018) e Reisdörfer (2019) utilizaram a análise de DRX qualitativa em seus estudos, porém, na presente pesquisa, serão apresentados dados de DRX quantitativos.

A Figura 9 apresenta o difratograma do ímã oxidado após o refinamento via metodologia de Rietveld. Pode-se observar a presença de quatro fases majoritárias: Nd_2O_3 , Fe_2O_3 , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e Fe_3O_4 . Kumari *et al.* (2018) e Reisdörfer (2019) relataram somente as fases Nd_2O_3 e Fe_2O_3 , porém ambos adotaram tempos de *roasting* superiores: 360 e 480 minutos respectivamente, enquanto nessa pesquisa o tempo total foi de 30 minutos. Contudo, apesar da fase não oxidada $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ estar presente, a Tabela 11 mostra que ela é minoritária em comparação com as demais.

Figura 9 - Difratograma de Rietveld do ímã oxidado



Fonte: A autora.

A Tabela 11 apresenta os resultados quantitativos das fases detectadas, que comprovam a oxidação de 96,83% da amostra. Desta forma, é possível verificar que

as condições aplicadas para a oxidação das amostras chegaram próximas de atingir a oxidação completa.

Tabela 11 - Valores de refinamento de Rietveld para a amostra de ímã oxidado

Fase	Fórmula química	Ficha (COD)	Estr. Cristalina	Quantificação (%)	Rwp ¹	G.O.F ²
Óxido de ferro (III)	Fe ₂ O ₃	1546383	Triclínica	3,93		
Neodímio ferro boro	Nd ₂ Fe ₁₄ B	1008718	Tetragonal	3,18	9,36	2,92
Magnetita	Fe ₃ O ₄	1513304	Cúbica	47,83		
Óxido de neodímio	Nd ₂ O ₃	1010281	Triclínica	45,07		

Fonte: Elaborada pela autora.

Xin *et al.* (2020) afirmam que o Fe é primeiramente oxidado na forma de FeO, depois Fe₃O₄ e finalmente Fe₂O₃, o que explica a presença dos dois últimos óxidos de Fe na amostra após o processo de *roasting*.

A fração da amostra que não foi oxidada (Nd₂Fe₁₄B) pode interferir na eficiência da lixiviação, já que, segundo Kumari *et al.* (2018), a oxidação favorece esse processo. Nesse caso, a opção seria submeter a amostra novamente ao processo de *roasting*, contudo, a oxidação excessiva poderia resultar na formação da fase NdFeO₃, que é mais resistente a lixiviação, tornando a remoção do Nd mais difícil. (ÖNAL *et al.*, 2015). Sendo assim, e levando também em consideração o baixo percentual não oxidado (3,18%), optou-se por não repetir o processo de *roasting*.

4.2 Etapa 2

A Etapa 2 apresenta os resultados dos processos de lixiviação das amostras.

¹ Rwp: fator de qualidade do refinamento. Valores entre 2 e 10 são considerados adequados. (FRANÇA, 2015).

² GOF: fator de qualidade do refinamento. Valores abaixo de 5 refletem um refinamento otimizado. (GOBBO, 2009).

4.2.1 Lixiviação

As lixiviações foram realizadas conforme descrito no item 3.3. A aplicação de HCl 0,5M e CH₃COOH 1,0M como agentes lixiviantes promoveu reações químicas que removeram os ETRs presentes na amostra. A Tabela 12 apresenta as possíveis reações que ocorreram com os elementos Nd, Pr e Dy, nos processos avaliados.

Tabela 12 - Reações químicas ocorridas durante as lixiviações

Processo	Reações
HCl	$\text{Nd}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{NdCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
Lixiviação seletiva	$\text{Pr}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{PrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Dy}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{DyCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
CH ₃ COOH	$\text{Nd}_2\text{O}_3 + 6\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 2\text{Nd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
Lixiviação seletiva	$\text{Pr}_2\text{O}_3 + 6\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 2\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Dy}_2\text{O}_3 + 6\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 2\text{Dy}(\text{CH}_3\text{COO})_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

Fonte: Adaptada de Chunsheng *et al.* (2013); Greenberg (1994); Hoogerstraete *et al.* (2014); Lin *et al.* (2011).

A pesagem da fase sólida removida do processo de lixiviação e seca em estufa, possibilitou o cálculo do percentual de torta removido (Tabela 13).

Tabela 13 - Percentual de torta removida após a lixiviação das amostras

Amostra	Massa inicial (g)	Torta seca (g)	Torta (%)
HCl quente	100,0653	76,2076	76,16
HCl frio	100,0168	78,3941	78,38
CH ₃ COOH quente	100,0156	72,3894	72,38
CH ₃ COOH frio	100,0192	92,3352	92,32

Fonte: Elaborada pela autora.

Para a identificação da composição da fase sólida, foi realizada a análise de FRX qualitativa. Os resultados apresentados na Tabela 14 indicam a presença de Nd na torta, ou seja, a lixiviação não foi capaz de removê-lo da amostra completamente. Isso pode ser explicado devido a presença da fase não oxidada apresentada na Tabela 11, que é menos suscetível à lixiviação, e a ainda devido a eficiência do processo. Porém, como era esperado, a maior parte da torta é

composta por Fe, assim como relatado por Kumari *et al.* (2018). Também pode-se observar uma série de elementos em concentrações menores que 5%. Em seu estudo, Abrahami, Xiao e Yang (2014) identificaram 32 elementos químicos com concentrações menores que 10%. Os elementos Nb e Zr são adicionados para melhorar as propriedades magnéticas, enquanto Cu, Ni e Al são aplicados na camada que reveste os ímãs para protegê-los contra a corrosão. (ABRAHAMI; XIAO; YANG, 2014; GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005; MAO *et al.*, 2011). A presença de Ca, Si e Cl pode estar associada ao processo produtivo da liga. Sampaio *et al.* (2019) relataram a utilização de cal e de HCl como matérias-primas na produção da liga NdFeB, além de sílica como saída da primeira etapa do processo.

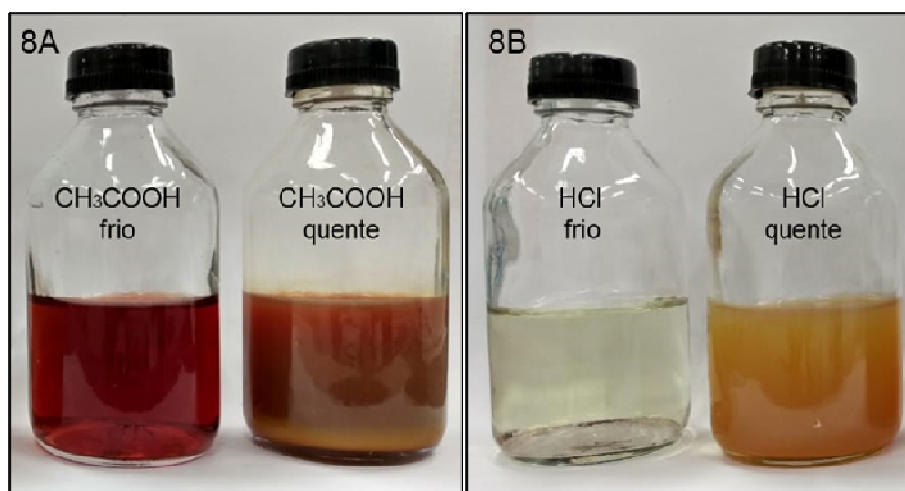
Tabela 14 - FRX qualitativa das tortas

Amostra	Composição		
	Elementos majoritários (>50%)	Menor quantidade (5% < x < 50%)	Elementos Traços (< 5%)
HCl quente	Fe	Nd	Ni, Al, Si, Cl, Cu, Nb, K, Zr
HCl frio	Fe	Nd	Ni, Al, Si, Cu, Nb, Zr, K
CH ₃ COOH quente	Fe	Nd	Ni, Al, Si, Cu, K Nb, Ca, Zr
CH ₃ COOH frio	Fe	Nd	Ni, Al, Si, Cu, Nb, Ca

Fonte: Elaborada pela autora.

Os filtrados (Fotografia 8) foram analisados via ICP OES com o objetivo de quantificar as TRs presentes na amostra para posterior precipitação seletiva. O aspecto visual das amostras CH₃COOH frio e CH₃COOH quente (Fotografia 8A) e os resultados da análise quantitativa (Tabela 15) sugerem que a cor e a turbidez estão relacionadas à maior quantidade de ETRs e Fe presentes nas amostras. O mesmo comportamento pode ser observado na comparação entre as amostras HCl frio e HCl quente (Fotografia 8B).

Fotografia 8 - Filtrados após o processo de lixiviação - (8A) Lixiviados com CH_3COOH 1,0M - (8B) lixiviados com HCl 0,5M



Fonte: Registrada pela autora.

Os resultados da análise de ICP OES podem ser observados na Tabela 15, onde as composições são apresentadas em ppm.

Tabela 15 - Composição dos filtrados (ppm) após o processo de lixiviação

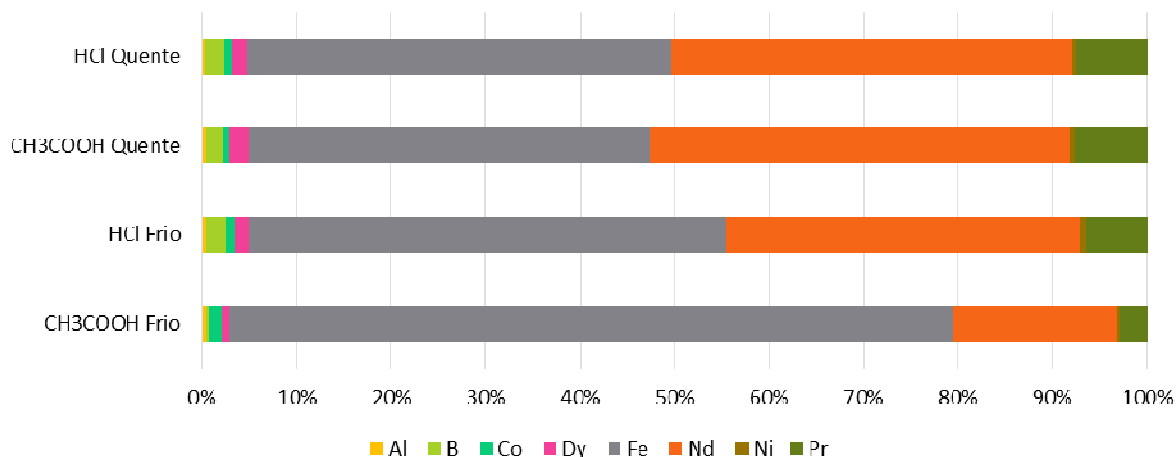
	Al	B	Co	Dy	Fe	Nd	Ni	Pr
HCl frio	70,8	282,9	126,6	229,2	7200,9	5305,8	92,3	927,5
HCl quente	64,6	363,9	152,2	295,8	8173,0	7725,6	82,7	1352,9
CH_3COOH frio	21,7	20,0	77,3	45,2	4320,7	983,0	15,4	168,3
CH_3COOH quente	82,3	403,2	169,7	440,0	9378,5	9843,0	116,0	1690,1

Fonte: Elaborada pela autora.

Nota-se que nas quatro amostras, os elementos Fe e Nd são majoritários. A alta concentração de Fe pode ser explicada devido a sua lixiviação juntamente com os ETRs, como foi relatado por Lee *et al.* (2015). Behera e Parhi (2016) evidenciaram que a elevação da temperatura de 35°C para 80°C aumentou não só a lixiviação do Nd como também do Fe.

O Gráfico 6 apresenta o gráfico de barras referente aos resultados expostos na Tabela 15. O comprimento de cada barra é igual a 100% e os segmentos de barra representam a contribuição de cada um dos componentes.

Gráfico 6 - Composição dos filtrados após o processo de lixiviação



Fonte: Elaborado pela autora.

A partir do Gráfico 6 é possível evidenciar qual dos processos removeu a maior quantidade de TRs. Primeiramente, observa-se que os processos a quente foram os mais eficientes, independente do ácido utilizado. Porém, dentre eles, o CH₃COOH 1,0M apresentou o melhor resultado. Já nos processos sem a aplicação de temperatura, o HCl 0,5M mostrou os melhores resultados.

Gergorić *et al.* (2017) evidenciou em seu estudo que apesar do CH₃COOH ser um ácido fraco, a oxidação da amostra e o controle da granulometria proporcionaram bons resultados de lixiviação. O autor explica que devido as redistribuições elementares que ocorrem no processo de *roasting*, como alteração do volume molar e a formação de poros, há o favorecimento da lixiviação. Behera e Parhi (2016) constaram em seu estudo que a aplicação de calor no processo de lixiviação com CH₃COOH favorece a extração do Nd. O mesmo foi observado por Kumari *et al.* (2018) em relação à utilização de HCl como agente lixiviante.

4.2.2 Precipitação seletiva

Levando em consideração as composições relatadas na Tabela 15 e as reações químicas apresentadas na Tabela 16, foi possível realizar os cálculos estequiométricos das quantidades de C₂H₂O₄ necessárias para a precipitação seletiva das TRs.

Tabela 16 - Reações químicas ocorridas na precipitação dos ETRs

Processo	Reações
HCl	$2\text{NdCl}_3 + 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\downarrow + 6\text{HCl}$
Precipitação	$2\text{PrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\downarrow + 6\text{HCl}$
seletiva	$2\text{DyCl}_3 + 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Dy}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\downarrow + 6\text{HCl}$
CH ₃ COOH	$2\text{Nd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\downarrow + \text{CH}_3\text{COOH}$
Precipitação	$2\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\downarrow + \text{CH}_3\text{COOH}$
seletiva	$2\text{Dy}(\text{CH}_3\text{COO})_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Dy}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\downarrow + \text{CH}_3\text{COOH}$

Fonte: Adaptada de Chunsheng *et al.* (2013); Greenberg (1994); Hoogerstraete *et al.* (2014); München (2016).

Os cálculos estequiométricos foram baseados nas quantidades de Nd, Pr e Dy e a Tabela 17 mostra as quantidades de C₂H₂O₄ necessárias para a precipitação seletiva em cada uma das amostras.

Tabela 17 - Volume teórico de C₂H₂O₄ necessário para a precipitação das TRs

Amostra	Volume de C ₂ H ₂ O ₄ 10% (mL)
HCl quente	87,76
HCl frio	60,47
CH ₃ COOH quente	112,01
CH ₃ COOH frio	11,19

Fonte: Elaborada pela autora.

As amostras que apresentaram maior quantidade de TRs, conseqüentemente demandaram maior volume de C₂H₂O₄ para que a reação de precipitação seletiva ocorresse de forma completa.

Antes da adição do C₂H₂O₄, foi necessário fazer o ajuste do pH, mantendo-o abaixo de 2 para evitar a precipitação do Fe. (HOGERSTRAETE *et al.*, 2014). A Tabela 18 apresenta os pH iniciais e as quantidades de ácido utilizadas para atingir pH entre 1 e 2. Tanto na amostra lixiviada com HCl 0,5M quanto na amostra lixiviada com CH₃COOH 1,0M o ajuste foi realizado com HCl 37% P.A., pois um teste prévio mostrou inviabilidade de atingir o pH utilizando as próprias soluções lixiviantes.

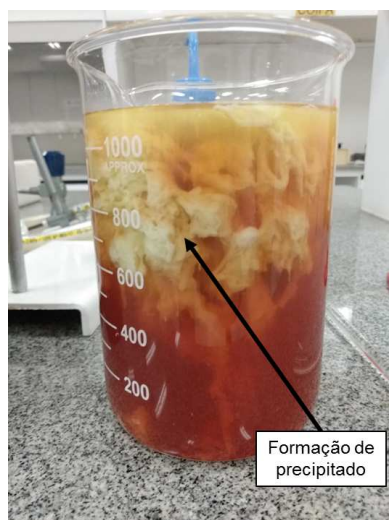
Tabela 18 - Ajuste de pH com HCl 37%

Filtrado	pH inicial	pH final	Quantidade de HCl 37% P.A. para pH >2
HCl quente	3-4	1-2	0,85 g
CH ₃ COOH quente	4-5	1-2	50,87 g
HCl frio	3-4	1-2	0,51 g
CH ₃ COOH frio	4-5	1-2	16,80 g

Fonte: Elaborada pela autora.

Após o ajuste do pH foi feita a adição do C₂H₂O₄ 10%, que promoveu a precipitação imediata, como pode ser observado na Fotografia 9. A seta indica o precipitado que foi sendo formado à medida em que o C₂H₂O₄ entrava em contato com a solução.

Fotografia 9 - Precipitação seletiva após a adição de C₂H₂O₄ 10% na amostra CH₃COOH quente



Fonte: Registrada pela autora.

Após a agitação do sistema e alguns minutos em repouso, o material precipitado depositou-se no fundo do recipiente.

A precipitação seletiva foi seguida pela filtração simples, onde o precipitado foi removido da solução. Com o objetivo de garantir que todo o material passível de precipitação fosse precipitado, após a filtração simples, foi realizado um teste com algumas gotas de C₂H₂O₄. Caso a amostra ainda apresentasse a formação de precipitado, seria adicionado C₂H₂O₄ até que a precipitação cessasse, o que ocorreu em todas as amostras, conforme Tabela 19. Autores como Kumari *et al.* (2018) e

Chen *et al.* (2019) utilizaram somente quantidades estequiométricas de $C_2H_2O_4$ na precipitação de TRs.

Tabela 19 - Quantidade extra de ácido oxálico

Processo	Quantidade extra de ácido oxálico (ml)
HCl quente	25,8
HCl frio	9,0
CH ₃ COOH quente	64,9
CH ₃ COOH frio	18,3

Fonte: Elaborada pela autora.

A Tabela 20 apresenta os resultados da análise de ICP OES realizada nas amostras após a filtração simples. Observa-se que o elemento majoritário em todas as amostras é o Fe, como já era esperado, em pH abaixo de 2, ele não seria precipitado. Demais elementos como Al, B, Co e Ni também se mantiveram na solução. Contudo, nota-se que uma pequena parcela das TRs também não foi precipitada. Kumari *et al.* (2018) também relataram em seu estudo uma pequena quantidade de TRs não precipitadas, juntamente com Fe, B, Al e Co.

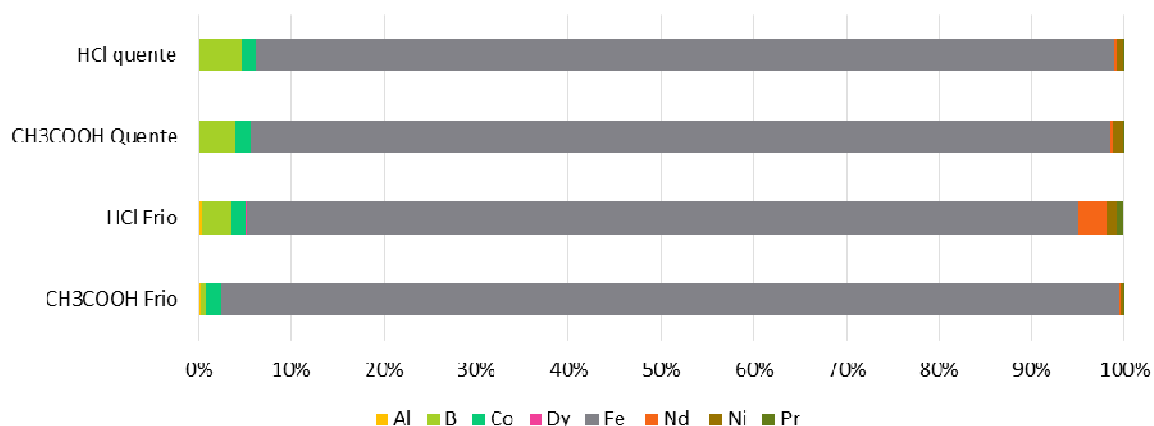
Tabela 20 - Composição dos filtrados (ppm)

	Al	B	Co	Dy	Fe	Nd	Ni	Pr
HCl Frio	30,8	246,6	113,9	12,8	6815,1	229,2	83,1	61,8
HCl quente	3,5	316,0	104,2	0,6	6341,0	18,8	52,1	8,1
CH₃COOH frio	12,9	20,7	79,2	0,3	4457,9	8,0	9,0	5,2
CH₃COOH quente	4,5	323,7	133,2	1,0	7595,4	19,9	90,7	10,1

Fonte: Elaborada pela autora.

O Gráfico 7 apresenta a contribuição de cada um dos componentes presentes nas amostras após a precipitação seletiva seguida da filtração simples.

Gráfico 7 - ICP OES dos filtrados após a precipitação seletiva



Fonte: Elaborado pela autora.

Os sólidos retidos nos papéis de filtro, foram secos em estufa a 60°C durante 24h e pesados (Tabela 21). Segundo Kumari *et al.* (2018) e as reações teóricas apresentadas na Tabela 16, esses sólidos são compostos por oxalato de TRs.

Tabela 21 - Massas de oxalato retidas nos papéis de filtro

Processo	Massa de sólido seco (g)
HCl quente	23,5763
HCl frio	15,3206
CH ₃ COOH quente	29,4749
CH ₃ COOH frio	2,8781

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Fotografia 10 pode-se observar uma porção de cada uma das amostras após o processo de secagem.

Fotografia 10 - Precipitados secos durante 24h a 60°C



Fonte: Registrada pela autora.

Para a comprovação da formação do oxalato de TRs, foram realizados os ensaios de FRX qualitativa e DRX nas quatro amostras.

Os resultados da análise de FRX qualitativa apresentados na Tabela 22 mostram o Nd isolado como elemento majoritário e alguns elementos traços em quantidade menores que 5%. Kumari *et al.* (2018) também relataram a presença de Nd como elemento majoritário e a ausência de Fe nos sólidos analisados.

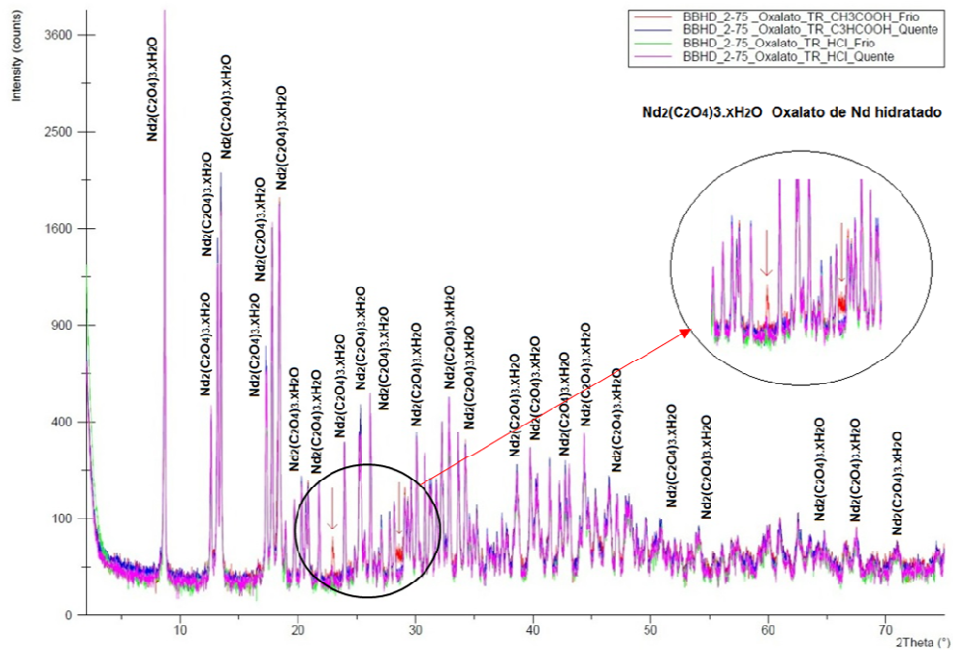
Tabela 22 - FRX qualitativa dos oxalatos

Amostra	Composição		
	Elementos majoritários (>50%)	Menor quantidade (5% < x < 50%)	Elementos Traços (< 5%)
HCl quente	Nd		Mg, Ca
HCl frio	Nd		Dy, Mg, K, Eu
CH ₃ COOH quente	Nd		Dy, Mg
CH ₃ COOH frio	Nd		Mg, Lu

Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 10 apresenta a sobreposição dos difratogramas obtidos para cada uma das amostras. É possível observar a semelhança entre eles, sugerindo que foi obtido o mesmo produto nos diferentes processos, ou seja, o oxalato de Nd hidratado. Os elementos traços não foram detectados e isso pode ser explicado devido à limitação da técnica de DRX que pode não detectar elementos presentes em quantidades menores que 5%, como foi observado por Antoniassi (2010) e Walker e Paviá (2011). A Figura 10 destaca dois picos vermelhos que fazem referência a amostra CH₃COOH, e que não foi possível identificar mesmo com valores de GOF e Rwp dentro dos parâmetros de qualidade de um bom refinamento.

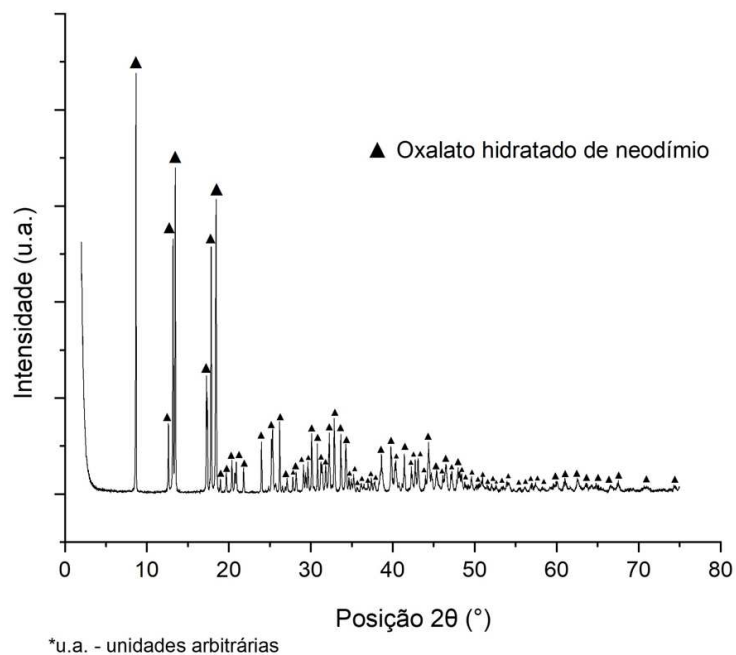
Figura 10 - Difratomogramas sobrepostos dos quatro processos estudados



Fonte: A autora.

Devido a semelhança entre os difratogramas, apenas um deles foi utilizado para apresentar em detalhes os picos identificados. (Figura 11).

Figura 11 - Difrátograma do processo HCl quente



Fonte: A autora.

A Tabela 23 apresenta o resultado quantitativo da análise de DRX em que é possível comprovar a presença majoritária de oxalato de Nd hidratado. Kumari *et al.* (2018) identificaram através da análise de DRX qualitativa, picos de oxalato de TRs hidratado.

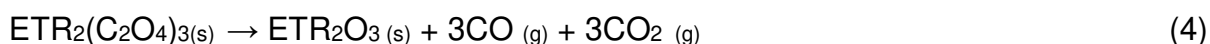
Tabela 23 - DRX e refinamento Rietveld dos precipitados

Amostra	Fase	Fórmula química	Ficha (COD)	Estr. Cristalina	Quantificação (%)	GOF ³	Rwp ⁴
HCl quente	Oxalato de Neodímio hidratado	Nd ₂ (C ₂ O ₄) ₃ .xH ₂ O	109892	Monoclínica	100% ⁵	2,63	8,63
HCl frio						2,28	7,37
CH ₃ COOH quente						2,99	8,54
CH ₃ COOH frio						2,44	9,45

Fonte: Elaborado pela autora.

4.2.3 Obtenção dos óxidos

A análise térmica foi utilizada para a definição da temperatura de *roasting* que deveria ser utilizada para a conversão dos oxalatos em seus óxidos. A reação que ocorreu nesse processo está apresentada na Equação 4. (SILVA, 2019).

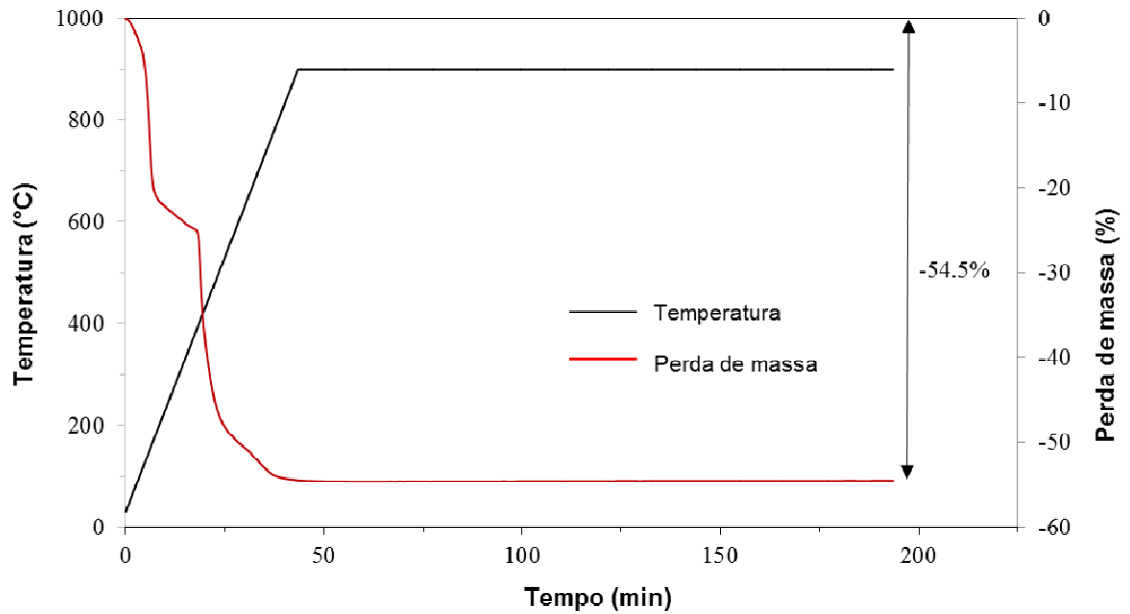


Como pode observado nos Gráficos 8, 9, 10 e 11, os resultados obtidos nas quatro amostras ficaram muito próximos, atingindo em média 54,3% de perda de massa.

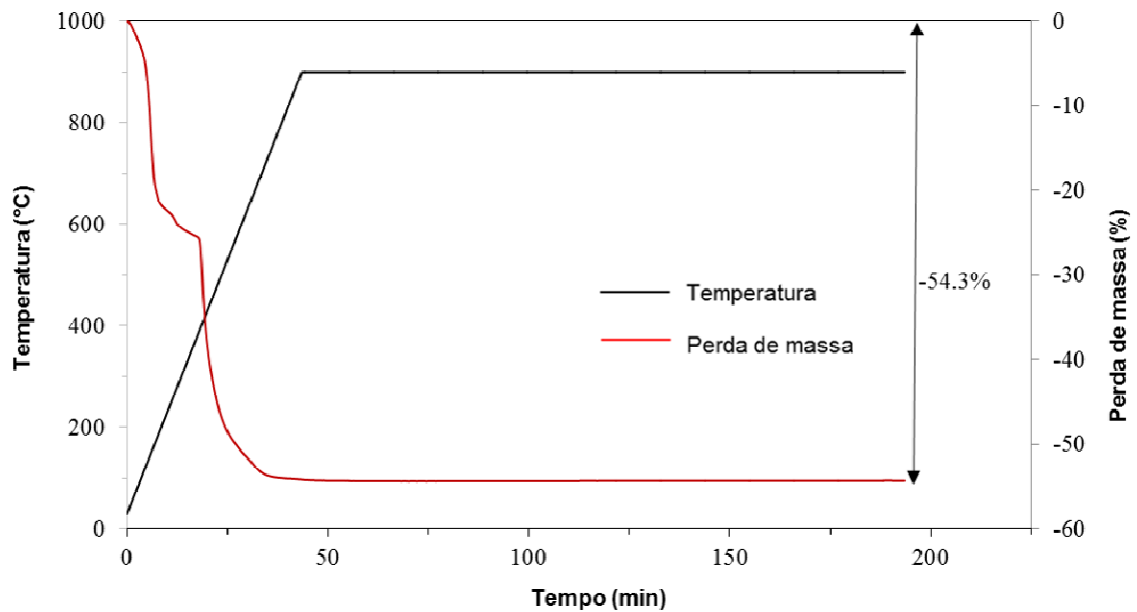
³GOF: fator de qualidade do refinamento. Valores abaixo de 5 refletem um refinamento otimizado. (GOBBO, 2009).

⁴Rwp: fator de qualidade do refinamento. Valores entre 2 e 10 são considerados adequados. (FRANÇA, 2015).

⁵Considerando as fases detectadas.

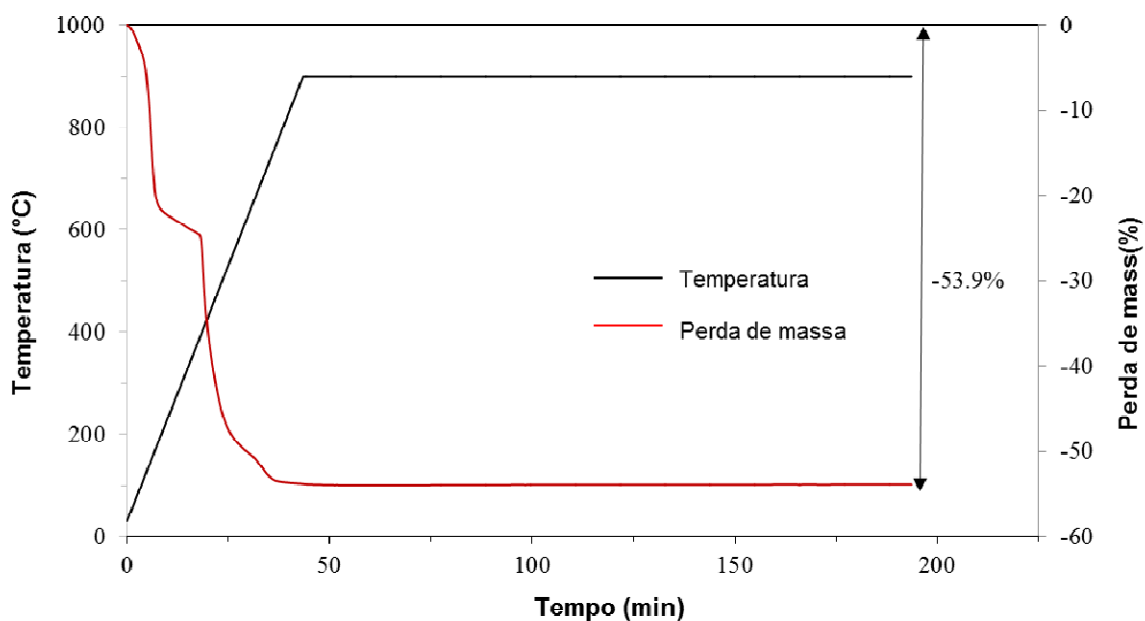
Gráfico 8 - Termograma do oxalato obtido no processo CH_3COOH frio

Fonte: Elaborado pela autora.

Gráfico 9 - Termograma do oxalato obtido no processo CH_3COOH quente

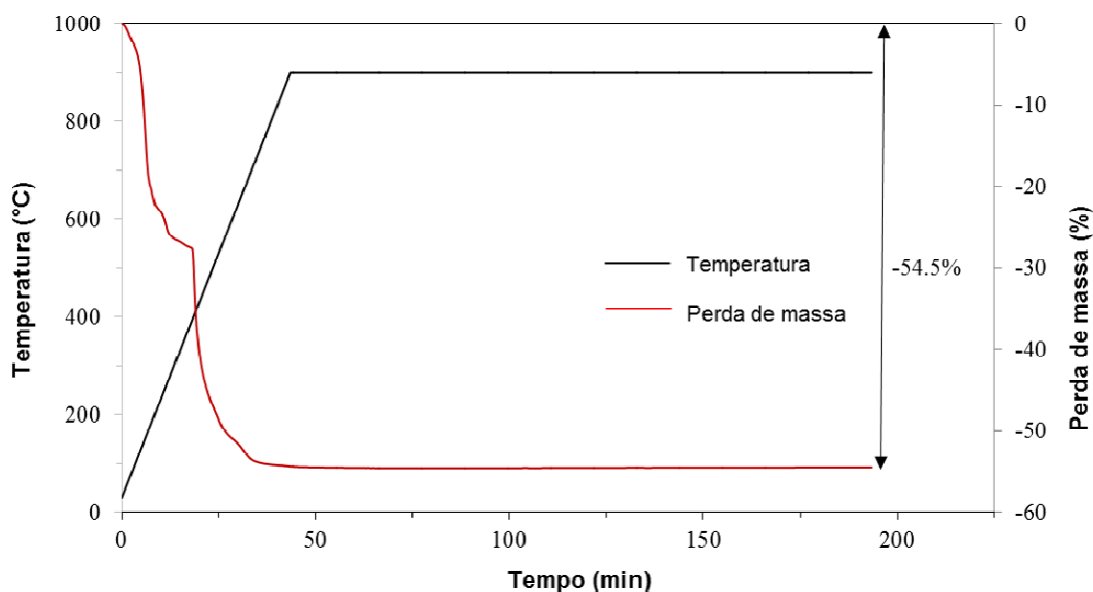
Fonte: Elaborado pela autora.

Gráfico 10 - Termograma do oxalato obtido no processo HCl frio



Fonte: Elaborado pela autora.

Gráfico 11 - Termograma do oxalato obtido no processo HCl quente



Fonte: Elaborado pela autora.

Com os resultados da análise térmica foi possível definir a temperatura e tempo de *roasting* das amostras (850°C durante 40 minutos). Tian, Liu e Zhang (2019) converteram os oxalatos em seus respectivos óxidos a 800°C no tempo de 2 horas. Kumari *et al.* (2018) também utilizaram esses mesmos parâmetros (800°C durante 2h), porém não especificaram como eles foram definidos.

A Tabela 24 apresenta os resultados de perda de massa das amostras após a oxidação comparando-os com os resultados de perda de massa obtidos na análise térmica. Nota-se que todas as amostras apresentaram valores de perda de massa muito próximos dos resultados observados nas análises térmicas. Teoricamente, isso indica a transformação de mais de 98% dos oxalatos em óxidos, nos quatro casos. É importante ressaltar que os resultados de massa final apresentados na terceira coluna (perda de massa real), não representam a eficiência dos processos.

Tabela 24 - Percentual de perda de massa real

	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda de massa real (%)	Perda de massa TG (%)
HCl quente	6,0154	2,7894	53,62	54,5
HCl frio	6,0363	2,8034	53,55	53,9
CH₃COOH quente	6,0640	2,8020	53,79	54,3
CH₃COOH frio	0,7809	0,3616	53,69	54,5

Fonte: Elaborada pela autora.

Outro indicador da formação dos óxidos é a mudança de coloração, que pode ser observada na Fotografia 11, e também foi mostrada por Kumari *et al.* (2018). As amostras que antes apresentavam uma coloração clara, adquiriram coloração escura devido a decomposição térmica do oxalato. (GUPTA, 2004).

Fotografia 11 - Pré *roasting* versus pós *roasting* do oxalato de Nd



Fonte: Registrada pela autora.

Apesar dos indícios da formação dos óxidos de TRs, a comprovação foi realizada através das análises de FRX qualitativa e DRX com refinamento de Rietveld.

A análise de FRX qualitativa (Tabela 25) mostra o Nd como elemento majoritário, presente em concentrações superiores a 50% nos quatro processos, o que corrobora com o percentual de Nd relatado por Kumari *et al.* (2018) (66,5%). Além disso os autores identificaram a presença de 1,2% de Dy, que nessa pesquisa apareceu como elemento traço. Kumari *et al.* (2018) identificaram também a presença de Al (0,34%) como contaminante, porém no difratograma, os autores apresentaram somente picos do óxido de TRs.

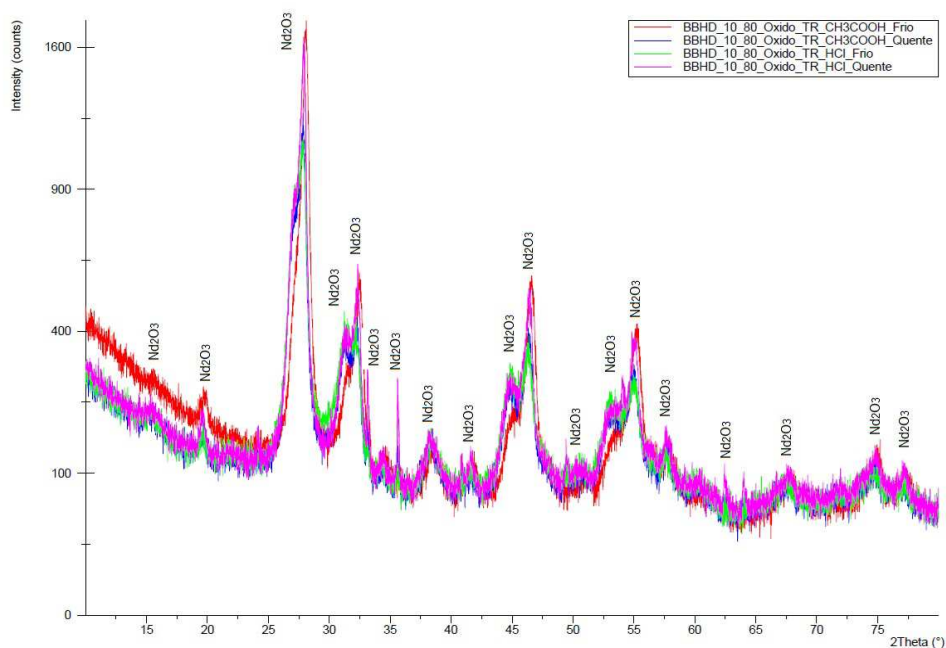
Tabela 25 - FRX qualitativa dos óxidos

Amostra	Composição		
	Elementos majoritários (>50%)	Menor quantidade (5% < x < 50%)	Elementos Traços (< 5%)
HCl quente	Nd	Mg	Dy, Pr
HCl frio	Nd		Dy, Mg
CH ₃ COOH quente	Nd	Eu	Mg, Lu, Zn
CH ₃ COOH frio	Nd	Eu	Dy, Mg

Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 12 apresenta a sobreposição dos difratogramas obtidos para cada uma das amostras. É possível observar a semelhança entre eles, sugerindo que foi obtido o mesmo produto nos diferentes processos, ou seja, o óxido de Nd. Os elementos traços não foram detectados e isso pode ser explicado devido à limitação da técnica de DRX que pode não detectar elementos presentes em quantidades menores que 5%, como foi observado por Antoniassi (2010) e Walker e Paviá (2011). Apesar da análise de FRX apresentar os elementos Eu e Mg em menor quantidade (5% < x < 50%), tais fases não foram detectadas no difratograma.

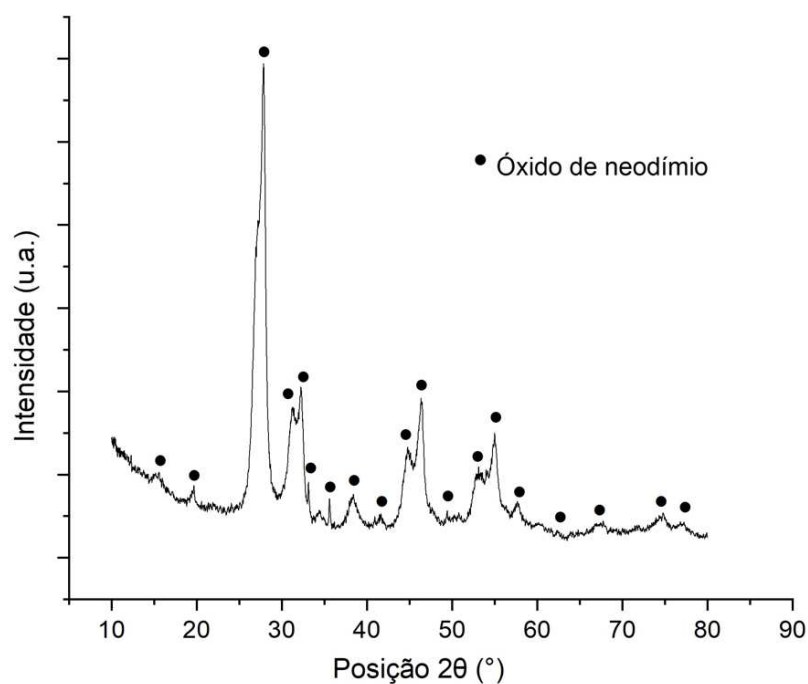
Figura 12 - Difratogramas dos óxidos de Nd sobrepostos



Fonte: A autora.

Devido a semelhança entre os difratogramas, apenas um deles foi utilizado para apresentar em detalhes os picos identificados (Figura 13).

Figura 13 - Difratograma do óxido de Nd obtido no processo HCl frio



*u.a. - unidades arbitrárias

Fonte: A autora.

A Tabela 26 apresenta o resultado quantitativo da análise de DRX onde é possível comprovar a presença majoritária de óxido de Nd. Kumari *et al.* (2018) identificaram através da análise de DRX qualitativa a presença de picos de óxido de TRs e a avaliação da composição química comprovou que 99,7% da amostra era composta por óxido de TRs.

Tabela 26 - DRX e refinamento Rietveld dos oxalatos oxidados

Amostra	Fase	Fórmula química	Ficha (COD)	Estr. Cristalina	Quantificação (%)	Rwp ⁶	G.O.F ⁷
HCl quente	Óxido de neodímio	Nd ₂ O ₃	1537846	Cúbica	100% ⁸	7,06	0,89
HCl frio						6,82	0,84
CH ₃ COOH quente						7,49	0,96
CH ₃ COOH frio						7,67	0,99

Fonte: Elaborada pela autora.

4.2.4 Eficiência dos processos

A Tabela 27 apresenta as eficiências percentuais em duas diferentes situações. A eficiência de lixiviação mostra o percentual de Nd que foi removido da amostra e a eficiência de precipitação representa o quão eficiente foi a precipitação seletiva.

Tabela 27 - Eficiência de lixiviação e precipitação dos processos estudados

	CH ₃ COOH quente	CH ₃ COOH frio	HCl quente	HCl frio
Eficiência de lixiviação (%)	44,50	4,44	34,93	23,99
Eficiência de precipitação (%)	99,80	99,19	99,76	95,68

Fonte: Elaborada pela autora.

⁶ Rwp: fator de qualidade do refinamento. Valores entre 2 e 10 são considerados adequados. (FRANÇA, 2015).

⁷ GOF: fator de qualidade do refinamento. Valores abaixo de 5 refletem um refinamento otimizado. (GOBBO, 2009).

⁸ Considerando as fases detectadas.

O processo realizado com CH_3COOH quente apresentou o melhor potencial de lixiviação, seguido pelo processo HCl quente. É possível notar que os processos frios foram os menos eficientes, em que o CH_3COOH apresentou o pior resultado, muito abaixo do terceiro colocado (HCl frio) em termos de eficiência. Contudo, quando se avaliam as precipitações, todos os processos apresentaram eficiência superior a 95%, o que indica que o método de precipitação seletiva foi adequadamente aplicado, independente do agente lixiviantes utilizado.

A baixa eficiência de lixiviação (>50%) pode ser explicada pela falta de agitação no processo à quente. Behera e Parhi (2016) testaram o efeito da velocidade de agitação e verificaram que a extração de Nd aumentou de 70,29% para 89,76% quando a velocidade de agitação foi aumentada de 200 para 800 RPM. Ainda segundo os autores, aumentando a velocidade de 800 para 1000 RPM não foram identificadas grandes mudanças de eficiência. Porém, um sistema com aquecimento e agitação externa como proposto por Behera e Parhi (2016), acarreta a geração de emissões atmosféricas, o que se optou por evitar nessa pesquisa. Por isso, o sistema foi mantido fechado e sem agitação. A agitação magnética, que poderia ser uma alternativa, foi apontada por München (2016) como um inibidor da lixiviação devido a atração magnética entre as partículas ferrosas e a barra magnética.

A eficiência global, ou seja, a quantidade de óxido de Nd produzida foi calculada associando as quantidades de oxalato obtidas nos processos de precipitação apresentadas na Tabela 21 (item 4.2.2) com as perdas de massa do processo de *roasting* apresentadas na Tabela 24 (item 4.2.3). Isso foi necessário pois a quantidade oxidada não representou a totalidade de oxalato obtida, uma vez que foram removidas amostras para os ensaios de caracterização.

A Tabela 28 apresenta a estimativa da quantidade de óxido obtida em cada um dos processos estudados. Como esperado, os resultados corroboram com as eficiências de lixiviação, apresentando o processo CH_3COOH como o mais eficiente, seguidos dos processos HCl quente, HCl frio e CH_3COOH frio.

Tabela 28 - Estimativa da quantidade de óxido de Nd obtida em cada processo

Processo	Quantidade de óxido estimada (g)
HCl quente	10,93
HCl frio	7,12
CH ₃ COOH quente	13,62
CH ₃ COOH frio	1,33

Fonte: Elaborada pela autora.

Gupta e Krishnamurthy (2005) relataram a presença de óxido de Nd associado a outros ERTs na proporção de 12% na bastnasita da mina Mountain Pass (Califórnia, EUA). Desta forma, é possível concluir que o processo de recuperação que aplicou CH₃COOH quente como agente lixiviante teria capacidade de fornecer quantidade superior de óxido de Nd quando comparado à fonte natural. Além disso, a agitação do sistema pode potencializar a lixiviação e conseqüentemente aumentar o rendimento dos processos.

4.3 Etapa 3

A ACV simplificada foi realizada para os quatro processos aplicados: HCl quente, HCl frio, CH₃COOH quente e CH₃COOH frio, através do método ReCiPe 2016 Midpoint (H) V1.04 / World (2010) H. O *software* foi alimentado com os dados apresentados no inventário, obtidos através de ensaios realizados em laboratório. Os dados de consumo de energia elétrica e emissões atmosféricas foram calculados, os demais foram medidos.

Conforme proposto nesse estudo, a unidade funcional foi definida como a utilização de 1000 mL de agente lixivantes (HCl ou CH₃COOH) e 100 ± 0,1g de amostra moída e oxidada. A delimitação da pesquisa contempla as etapas de lixiviação, filtração à vácuo, precipitação seletiva, filtração simples e secagem.

Neste item são apresentados os resultados referentes a análise do ICV, avaliação do impacto do ciclo de vida e interpretação.

4.3.1 Inventário do ciclo de vida

As Tabelas 29, 30, 31 e 32 trazem o inventário do ciclo de vida dos quatro processos. As informações apresentam os dados referentes às entradas e saídas, respeitando a unidade funcional de $100 \pm 0,1\text{g}$ de amostra (resíduo moído e oxidado).

As massas de papel de filtro utilizadas em todos os processos foram iguais, desta forma, mesmo esse material sendo um resíduo que não pode ser reaproveitado, não haveria diferença entre os impactos dos processos, logo, ele não foi considerado na avaliação do impacto por não ser uma variável destes processos. As perdas apontadas nas saídas são referentes à evaporação das soluções ou às perdas que ocorreram durante as transferências de um recipiente para outro. Apenas no processo de secagem são consideradas como emissões atmosféricas. As diferentes entradas de HCl 37% são justificadas pelo ajuste de pH, que foi diferente em cada processo. Assim como as quantidades de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 10%, que dependeram da quantidade de TRs presente no filtrado.

Tabela 29 - Inventário do processo HCl quente

Etapa	Entradas		Saídas	
Lixiviação	Solução HCl 0.5M	1007,87 g	Amostra + Solução	1105,85 g
	Amostra	100,07 g	Perdas	2,09 g
	Energia	1,65 kWh		
Filtração à vácuo	Papel de filtro	5,32 g	Filtrado	1002,57 g
	Amostra + Solução	1105,85 g	Papel de filtro	5,32 g
	Energia	0,05 kWh	Torta úmida	96,65 g
			Perdas	6,63 g
Precipitação seletiva	Filtrado	1002,57 g		
	HCl 37%	0,85 g	Solução + ppt	1117,9 g
	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 10%	114,48 g		
Filtração simples	Papel de filtro	3,49 g	Filtrado	1056,78 g
	Solução + ppt	1117,9 g	Torta úmida + papel de filtro	60,36 g
			Perdas	4,25 g
Secagem	Energia	84,48 kWh	Oxalato de Nd	23,58 g
	Torta úmida	60,36 g	Emissões	33,29 g
			Papel de filtro	3,49 g

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 30 - Inventário do processo HCl frio

Etapa	Entradas		Saídas	
Lixiviação	Solução HCl 0.5M	1007,87	g	
	Amostra	100,02	g	Amostra + Solução 1107,89 g
	Energia	1,25	kWh	
Filtração à vácuo	Papel de filtro	5,32	g	Filtrado 1010,09 g
	Amostra + Solução	1107,89	g	Papel de filtro 5,32 g
	Energia	0,04	kWh	Torta úmida 94,15 g
				Perdas 3,65 g
Precipitação seletiva	Filtrado	1010,09	g	
	HCl 37%	0,51	g	Solução + ppt 1080,37 g
	C ₂ H ₂ O ₄ 10%	69,77	g	
Filtração simples	Papel de filtro	3,49	g	Filtrado 1035,42 g
	Solução + ppt	1080,37	g	Torta úmida + papel de filtro 44,65 g
				Perdas 3,79 g
Secagem	Energia	84,48	kWh	Oxalato de Nd 15,32 g
	Torta úmida	44,65	g	Emissões 25,84 g
				Papel de filtro 3,49 g

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 31 - Inventário do processo CH₃COOH quente

Etapa	Entradas		Saídas	
Lixiviação	Solução CH ₃ COOH 1M	1002,87	g	Amostra + Solução 1099,42 g
	Amostra	100,03	g	Perdas 3,48 g
	Energia	1,65	kWh	
Filtração à vácuo	Papel de filtro	5,32	g	Filtrado 1001,49 g
	Amostra + Solução	1099,42	g	Papel de filtro 5,32 g
	Energia	0,06	kWh	Torta úmida 88,64 g
				Perdas 9,29 g
Precipitação seletiva	Filtrado	1001,49	g	
	HCl 37%	50,87	g	Solução + ppt 1231,31 g
	C ₂ H ₂ O ₄ 10%	178,95	g	
Filtração simples	Papel de filtro	3,49	g	Filtrado 1150,24 g
	Solução + ppt	1231,31	g	Torta úmida + papel de filtro 80,37 g
				Perdas 4,19 g
Secagem	Energia	84,48	kWh	Oxalato de Nd 29,47 g
	Torta úmida	80,37	g	Emissões 47,41 g
				Papel de filtro 3,49 g

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 32 - Inventário do processo CH₃COOH frio

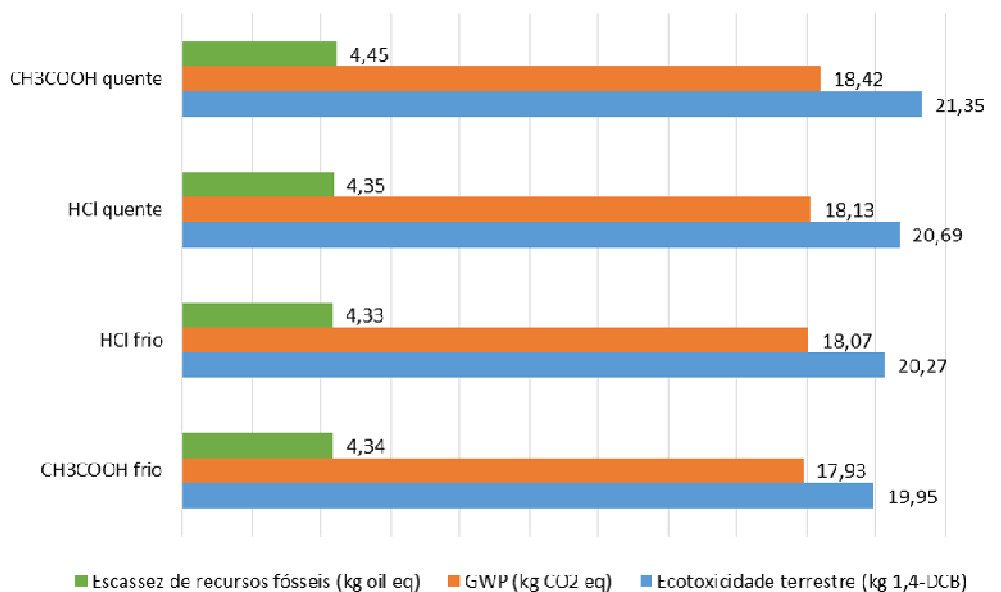
Etapa	Entradas		Saídas		
Lixiviação	Solução CH ₃ COOH 1M	1002,87	g		
	Amostra	100,02	g	Amostra + Solução	1102,89 g
	Energia	1,25	kWh		
Filtração à vácuo	Papel de filtro	5,32	g	Filtrado	986,22 g
	Amostra + Solução	1102,89	g	Papel de filtro	5,32 g
	Energia	0,04	kWh	Torta úmida	113,08 g
				Perdas	3,59 g
Precipitação seletiva	Filtrado	986,22	g		
	HCl 37%	16,80	g	Solução + ppt	1033,16 g
	C ₂ H ₂ O ₄ 10%	30,14	g		
Filtração simples	Papel de filtro	3,49	g	Filtrado	1022,98 g
	Solução + ppt	1033,16	g	Torta úmida + papel de filtro	10,78 g
				Perdas	2,89 g
Secagem	Energia	84,48	kWh	Oxalato de Nd	2,88 g
	Torta úmida	10,78	g	Emissões	4,41 g
				Papel de filtro	3,49 g

Fonte: Elaborado pela autora.

4.3.2 Avaliação do impacto do ciclo de vida

Os resultados da modelagem das categorias de impacto do escopo *midpoint* apresentadas no Apêndice B, mostraram que as três mais significativas para este estudo foram PGW (*potencial global warming*), ecotoxicidade terrestre e escassez de recursos fósseis. Sendo assim, foi realizada a avaliação dos impactos para cada um dos processos avaliados. Observando o Gráfico 12, nota-se que o processo CH₃COOH quente apresentou os maiores impactos quando comparado aos demais. Na sequência aparecem os processos HCl quente, HCl frio e CH₃COOH frio.

Gráfico 12 - Impactos ambientais gerais de cada processo

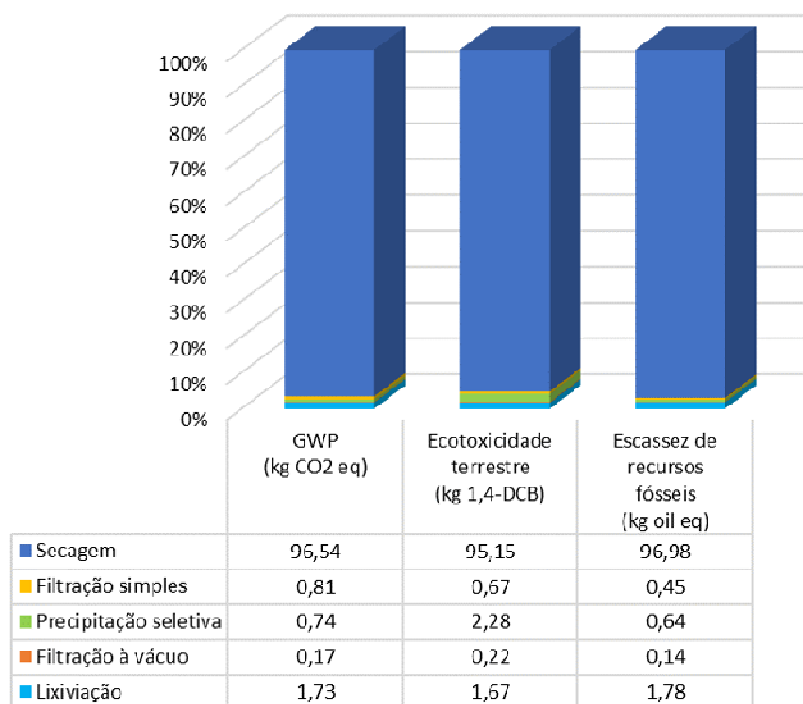


Fonte: Elaborado pela autora.

Com o objetivo de identificar a principal fonte dos impactos ambientais atribuídas aos processos, foi analisada a contribuição de cada uma das 5 etapas que compõem cada processo. Os resultados estão apresentados de forma individual nos Gráficos 13,14, 15 e 16.

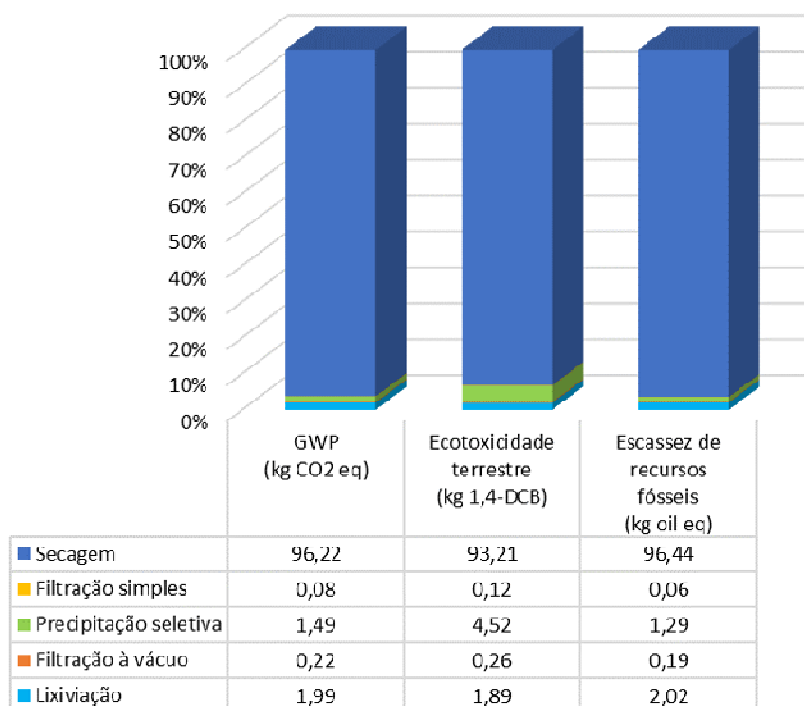
Nota-se que nos quatro processos a secagem foi a etapa responsável por mais de 90% dos impactos nas categorias avaliadas. Como nessa etapa foi abordado somente o consumo de energia da estufa, logo, conclui-se que todo esse impacto está associado ao consumo de energia.

Gráfico 13 - Contribuição das etapas em cada categoria de impacto do processo HCl
frio



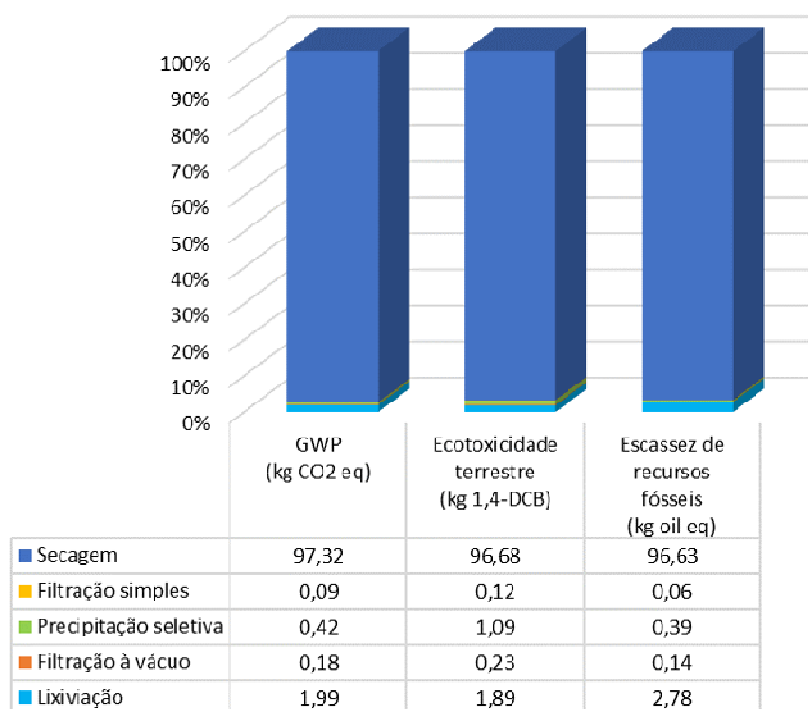
Fonte: Elaborado pela autora.

Gráfico 14 - Contribuição das etapas em cada categoria de impacto do processo HCl
quente



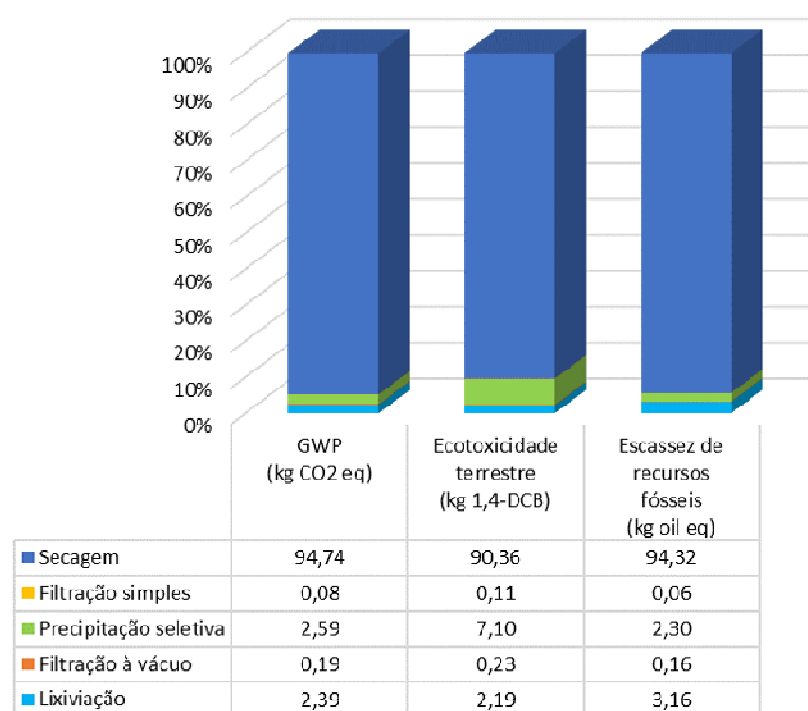
Fonte: Elaborado pela autora

Gráfico 15 - Contribuição das etapas em cada categoria de impacto do processo

CH₃COOH frio

Fonte: Elaborado pela autora.

Gráfico 16 - Contribuição das etapas em cada categoria de impacto do processo

CH₃COOH quente

Fonte: Elaborado pela autora.

Visentin (2019) afirma que os impactos associados a produção de energia elétrica podem variar de acordo com a origem. Por exemplo, em países que utilizam fontes de energia limpas como as hidrelétricas, os impactos são menores quando comparados às termoeletricas. Os dados de energia elétrica desta pesquisa foram adaptados para a matriz energética brasileira, que no ano de 2020 teve sua oferta interna dividida em 8 diferentes fontes, como apresentado na Tabela 33. A maior parte da energia elétrica utilizada no Brasil é proveniente de fontes renováveis, que representam 84,8% de toda a oferta de eletricidade. (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2021).

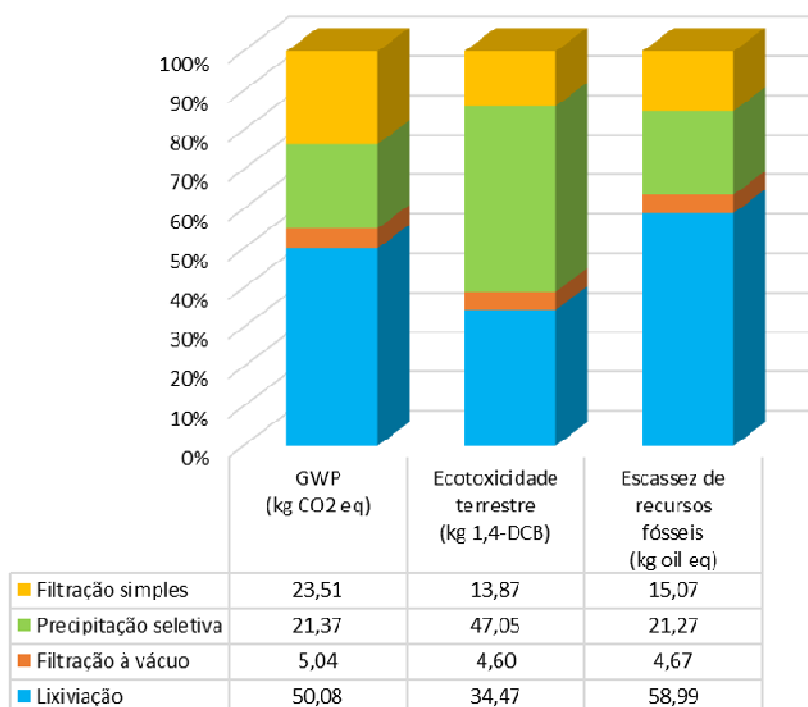
Tabela 33 - Oferta de energia elétrica por fonte no ano de 2020

Fonte	Oferta (%)
Hidráulica	65,2
Biomassa	9,1
Eólica	8,8
Gás Natural	8,3
Carvão e derivados	3,1
Nuclear	2,2
Solar	1,66
Derivados do petróleo	1,6

Fonte: Adaptado de Empresa de Pesquisa Energética (2021).

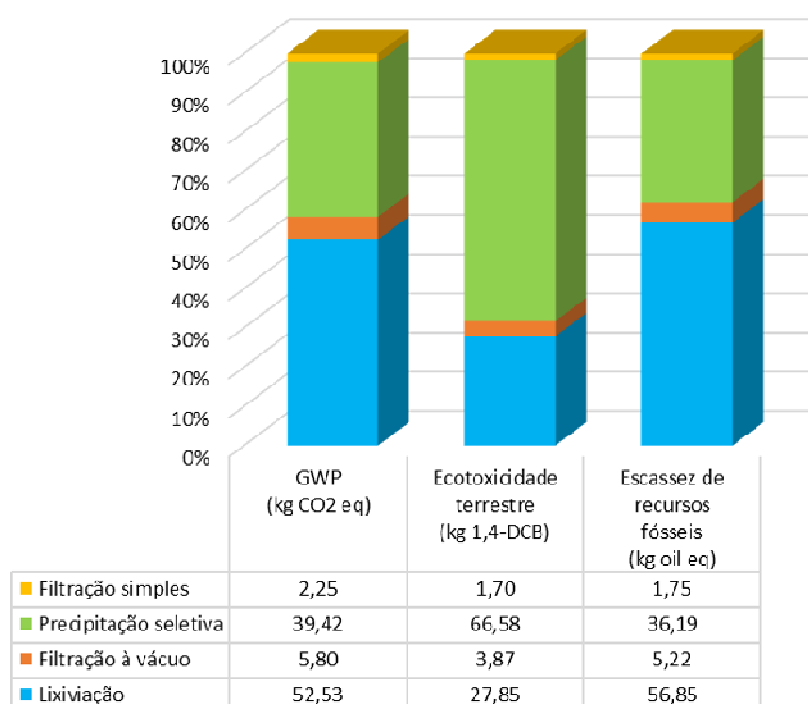
Tendo em vista que em um processo produtivo contínuo não há a necessidade de secar o oxalato nas condições executadas em laboratório, foi realizada uma nova avaliação excluindo-se esse processo. Observando os Gráficos 17, 18, 19 e 20 é possível constatar que a maior parte dos impactos são provenientes das etapas de lixiviação e precipitação seletiva. Li *et al.* (2019) destacaram em seu estudo que, na maioria das categorias de impacto avaliadas, um ou dois componentes foram os responsáveis pela maior parte dos impactos. Diferentemente da secagem, essas etapas envolvem outras entradas, o que requer aprofundamento para entendimento da principal fonte do impacto. Diante desse fato, foram realizadas duas novas avaliações trazendo a abordagem detalhada das etapas de lixiviação e precipitação seletiva para cada um dos quatro processos.

Gráfico 17 - Contribuição das etapas, com exceção da secagem, em cada categoria de impacto do processo HCl frio



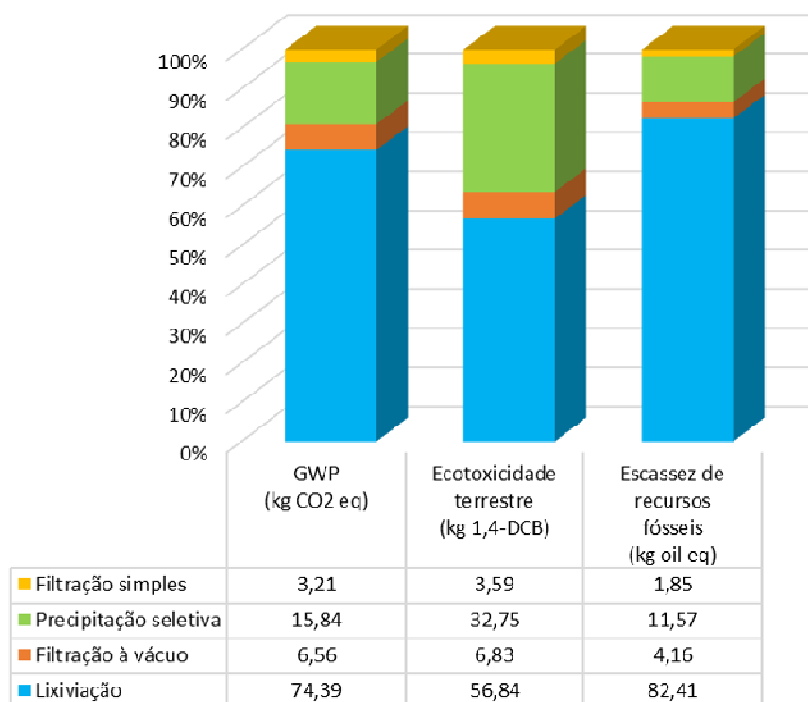
Fonte: Elaborado pela autora.

Gráfico 18 - Contribuição das etapas, com exceção da secagem, em cada categoria de impacto do processo HCl quente



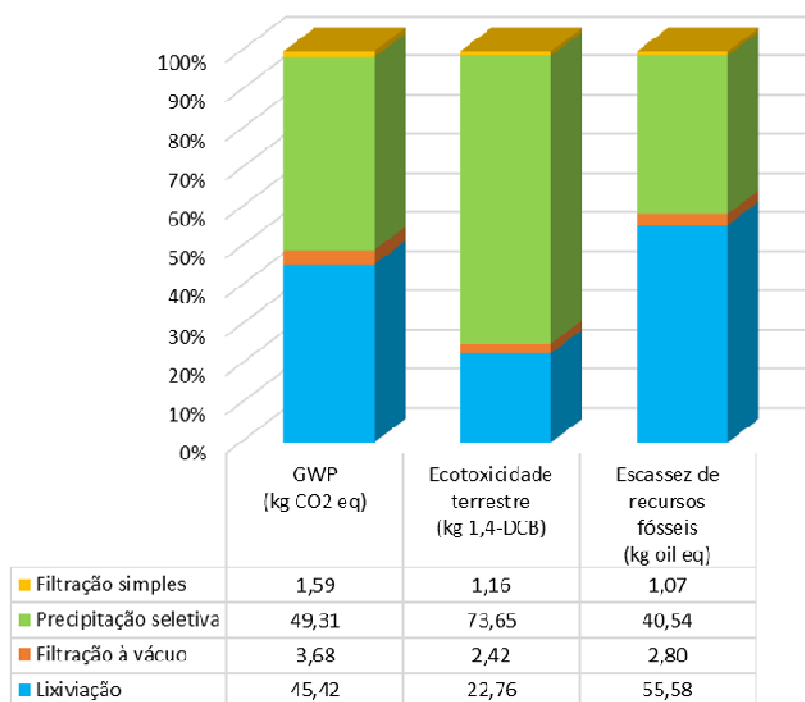
Fonte: Elaborado pela autora.

Gráfico 19 - Contribuição das etapas, com exceção da secagem, em cada categoria de impacto do processo CH₃COOH frio



Fonte: Elaborado pela autora.

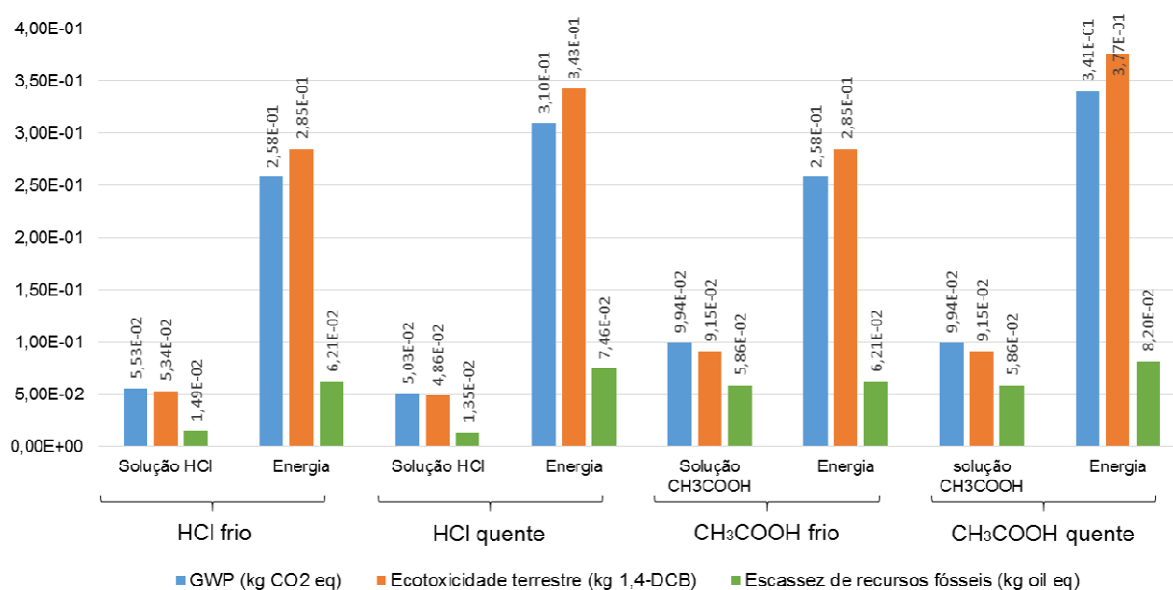
Gráfico 20 - Contribuição das etapas, com exceção da secagem, em cada categoria de impacto do processo CH₃COOH quente



Fonte: Elaborado pela autora.

O Gráfico 21 apresenta o detalhamento do processo de lixiviação, em que a solução lixivante e a energia elétrica compõe as entradas. Nota-se que nos quatro processos a energia elétrica é responsável pela maior parte dos impactos. No caso do processo à quente, a energia elétrica é proveniente da manta de aquecimento. Já no processo à frio, mesmo que não seja necessária uma fonte de calor, foi necessário um equipamento que promovesse a agitação do sistema, o que acabou influenciando nos impactos do processo. Esse mesmo gráfico mostra que o lixivante CH_3COOH tem maior contribuição para os impactos avaliados, quando comparado ao lixivante HCl e que a energia elétrica continua tendo destaque nos impactos ambientais.

Gráfico 21 - Impactos das entradas na etapa de lixiviação dos quatro processos estudados



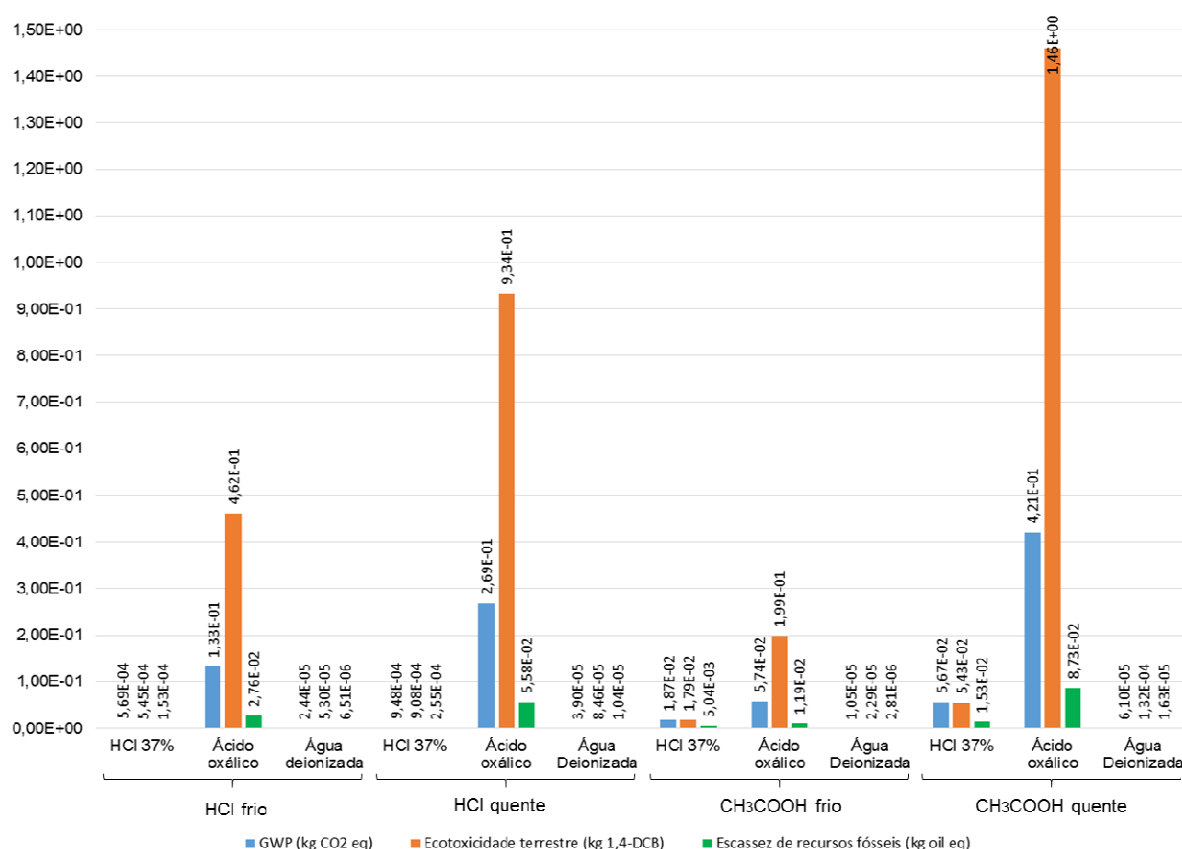
Fonte: Elaborado pela autora.

O Gráfico 22 apresenta os impactos referentes a cada uma das entradas da etapa de precipitação seletiva para os quatro processos. Nota-se que o $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ carrega os maiores impactos nas categorias avaliadas. Liu e Keoleian (2020), estudaram a recuperação de TRs de lâmpadas, e também identificaram o $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ como maior contribuinte nas categorias de impacto avaliadas. Amato *et al.* (2019) afirmam que grande parte dos impactos do $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ estão ligados ao alto consumo de energia associada à sua produção.

A quantidade de $C_2H_2O_4$ utilizada em cada processo dependeu da quantidade de TRs extraídas da amostra, ou seja, quando maior a eficiência de extração, maior é consumo de ácido para precipitação. Isso justifica o fato de o impacto ser maior no processo CH_3COOH quente, uma vez que foi o processo que extraiu a maior quantidade de TRs da amostra, seguido do processo HCl quente, HCl frio e por último, CH_3COOH frio.

O consumo de HCl 37% também se destacou nos processos que aplicaram CH_3COOH como agente lixiviante. Isso pode ser explicado, pois o HCl 37% foi utilizado para o ajuste do pH antes da adição do $C_2H_2O_4$. Como nesses processos foi necessária uma quantidade maior de HCl 37% quando comparada aos processos que aplicaram HCl como agente lixiviante, houve maior influência nos impactos. O consumo de água deionizada está diretamente associado ao consumo de $C_2H_2O_4$, uma vez foi utilizada uma solução 10%.

Gráfico 22 - Impactos das entradas na etapa de precipitação dos quatro processos estudados



Fonte: Elaborado pela autora.

4.3.3 Interpretação

A ACV simplificada aplicada nos quatro processos de recuperação de TRs mostrou que o processo CH_3COOH quente foi o que apresentou o maior impacto, seguido dos processos HCl quente, HCl frio e CH_3COOH frio. Porém as diferenças não foram significativas e a análise detalhada dos processos deixou claro que nos quatro casos, o consumo de energia elétrica foi responsável por mais de 90% dos impactos.

A avaliação das etapas de forma individual destacou o consumo de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ como um potencial contribuinte para os impactos avaliados no caso da precipitação. Quanto a etapa de lixiviação, a energia aparece novamente como responsável pela maior parte dos impactos.

Há pesquisas que trazem o consumo de energia elétrica como o maior responsável pelos impactos associados aos processos de recuperação de TRs. (KARAL *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2019; YANG *et al.*, 2019). Li *et al.*, (2019) destacaram em seu estudo o alto consumo de energia elétrica e por consequência a grande contribuição nas categorias GWP e esgotamento de combustíveis fósseis.

O consumo de químicos também é relatado como uma fonte significativa de impactos, com destaque para a toxicidade. (PELL *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2019; LIU; KEOLEIAN, 2020; YANG *et al.*, 2019).

A substituição do $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ devido à ausência de informação na base de dados traz incertezas aos resultados e para diminuí-las é desejável o desenvolvimento de um inventário específico para esse material. (VAHIDI; ZHAO; 2017).

Nota-se a energia como o principal fator em torno dos processos avaliados, com isso, é clara a necessidade de estudarem formas de reduzir o consumo de energia e ao mesmo tempo manter a eficiência dos processos. Li *et al.* (2019) destacam que o fato de alguns componentes dominarem várias categorias, possibilita a diminuição significativa dos impactos ambientais com a melhoria de apenas uma etapa de um processo.

4.4 Etapa 4

Na Etapa 4 é apresentada a avaliação da viabilidade econômica dos quatro processos estudados e está dividida em duas partes: custo de produção e viabilidade econômica.

4.4.1 Custos de produção

Levando em consideração que os agentes lixiviantes HCl e CH₃COOH foram utilizados nas concentrações de 0,5M e 1,0M, respectivamente, foi necessário calcular o preço de custo das soluções. O mesmo ocorreu com o C₂H₂O₄ que foi utilizado na concentração de 10%. A Tabela 34 apresenta o custo das soluções calculados de acordo com preços da Tabela 8 (item 3.5.1).

Tabela 34 - Custo das soluções

Solução	Custo/ Litro (R\$)
CH ₃ COOH 1,0M	1,73
HCl 0,5M	1,09
C ₂ H ₂ O ₄ 10%	4,84

Fonte: Elaborado pela autora.

A Tabela 35 traz os consumos totais de cada matéria-prima e insumos com seus respectivos custos em cada processo avaliado. Na última linha está apresentado o custo total onde é possível observar que o processo CH₃COOH quente apresentou maior custo de execução, seguido do processo CH₃COOH frio, HCl frio e HCl quente. Porém, as diferenças de custo entre um processo e outro não chegaram a 5%.

Tabela 35 - Consumos e custos de matérias-primas e insumos por processo avaliado em escala laboratorial

	HCl quente		HCl frio		CH ₃ COOH quente		CH ₃ COOH frio	
	Total consumido	Custo (R\$)	Total consumido	Custo (R\$)	Total consumido	Custo (R\$)	Total consumido	Custo (R\$)
Solução HCl 0.5M (mL)	1007,87	1,09	1007,87	1,09	NA	NA	NA	NA
Solução CH ₃ COOH 0.5M (mL)	NA	NA	NA	NA	1002,87	1,73	1002,87	1,73
Energia ¹ (KWh)	1,70	1,19	1,29	0,90	1,71	1,20	1,29	0,90
Solução C ₂ H ₂ O ₄ 10% (mL)	114,48	0,55	69,77	0,34	178,95	0,87	30,14	0,15
HCl 37% (mL)	0,85	0,02	0,51	0,01	50,87	1,31	16,80	0,43
Energia ² (KWh)	84,48	59,14	84,48	59,14	84,48	59,14	84,48	59,14
Total		61,99		61,48		64,24		62,35

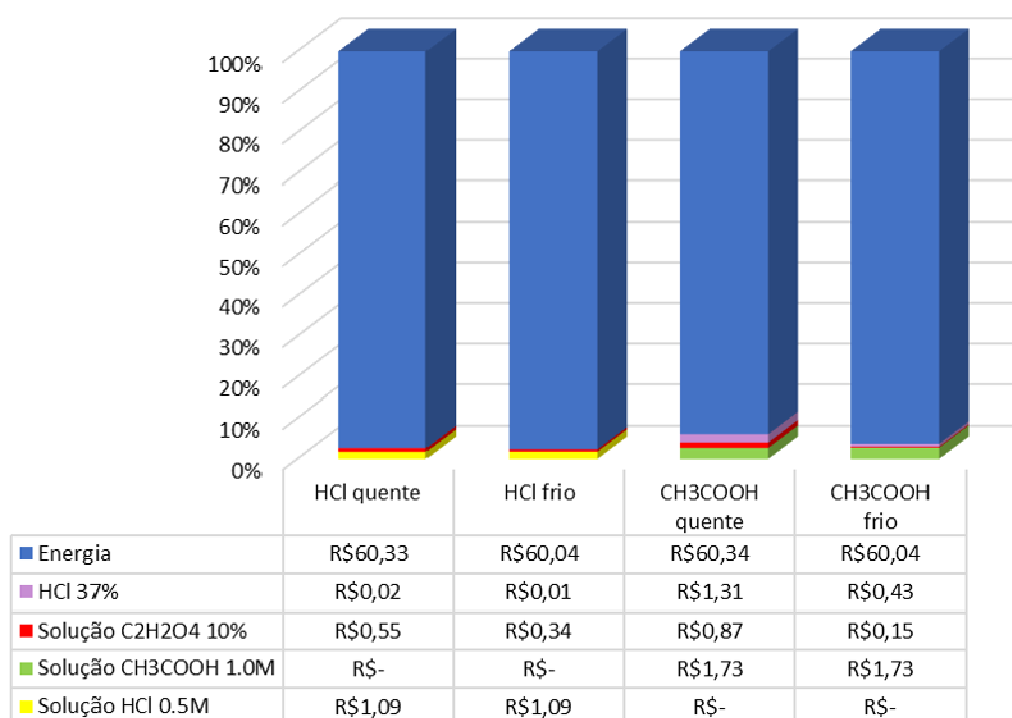
Fonte: Elaborada pela autora.

¹Energia referente aos processos de lixiviação e filtração à vácuo.

²Energia referente ao processo de secagem (24h 60°C).

O Gráfico 23 representa a contribuição do preço de cada componente (insumo ou matéria-prima) no custo total dos processos. Nota-se que a energia é responsável por mais de 90% dos custos, devido ao tempo de secagem adotado (24h 60°C).

Gráfico 23 - Contribuição dos custos de matérias-primas e insumos nos processos avaliados



Fonte: Elaborado pela autora.

Levando em consideração que em um processo produtivo contínuo não há a necessidade de secar o oxalato de Nd nas condições executadas em laboratório, foi realizada uma simulação de custos excluindo-se a energia consumida na secagem (Figura 14).

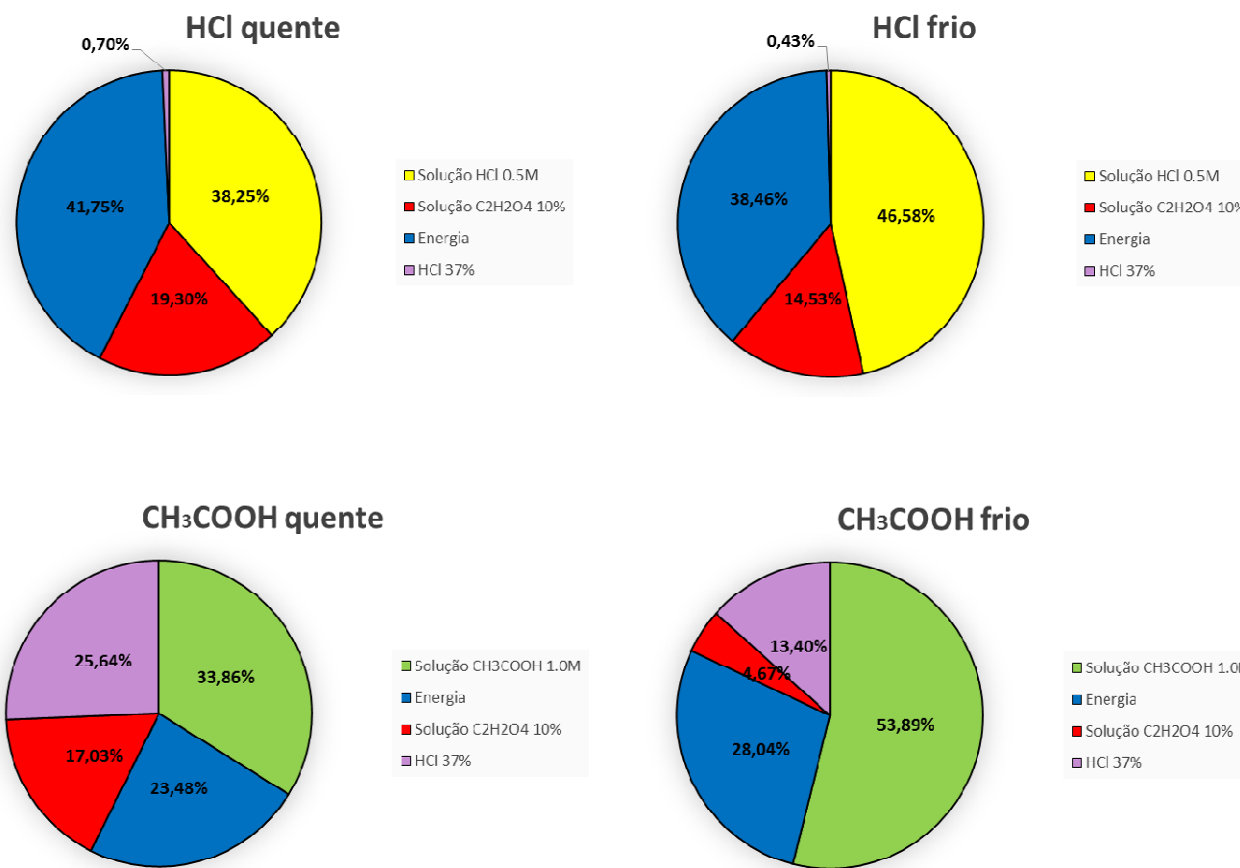
O conjunto de gráficos da Figura 14 mostra que o gasto com energia continua sendo um fator importante nos processos avaliados. Sua contribuição atingiu pouco menos de um quarto no processo CH₃COOH quente (23,48%) e superou essa medida nos demais processos (HCl quente 41,75%; HCl frio 38,46%; CH₃COOH frio 28,04%). O fato de se realizar os processos a frio, não os eximiu do consumo de energia elétrica para a agitação do sistema de lixiviação (Agitador de Wagner).

As soluções lixiviantes também representam uma grande parcela dos custos inerentes aos processos, chegando a responder por mais da metade (53,89%) no caso do processo CH_3COOH frio. Logo em seguida, com 46,58% de contribuição, está o processo HCl frio. Já os processos realizados à quente apresentaram parcelas menores: HCl quente (38,25%) e CH_3COOH quente (33,86%).

O consumo de HCl 37% foi o item que apresentou as maiores diferenças de contribuição entre os processos, sendo responsável por menos de 1% nos processos que utilizam HCl 0,5M como agente lixivante: HCl quente (0,70%) e HCl frio (0,43%). Já nos processos que aplicaram CH_3COOH como agente lixivante os valores foram bem maiores: CH_3COOH quente (25,64%) e CH_3COOH frio (13,40%). Tal diferença entre os processos é explicada pela necessidade de ajuste do pH feito com HCl 37%, que no caso do lixivante CH_3COOH exigiu maior quantidade deste ácido.

O $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, utilizado na precipitação dos ETRs, foi responsável por apenas 4,67% dos custos no processo CH_3COOH frio. Já nos demais processos os resultados chegaram a até quatro vezes esse percentual: HCl quente (19,30%), HCl frio (14,53%) e CH_3COOH quente (17,03%). Essa diferença pode ser explicada pela baixa eficiência de lixiviação dos ETRs observada no processo CH_3COOH frio, logo, menor foi a quantidade de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 10% necessária na precipitação desses elementos. Em contrapartida os demais processos apresentaram, eficiências maiores e por isso consumiram maiores volumes de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, que inclusive, é a solução que tem o maior custo por litro dentre todas avaliadas.

Figura 14 - Contribuição das matérias-primas e insumos no custo total do processo



Fonte: Elaborado pela autora.

4.4.2 Avaliação da viabilidade econômica dos processos

Para que fosse possível fazer a comparação de custos, foi necessário desconsiderar o processo de secagem e simular o processo de *roasting* da amostra. Essa ação foi tomada pois em um processo contínuo a secagem pode ser desconsiderada, visto que o *roasting* é o processo seguinte.

Levando em consideração os resultados de óxido de Nd obtidos (Tabela 28 item 4.2.4) e as condições de processo que levaram a esses resultados (40 minutos a 850°C), foi calculado o consumo de energia e o seu custo.

A simulação apontou que o consumo de energia para atender à essa demanda seria de 4,69 KWh. Levando em consideração o custo da energia já calculado (R\$0,70/ KWh), o processo de *roasting* teria um custo de R\$3,28.

Na segunda coluna da Tabela 36 são apresentados os custos dos processos sem a etapa de secagem, aos quais foi somada a quantia de R\$3,28 referente ao *roasting*. O custo total dos processos está apresentado na terceira coluna dessa mesma tabela.

Tabela 36 - Simulação de custo dos processos com a etapa de *roasting*

Processo	Custo sem a secagem(R\$)	Custo total com o processo de <i>roasting</i> (R\$)
HCl quente	2,85	6,13
HCl frio	2,34	5,62
CH ₃ COOH quente	5,10	8,38
CH ₃ COOH frio	3,21	6,49

Fonte: Elaborado pela autora.

A Tabela 37 apresenta as quantidades de óxido de Nd obtidas nos processos, o custo envolvido em cada processo, a receita e o lucro. É possível observar que não há viabilidade econômica nos processos aplicados, pois valor atribuído ao lucro apresentou valor negativo, ou seja, os processos não são lucrativos.

Tabela 37 - Dados relativos à 100g de amostra

Processo	Óxido de Nd obtido (g)	Custo total do processo (R\$)	Receita (R\$)	Lucro (R\$)
HCl quente	10,93	6,13	3,90	-2,23
HCl frio	7,12	5,62	2,54	-3,08
CH ₃ COOH quente	13,62	8,38	4,86	-3,52
CH ₃ COOH frio	1,33	6,49	0,47	-6,02

Fonte: Elaborado pela autora.

Levando em consideração que no processo de *roasting* seria possível colocar na mufla uma quantidade maior de amostra e ainda assim manter o mesmo custo energético, foi feita uma simulação para 1000 gramas de amostra lixiviada. A obtenção do óxido de Nd foi calculada de forma proporcional, com base nos resultados da segunda coluna da Tabela 38.

A Tabela 38 apresenta essa nova simulação, onde pode-se observar que nos processos que utilizaram HCl como agente lixiviante, o lucro aumentou, chegando a atingir R\$7,28 positivos no caso do processo HCl quente. Por outro lado, os processos que aplicaram CH₃COOH como agente lixiviantes não foram lucrativos, pois o custo é maior que a receita.

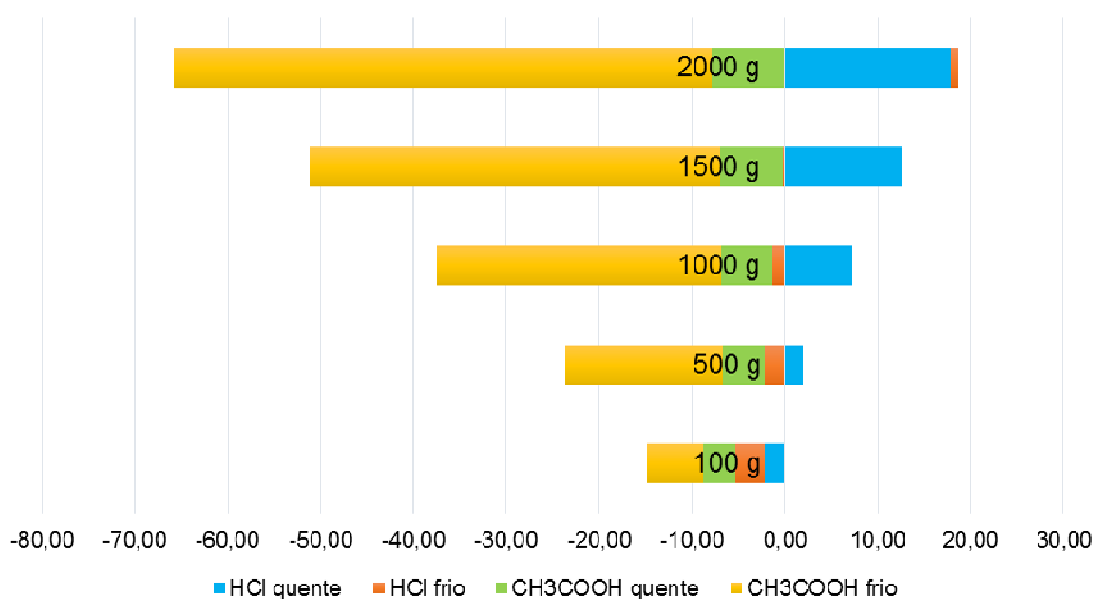
Tabela 38 - Dados relativos à 1000g de amostra

Processo	Óxido de Nd obtido (g)	Custo total do processo (R\$)	Receita (R\$)	Lucro (R\$)
HCl quente	109,3	31,78	39,06	7,28
HCl frio	71,2	26,68	25,44	-1,24
CH ₃ COOH quente	136,2	54,38	48,68	-5,7
CH ₃ COOH frio	13,3	35,38	4,75	-30,63

Fonte: Elaborado pela autora.

Tendo em vista a tendência observada nos resultados obtidos, foi criado o Gráfico 24 que apresenta a simulação para até 2000g de amostra lixiviada. É possível observar que a tendência de aumento do lucro dos processos que utilizaram HCl como agente lixiviante se confirma. Da mesma forma, observa-se a confirmação da tendência de diminuição dos lucros associados aos processos que aplicaram CH₃COOH como agente lixiviante.

Gráfico 24 - Lucros simulados para 100, 500, 1000, 1500 e 2000g de amostra



Fonte: Elaborado pela autora.

É importante ressaltar que quantidades maiores a serem oxidadas podem requerer uma mufla maior, o que possivelmente irá influenciar diretamente nos custos devido a diferença de potência do equipamento.

Ippolito *et al.* (2022) evidenciaram que com o aumento na capacidade de produção é possível aumentar o lucro, mas destacam que o preço de venda da TRs influencia na viabilidade econômica de um processo.

4.5 Etapa 5

A caracterização da amostra moída através da análise térmica foi essencial para determinar a temperatura e o tempo de *roasting* de modo a evitar o consumo desnecessário de energia. Mesmo que não tenha ocorrido a oxidação completa da amostra na temperatura (900°C) e tempo (30 minutos) utilizados nessa pesquisa, o

parâmetro de tempo foi muito menor quando comparado ao utilizado por outros autores. Reisdörfer (2019) e Kumari *et al.* (2018) realizaram a oxidação das amostras em 8 e 6 horas respectivamente. Tempos de *roasting* elevados têm impacto no consumo de energia elétrica e por isso devem ser vistos com atenção.

Quanto aos processos de lixiviação, foi observado que aqueles realizados à quente apresentaram os maiores rendimentos, isso se deve ao fato de a temperatura favorecer as reações químicas. Dentre os agentes lixiviantes, foi evidenciado que o CH_3COOH 1,0M apresentou a maior eficiência de extração quando utilizado à quente (44,5%), e a pior eficiência quando o processo é realizado à frio (4,4%). Já em relação ao HCl 0,5M, o processo à quente apresentou rendimento de 34,9% e à frio de 23,9%.

Acredita-se que a agitação do sistema no processo de lixiviação à quente e a oxidação completa da amostra podem aumentar o rendimento. Porém, no que diz respeito a lixiviação, é necessário a utilização de equipamentos adequados de modo a manter o sistema fechado, evitando a liberação das emissões atmosféricas geradas para o ambiente.

O ajuste do pH antes da precipitação seletiva foi um ponto importante nos processos que utilizaram CH_3COOH devido ao grande consumo de HCl 37% que refletiu tanto na avaliação ambiental quanto na econômica. A utilização de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 10% promoveu a precipitação de mais de 95% de dos ETRs nos quatro processos, confirmando sua alta eficiência na formação do oxalato de TRs. O óxido de TRs foi obtido através do processo de *roasting* do oxalato e a análise térmica foi novamente essencial para definição das condições ideais.

O estudo de ACV simplificado mostrou que a energia é maior responsável pelos impactos associados aos processos nas categorias avaliadas. Foram apontadas as três etapas onde houve o consumo de energia: lixiviação, filtração à vácuo e secagem. Considerando um processo industrial, a etapa da secagem poderia ser excluída, pois o processo que segue é o *roasting*. Nessa pesquisa a secagem foi utilizada devido a necessidade de se caracterizar o material antes que ele seguisse no processo. Simulando os impactos com a exclusão desta etapa, foi observado um cenário desfavorável para o processo que utilizou CH_3COOH . Isso se deve ao próprio agente lixivante, ao alto consumo de HCl 37% para o ajuste do pH e ao consumo de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Seu consumo está diretamente ligado ao rendimento da

lixiviação, logo, pelo fato do processo CH_3COOH à quente ter apresentado o melhor rendimento, teve como resultado o maior consumo de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ e por consequência maiores impactos ambientais. O ajuste do pH feito com HCl 37% também foi um fator chave nos impactos do processo CH_3COOH devido ao alto consumo. Nesse caso a substituição por outro ácido pode ser uma alternativa para tentar diminuir os impactos associados, mas pelo fato de os ácidos orgânicos serem mais fracos, é esperado maior consumo de ácido para ajuste do pH.

A avaliação econômica também mostrou que a energia elétrica é o principal responsável pelos custos envolvidos nos processos. Uma nova avaliação foi realizada através da exclusão das etapas de secagem e simulação de um processo de *roasting* para substituí-la. Foi evidenciado que os maiores custos estavam associados aos processos que utilizaram CH_3COOH como agente lixiviante. Além disso, os resultados mostram que não há viabilidade econômica no processo CH_3COOH , apesar deste ter apresentado maior rendimento. Mesmo aumentando a produção a situação fica cada vez mais negativa e isso se deve ao alto consumo de HCl 37% e $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Considerando que a viabilidade econômica é essencial para a execução de um projeto, no cenário aqui apresentado, é inviável executar o processo de recuperação de TRs com o lixiviante CH_3COOH . Mudanças nos preços de matérias-primas e insumos, além do preço de mercado das TRs tem impacto direto no custo, podendo reverter os resultados.

Considerando a avaliação através da perspectiva produtiva, ambiental e econômica, o agente lixiviante HCl 0,5M apresentou os melhores resultados.

De maneira geral, a recuperação de ETRs de REEE se mostra como uma alternativa para suprir parte da demanda do mercado por tais elementos. A utilização desses resíduos como fontes secundárias impacta o meio ambiente de forma positiva não só ao diminuir a necessidade de extração de ETRs virgens, mas também os impactos ambientais negativos associados à atividade. Além disso, evita que esses REEE sejam descartados de forma inadequada, provocando a contaminação do solo e da água. Portanto, é preciso que os métodos de recuperação utilizados sejam avaliados considerando não apenas o rendimento e a viabilidade econômica, mas também os impactos ambientais negativos envolvidos. Dessa forma, é possível definir e escolher os processos que melhor se encaixem em um cenário de sustentabilidade.

5 CONCLUSÃO

Esta pesquisa mostrou que tanto o CH_3COOH 1,0M quanto o HCl 0,5M são soluções ácidas com potencial para lixiviação de ETRs de ímas NdFeB, principalmente quando são utilizadas à quente (95°C). Quanto a eficiência, o CH_3COOH 1,0M apresentou resultados superior (44,50%) ao HCl 0,5M (34,93%) no que se refere à remoção de ETRs da amostra. Já nos processos à frio, o CH_3COOH 1,0M resultou em 4,44% de extração enquanto o HCl 0,5M atingiu 23,55%. Acredita-se que a oxidação incompleta da amostra e a ausência de agitação do sistema à quente tenham influenciado nos rendimentos.

A avaliação ambiental através da ACV simplificada mostrou que os maiores impactos ambientais negativos associados aos processos estão relacionados ao consumo de energia elétrica. Uma vez desconsiderando-o e avaliando os processos de forma individual, foi observado que o processo em que estão alocados os maiores impactos ambientais negativos é no CH_3COOH à quente, seguido do processo HCl quente. Foi observado que os maiores impactos estão também ligados aos maiores rendimentos, uma vez que o $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, principal contribuinte para os impactos na etapa de precipitação seletiva, foi adicionado de forma proporcional à quantidade de TRs extraídas da amostra. O processo CH_3COOH quente teve ainda a influência dos impactos do HCl 37% adicionado para o ajuste do pH, que nesse processo foi maior quando comparado aos demais. De maneira geral, o processo CH_3COOH 1,0 M quente apresentou os maiores impactos nas categorias avaliadas, seguido do processo HCl 0,5 quente, HCl 0,5 frio e CH_3COOH frio.

Na avaliação econômica o consumo de energia elétrica foi identificado como responsável por mais de 60% dos custos nos processos realizados em laboratório. Quando se considera um cenário mais próximo do industrial, ou seja, com volume de produção maior, esse percentual diminui, mas ainda assim continua sendo um dos maiores contribuintes.

O processo CH_3COOH 1,0M quente apresentou os maiores custos de execução e isso está associado não só ao custo da própria solução como ao alto consumo de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ e de HCl 37%. Tal situação conduziu esse processo a um cenário de inviabilidade econômica. Por outro lado, o processo HCl 0,5M quente

apresentou os melhores resultados quanto a viabilidade econômica, demonstrando assim potencial de atender ao mercado de ETRs e gerar lucro.

A recuperação de Nd através da aplicação de HCl 0,5M à quente como agente lixiviante, mostrou-se como uma alternativa promissora, capaz de associar o rendimento ao desempenho ambiental e econômico.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Entende-se que o presente estudo abriu oportunidades de pesquisas mais amplas que podem ampliar e enriquecer os resultados. Desta forma, aqui são feitas algumas sugestões para desenvolvimentos futuros:

- a) executar os processos promovendo a agitação do sistema e avaliar o rendimento;
- b) testar novos ácidos para o ajuste do pH;
- c) utilizar a análise de FRX quantitativa na determinação das composições;
- d) estudar a viabilidade de se reintroduzir o filtrado no processo de lixiviação;
- e) qualificar e quantificar as emissões geradas nos processos de lixiviação à quente;
- f) avaliar a viabilidade econômica industrial dos processos (incluindo aquisição de equipamentos, mão de obra, custos ambientais, depreciação, etc).

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR ISO 14040**: Gestão ambiental: avaliação do ciclo de vida: princípios e estrutura. Rio de Janeiro: ABNT, 2009a. Versão Corrigida: 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR ISO 14044**: Gestão Ambiental: avaliação do ciclo de vida: requisitos e orientações. Rio de Janeiro: ABNT, 2009b, Versão Corrigida: 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR ISO 14001**: sistemas de gestão ambiental: requisitos com orientações para uso. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.
- ABRAÃO, Alcídio. **Química e Tecnologia das Terras Raras**. Série Tecnológica Mineral 66. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.212p.
- ABRAHAMI, S. T., XIAO, Y., YANG, Y. Rare-earth elements recovery from post-consumer hard-disc drives. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, [s.l.], v. 124, n. 2, p. 106-115, 8 dez. 2014.
- AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL (ABDI). Logística reversa de equipamentos eletroeletrônicos: análise de viabilidade técnica e econômica. Brasília, DF: ABDI, 2012. Disponível em: encr.pw/V0WSZ. Acesso em: 10 out. 2020.
- ALI, Saleem H. Social and environmental impact of the rare earth industries. **Resources**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 123-134, 2014. Documento em PDF.
- ALONSO, E. *et al.* Evaluating rare earth element availability: a case with revolutionary demand from clean technologies. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 46, n. 6, p. 3406-3414, 2012.
- ALVES, D. P. *et al.* The role of rare earth elements in wind energy and electric mobility, EUR 30488 EN, Publication Office of the European Union, Luxembourg, 2020.
- AMATO, A. *et al.* Sustainability analysis of innovative technologies for the rare earth elements recovery. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 106, p. 41-53, 2019.
- ANTONIASSI, Juliana Lívi. A difração de raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Minas e de Petróleo. São Paulo, 2010.
- ARGENTA, A. B. *et al.* Supercritical CO₂ extraction of indium present in liquid crystal displays from discarded cell phones using organic acids. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 120, p.95–101, 2017.

ASKELAND, Donald R.; WRIGHT, Wendelin J. **Ciência e engenharia dos materiais**. 2. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015. xvii, 648 p.

BALDÉ, C.P., FORTI V., GRAY, V., KUEHR, R., STEGMANN, P. **The Global E-waste Monitor – 2017**, United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna. Disponível em: https://collections.unu.edu/eserv/UNU:6341/Global-E-waste_Monitor_2017__electronic_single_pages_pdf. Acesso em: 10 jan. 2022.

BAUMANN, H., BOONS, F., BRAGD, A. Mapping the green product development field: engineering, policy and business perspectives. **Journal of Cleaner Production**. v.10, p. 409-425, 2002.

BECCALI, M., *et al.* Solar heating and cooling systems versus conventional systems Assisted by photovoltaic: Application of a simplified LCA tool. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 156, p. 92-100, 2016.

BECCI, A., BEOLCHINI, F., AMATO, A., Sustainable Strategies for the Exploitation of End-of-Life Permanent Magnets. **Processes**, [s.l.], v. 9, n. 5, p. 857, 2021.

BEHERA, S. S.; PARHI, P. K. Leaching kinetics study of neodymium from the scrap magnet using acetic acid. **Separation and Purification Technology**, v. 160, p. 59–66, 2016.

BIAN, Y.Y. *et al.* Recovery of rare earth elements from permanent magnet scraps by pyrometallurgical process. **Rare Metals**, 2015.

BINNEMANS, K. *et al.* Recycling of rare earths: a critical review. **Journal of Cleaner Production**. v. 51, p. 1-22, 2013.

BJØRN, Anders; LAURENT, Alexis; OWSIANIAK, Mikołaj; MOLIN, Christine. Life Cycle Inventory Analysis. In: HAUSCHILD, Michael Z.; ROSENBAUM, Ralph K.; OLSEN, Stig Irving (ed). **Life Cycle Assessment: Theory and Practice**. Ed 1. Cham: Springer, pág. 9-16, 2018.

BORRA, C. R. *et al.* Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud). **Minerals Engineering**, v. 76, p. 20–27, 2015.

BOTTOM, Rob. Thermogravimetric Analysis. *In*: GABBOTT, Paul. **Principles and applications of thermal analysis**. 1ª edição: Blackwell Publishing, pág. 87-118, 2008.

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. Brasília, DF: Presidência da República, 2010. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm. Acesso em: 28 jan. 2022.

BRASIL. **Decreto nº 10.240, de 12 de fevereiro de 2020**. Regulamenta o inciso VI do caput do art. 33 e o art. 56 da Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, e

complementa o Decreto nº 9.177, de 23 de outubro de 2017, quanto à implementação de sistema de logística reversa de produtos eletroeletrônicos e seus componentes de uso doméstico. Brasília, DF: Presidência da República, 2020. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/decreto-n-10.240-de-12-de-fevereiro-de-2020-243058096>. Acesso em: 28 jan. 2022.

BRASIL. **Decreto nº 10.657, de 24 de março de 2021**. Institui a Política de Apoio ao Licenciamento Ambiental de Projetos de Investimentos para a Produção de Minerais Estratégicos - Pró-Minerais Estratégicos, dispõe sobre sua qualificação no âmbito do Programa de Parcerias de Investimentos da Presidência da República e institui o Comitê Interministerial de Análise de Projetos de Minerais Estratégicos. Brasília, DF: Presidência da República, 2021a. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/decreto-n-10.657-de-24-de-marco-de-2021-310367287>. Acesso em: 28 jan. 2022.

BRASIL. **Resolução nº 2, de 18 de junho de 2021**. Define a relação de minerais estratégicos para o País, de acordo com os critérios de que trata o art. 2º do Decreto nº 10.657, de 24 de março de 2021b. Brasília, DF: Presidência da República, 2021. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-n-2-de-18-de-junho-de-2021-327352416>. Acesso em: 28 jan. 2022.

CALLISTER, William D; RETHWISCH, David G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. xxi, 817 p

CAMPBELL, J. **Complete Casting Handbook: Metal Casting Processes, Metallurgy, Techniques and Design**. 2. ed. Elsevier, 2015.

CANEVAROLO JÚNIOR, Sebastião V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3. ed. São Paulo: Artliber, 2010, 444 p.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (CGEE). **Usos e aplicações de TRs no Brasil: 2012-2030**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2013.

CHAGNES, A., COTE, G., EKBERG, C., NILSSON, M., RETEGAN, T. **WEEE recycling: Research, development, and policies**. 2016. Elsevier.

CHEN, W. *et al.* A strategy for dissolution and separation of rare earth oxides by novel Brønsted acidic deep eutectic solvents. **Green Chemistry**. 2019.

CHUNSHENG, L. *et al.* Clean separation technologies of rare earth resources in China. **Journal of Rare Earths**. v. 31, n. 4, p. 311, 2013.

CIENFUEGOS, Freddy; VAITSMAN, Delmo Santiago. **Análise instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000. 606 p

CUCCHIELLA, F., D'ADAMO, I., KOH, S. C., ROSA, P., Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams, **Renew. Sustain. Energy Rev.**, vol. 51, p. 263–272, 2015.

DALLAGO, Rogério Marcos *et al.* **Extração e recuperação de prata e mercúrio em efluentes gerados na determinação de DQO empregando métodos físico-**

químicos. Eng. Sanit. Ambient., Rio de Janeiro, v. 13, n. 2, p. 121-125, June 2008. Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522008000200001&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 04 Nov. 2019.

DU, X., GRAEDEL, T. E. Uncovering the Global Life Cycles of the Rare Earth Elements. **Scientific Reports**. 2011.

DUPONT, D., BINNEMANS, K. Recycling of rare earths from NdFeB magnets using a combined leaching/extraction system based on the acidity and thermomorphism of the ionic liquid [Hbet][Tf₂N]. **Green Chemistry**. 2015

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, p. 103521, 2020.

EL-DEIR, S. G., SANTOS, J. S. G., SANTOS, L. A., PINHEIRO, S. M. G. Potencial de Mineração Urbana Advindo da Logística Reversa de Eletroeletrônicos, um Estudo de Caso do Iphone e Ipad da Apple. **INTEGRATING CLEANER PRODUCTION IN TO SUSTAINABILITY STRATEGIES**, 5., 2015, São Paulo. Integrating Cleaner Production Into Sustainability Strategies. São Paulo: UNIP, p. 1-9, 2015.

ELBASHIER, E., Recovery of rare earth elements from waste streams using membrane processes: An overview. **Hydrometallurgy**. v. 204, p. 105706, 2021.

ELDON, R. R. *et al.* Electronic waste generation, recycling and resource recovery: technological perspective and trends. **Journal of Hazardous Materials**. n. 416, p. 125664, 2021.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). Balanço Energético Nacional 2021: Ano base 2020 / Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro: EPE, 2021. Disponível em < <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-601/topico-596/BEN2021.pdf>> Acesso em 23 fev. 2022.

EUROPEAN COMMISSION. Communication from the commission to the European parliament, the council, the European economic and social committee and the committee of the regions. Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability A farm to fork strategy for a fair, healthy and environmentally-friendly food system. COM (2020) 474 final. 2020.

FELTRE, Ricardo. **Fundamentos da Química**. 4. ed. São Paulo: Moderna, 2005, 700 p.

FERREIRA, Luana Naves; ALMEIDA, Luciana Togeiro de; BARCELOS, Marina Assunção. Comércio internacional e meio ambiente: uma análise do painel dos Terras-Raras. In: XII ENCONTRO NACIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ECONOMIA ECOLÓGICA, 2017, Uberlândia.

FERREIRA F. A; NASCIMENTO M. Terras Raras: Aplicações Atuais e Reciclagem. Série Tecnologia Mineral, 91, CETEM/MCTI, Rio de Janeiro, IV. Título. V. Série. 2013. 72 p. Disponível em:< <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1827/>

1/stm-91.pdf >. Acesso em: 11 mar. 2021.

FRANÇA, Emanuel Laurertan Tavres. Estudo das propriedades magnéticas e magnetocalóricas nos compostos RPtGa (R=Dy, Ho e Er) e HoTSi (T= Mn, Co e Cu). 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos materiais, Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz, 2015.

FILIPPAS, A., SEMPROS, G., SARAFIDIS, C. Critical rare earths: The future of Nd & Dy and prospects of end-of-life product recycling. **Materials Today: Proceedings**, v. 37, p. 4058–4063, 2021.

FIRDAUS, M.; RHAMDHANI, M. A.; DURANDET, Y. Review of High-Temperature Recovery of Rare Earth (Nd / Dy) from Magnet Waste. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 2, n. 4, p. 276–295, 2016.

FORMOSO, M. P., *et al.* **Os elementos TRs e sua importância para o setor mineral do Brasil**. 68 – 83, 2016.

FORTI, V., BALDÉ, C.P., KUEHR R., BEL G. **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.
FUERSTENAU, Maurice C., HAN, Kenneth N. Principles of Mineral Processing. SME, Colorado, 2003.

GEOLOGICAL SURVEY (U.S.). **Mineral commodity summaries 2019**. Reston: USGS, 2019. Disponível em: <https://prd-wret.s3-us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/atoms/files/mcs2019_all.pdf> Acesso em: 30 set. 2019.

GERGORIĆ, M. *et al.* Characterization and Leaching of Neodymium Magnet Waste and Solvent Extraction of the Rare-Earth Elements Using TODGA. **J. Sustain. Metall.** v. 3, p. 638-645, 2017.

GERGORIĆ, M. **Hydrometallurgical Treatment of Neodymium Magnet Waste**. Gothenburg, 2018. Tese de doutorado. Nuclear Chemistry and Industrial Materials Recycling. Department of Chemistry and Chemical Engineering. Chalmers University of Technology. Gothenburg, 2018.

GOBBO, L. A. Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de cimento Portland. São Paulo, 2009. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia. Universidade de São Paulo. Instituto de Geociências.

HEIJUNGS, Reinout *et al.* Introduction. In: GOEDKOOOP, Mark *et al.* ReCiPe 2008 A life cycle impact assessment method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and the endpoint level. [s.l.], 2013.

- GOLEV, A. *et al.* Rare earths supply chains: Current status, constraints and opportunities. **Resources Policy**, v. 41, p. 52–59, 2014.
- GOMEZ-CAMPOS, A., *et al.* Flax fiber for technical textile: A life cycle inventory. **Journal of Cleaner Production**. v. 281, p. 125177, 2021.
- GOODENOUGH, K. M., WALL, F., MERRIMAN, D. The rare earth elements: demand, global resources, and challenges for resourcing future generations. **Natural Resources Research**, v. 27, n.2, p. 201–216, 2017.
- GREENBERG, Bernard. Neodymium recovery process. U.S. Patent n. 5,362,459, 8 nov. 1994.
- GUPTA, C.K., KRISHNAMURTHY, N. **Extractive Metallurgy of Rare Earths**. Boca Raton, Fla: CRC Press, 2005.
- HAUSCHILD M.Z., HUIJBREGTS M. Introducing life cycle impact assessment. In: Hauschild M, Huijbregt M (eds) Life cycle impact assessment. Springer, Dordrecht Chapter 1, 2015.
- HOOGERSTRAETE, T. V. *et al.* From NdFeB magnets towards the rare-earth oxides: a recycling process consuming only oxalic acid. **RSC Advances**. v . n. 2014.
- ILANKOON, I. M. S. K. *et al.* E-waste in the international context - A review of trade flows, regulations, hazards, waste management strategies and technologies for value recovery. **Waste Management**, v. 82, p. 258–275, 2018.
- INNOCENZI, V. *et al.* Rare earths from secondary sources: profitability study. **Advances in Environmental Research**. v. 5, n. 2, p. 125-140, 2016.
- INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). IUPAC Periodic Table of the Elements.2018. Disponível em: https://iupac.org/wp-content/uploads/2018/12/IUPAC_Periodic_Table-01Dec18.pdf. Acesso em: 25 jan. 2022.
- IPPOLITO, N. M., Integrating life cycle assessment and life cycle costing of fluorescent spent lamps recycling by hydrometallurgical processes aimed at the rare earths recovery. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 10, p. 107064, 2022.
- JAISWAL, A. *et al.* Go green with WEEE: Eco-friendly approach for handling e-waste. **Procedia Computer Science**, v. 46, p. 1317–1324, 2015.
- JHA, M. K. *et al.* Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. **Hydrometallurgy**, v.165, p. 2-26, 2016.
- JIN, H. *et al.* Life cycle assessment of emerging technologies on value recovery from hard disk drives. **Resources, Conservation & Recycling**. v. 157, p. 104781, 2020.
- JIN, Hongyue *et al.* Comparative Life Cycle Assessment of NdFeB Magnets: Virgin Production versus Magnet-to-Magnet Recycling. **Procedia CIRP**. N. 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.
- KARAL, E. *et al.* Hydrometallurgical recovery of neodymium from spent hard disk magnets: A life cycle perspective. **Journal of Cleaner Production**, v. 288, p. 125087, 2021.
- KEILHACKER, M. L., MINNER, S. Supply chain risk management for critical commodities: A system dynamics model for the case of the rare earth elements. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 125, p.349–362, 2017.
- KOLTUN, P., & THARUMARAJAH, A. Life Cycle Impact of Rare Earth Elements. **ISRN Metallurgy**, 2014, 1–10, 2014.
- KÖNIG, Uwe; PÖLLMANN, Herbert; ANGÉLICA, Rômulo Simões. Refinamento de Rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro. **Revista Escola de Minas [online]**. 2002, v. 55, n. 2. Acesso em 2 fev 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0370-44672002000200007>>.
- KUCUKER, M. A., *et al.* Biosorption of neodymium on *Chlorella vulgaris* in aqueous solution obtained from hard disk drive magnets. **PLoS ONE**. 2017.
- KUMARI, A. *et al.* Energy efficient process for recovery of rare earths from spent NdFeB magnet by chlorination roasting and water leaching. **Hydrometallurgy**, v. 201, p. 105581, 2021.
- KUMARI, A. *et al.* Recovery of rare earths from spent NdFeB magnets of wind turbine: Leaching and kinetic aspects. **Waste Management**, v. 75, p. 486-498, 2018.
- LA ROSA, A. D., *et al.* LCA and LCC of a chemical recycling process of waste CF-thermoset composites for the production of novel CF-thermoplastic composites. Open loop and closed loop scenarios. **Journal of Cleaner Production**. v. 304, p. 127158, 2021.
- LAPIDO-LOUREIRO, Francisco Eduardo. **O Brasil e a reglobalização da indústria das TRs**. Francisco Eduardo Lapido-Loureiro, Ronaldo Luiz C. dos Santos(Ed.) - Rio de Janeiro: CETEM/ MCTI, 2013.216 p.: Il.
- LEE, C. *et al.* Hydrometallurgical processing of Nd–Fe–B magnets for Nd purification. **J Mater Cycles Waste Manag**. 2015.
- LEE, C. *et al.* Selective Leaching Process for Neodymium Recovery from Scrap Nd-Fe-B Magnet. **The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International**, v. 44, p. 5825–5833, 2013.
- LI, J. *et al.* Life cycle cost assessment of recycled paper manufacture in China. **Journal of Cleaner Production**, v. 252, p 119868, 2020.

LI, L. *et al.* Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries. **Waste Management**, v. 30, n.12, p 2615–2621, 2010.

LI, X., LI, Z., BINNEMANS, K. Closed-loop process for recovery of metals from NdFeB magnets using a trichloride ionic liquid. *Separation and Purification Technology*, v. 275, p 119158, 2021.

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

LIMA, P. C. R. Terras raras: elementos estratégicos para o Brasil. Consultoria Legislativa. 2012.

LIN, M. *et al.* Dopant induced hollow BaTiO₃ nanostructures for application in high performance capacitors. **Journal of Materials Chemistry**. v. 21, p. 16500, 2011.

LIU, B. *et al.* Efficient recovery of rare earth elements from discarded NdFeB magnets. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 124, p. 317–325, 2019.

LIU, L., KEOLEIAN, G. A. LCA of rare earth and critical metal recovery and replacement decisions for commercial lighting waste management. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 159, p. 104846, 2020.

LUCAS, J. *et al.* **Rare Earths Rare Earths Production and Use**. Amsterdam, Elsevier, 2015.

LYNAS CORPORATION LTD. **Digital technologies**. Kuantan: Lynas Corporation Ltd, c2019. Disponível em: <<https://www.lynascorp.com/products/how-are-rare-earths-used/digital-technologies/>>. Acesso em: 17 out. 2019.

MAO, S., YANG, H., LI, J., YING, H., SONG, Z. The properties of aluminium coating on sintered NdFeB by DC magnetron sputtering. **Vacuum**, v.85, p.772–775, 2011.

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.

MASSARI, S.; RUBERTI, M. Rare earth elements as critical raw materials: focus on international markets and future strategies. **Resources Policy**, v.38, n.1, p. 36-43, 2013.

MELLO, Mario Fernando de; CUNHA, Luiza Antônia; SILVA, Nilson Josimar da. O cálculo do ponto de equilíbrio e margem de contribuição como importante instrumento de gestão para uma empresa do ramo metal mecânico. In: XXXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção, 2017, Joinville. Disponível em: http://www.abepro.org.br/biblioteca/TN_STO_240_391_32939.pdf. Acesso em 24 fev 2022.

MOLTESEN A. *et al.* Social Life Cycle Assessment: an introduction. In: HAUSCHILD, Michael Z.; ROSENBAUM, Ralph K.; OLSEN, Stig Irving (ed). **Life Cycle Assessment: Theory and Practice**. Ed 1. Cham: Springer, 2018. pág. 401- 422.

MOSS, R., *et al.* Critical metals in the path towards the decarbonisation of the EU energy sector: assessing rare metals as supply-chain bottlenecks in low-carbon energy technologies. **JRC Report EUR 25994 EN**, 2013. p. 242.

MUDALI, U. K. *et al.* Review on E-waste Recycling: Part II—Technologies for Recovery of Rare Earth Metals. **Transactions of the Indian National Academy of Engineering**. 2021.

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, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2016.

NASCIMENTO-DIAS, B. L. do, OLIVEIRA, D. F., ANJOS, M. J. dos. A utilização e a relevância multidisciplinar da fluorescência de raios X. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 39, n. 4, 2017.

NAVARRO, J., ZHAO, F. Life-cycle assessment of the production of rare-earth elements for energy applications: a review. *Frontiers in Energy Research*. 2014.

OLIVEIRA, C. R. de, BERNARDES, A. M., GERBASE, A. E. Collection and recycling of electronic scrap: A worldwide overview and comparison with the Brazilian situation. **Waste Management**. n. 32, p. 1592- 1610, 2012.

ÖNAL, M. A. R. *et al.* Recycling of NdFeB Magnets Using Sulfation, Selective Roasting, and Water Leaching. **J. Sustain. Metall**. v. 1, p. 199-215, 2015.

PANDEY, B.D.; ABHILASH; MESHRAM, Pratima. An overview of the recent status of critical and strategic metal production and development in India. In: AKCIL, Ata; ABHILASH. **Critical and Rare Earth Elements: Recovery from secondary resources**. New York: CRC Press, 2020.

PANIZZON, T., REICHERT, G. A., SCHNEIDER, V. E. Avaliação da geração de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEEs) em uma universidade particular. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 4, p. 625–635, 2017.

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 (AJER)**. v. 8, p. 137 – 145, 2019.

PELL, R. *et al.* Temporally explicit life cycle assessment as an environmental performance decision-making tool in rare earth project development. **Minerals Engineering**. v. 135, p. 64-73, 2019.

PEELMAN, S. *et al.* Leaching of Rare Earth Elements. **Rare Earths Industry**, 319–334, 2016.

QIU, Y., SUH, S. Economic feasibility of recycling rare earth oxides from end-of-life lighting technologies. **Resources, Conservation & Recycling**. n. 150, p. 104432, 2019.

RADEMAKER, J. H., KLEIJN, R., YANG, Y. Recycling as a strategy against rare earth element criticality: a systemic evaluation of the potential yield of NdFeB magnet recycling. **Environmental Science & Technology**. N. 47, 10129 -10136, 2013.

REISDÖRFER, G. Recuperação de neodímio a partir de fontes secundárias utilizando ácidos orgânicos e CO₂ supercrítico. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2019.

ROSENBAUM, R. K. Selection of impact categories, category indicators and characterization models in goal and scope definition. *In: CURRAN, Mary Ann. Goal and Scope Definition in Life Cycle Assessment*. Rock Hill: Springer, 2017. P. 63 – 122.

ROSKILL. **Rare Earths: Market outlook to 2029**. 19^a edição, Londres, 2019.

ROCIO, M. A. R. *et al.* Terras-raras: situação atual e perspectivas. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 35, p. 369-420, mar. 2012. Disponível em: <[https:// web.bndes . gov.br/bib/jspui/handle/1408/1527?mode=full&submit_simple=Mostrar+registro+em+formato+completo](https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/1527?mode=full&submit_simple=Mostrar+registro+em+formato+completo)>.

RODRIGUEZ-GARCIA, G.; WEIL, M. : Life Cycle Assessment in WEEE Recycling. *In: CHAGNES,A (ed.) WEEE RECYCLING Research, Development, and Policies*, pp 177–207. Elsevier, (2017).

SAMPAIO, M. S.*et al.* Avaliação do ciclo de vida - ACV da produção de ligas de (Nd, Pr)-Fe-B a partir de um minério brasileiro = Life cycle asesment - LCA of the production of (Nd,Pr)-Fe-B alloys from a brazilian ore. *In: ANAIS DA JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA*, 27. Rio de janeiro: CETEM/MCTIC, 2019.

SCHREIBER, A., MARX, J., ZAPP, P. **Life Cycle Assessment studies of rare earths production - Findings from a systematic review**. n. 791, p. 148257, 2021.

SCHRIJVERS, D. *et al.* Life- Cycle Assessment. *In: SONNEMANN, Guido; TSANG, Michael; SCHUHMACHER, Marta (ed). Integrated Life-Cycle and Risk Assessment for Industrial Processes and Products*. Segunda edição. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2019. Pág. 33 -78.

SCHULZE, R., *et al.* Developing a Life Cycle Inventory for Rare Earth Oxides from Ion-Adsorption Deposits: Key Impacts and Further Research Needs. **Journal of Sustainable Metallurgy**, 3(4), 753–771, 2017.

SERRA, Osvaldo Antônio. Química Viva: Terras Raras. [Entrevista cedida a] Jonas Gonçalves. Química Viva: Conselho Regional de Química – IV Região, [s.l], 13 jun. 2013. Disponível em: https://www.crq4.org.br/quimicaviva_terrasraras. Acesso em: 12 dez. 2021.

SERRA, O. A. TRs - Brasil x China. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 5, p. 809–810, 2011.

SHUKLA, N., AGRAWAL, S., DHAWAN, N., Microwave acid baking process for recovery of rare-earth concentrate from phosphor of end-of-life fluorescent lamps. **Journal of Cleaner Production**. v. 307, p. 127235, 2021.

SILVA, Ruberlan Gomes da. **Processamento do licor sulfúrico de TRs para obtenção dos respectivos concentrados e separação do cério por oxidação térmica**. 2019. 197 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, 2019.

SILVEIRA, Tamires Augustin da; SANTOS, Emanuele Caroline Araújo dos; COLLING, Angéli Viviani; MORAES, Carlos Alberto Mendes; BREHM, Feliciane Andrade. E-waste Management and the Conservation of Geochemical Scarce Resources. In: Khan A.; Inamuddin; Asiri A. (Org.). *Environmental Chemistry for a Sustainable World*. 1ed. Switzerland: Springer International Publishing, 2020, v. 1, p. 179-200.

SILVEIRA, Tamires Augustin da; MORAES, Carlos Alberto Mendes. O ecodesign e a geração de resíduos sólidos: uma abordagem sobre os eletroeletrônicos. In: VI Encontro de Sustentabilidade em Projeto - ENSUS 2018, 2018, Florianópolis. Anais do VI Encontro de Sustentabilidade em Projeto - ENSUS 2018. Florianópolis, 2018. v. 1. p. 1-12.

SOLDERA, Denis; KÜHN, Daniela Dias. Indicadores de viabilidade financeira: considerações sobre instrumentos de análise. In: WIVES, Daniela Garcez; KÜHN, Daniela Dias (Org.). *Gestão e planejamento de agroindústrias familiares*. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2018. p. 41-59.

SONNEMANN, G., CASTELLS, F., SCHUHMACHER, M. Basic Principles in Sustainability Management. In: SONNEMANN, Guido; TSANG, Michael; SCHUHMACHER, Marta (ed). **Integrated Life-Cycle and Risk Assessment for Industrial Processes and Products**. Segunda edição. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2019. Pág. 2 -31.

SOUSA FILHO, Paulo C. de; SERRA, Osvaldo A. TRs no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422014000400029&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 01 Jan. 2020.

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

STATISTA. Average price of selected rare earth oxides from 2015 to 2021 (In U.S. Dollars Per Kilogram). 2022. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/617249/price-range-of-selected-rare-earth-oxides/>. Acesso em 20 fev. 2022.

SUJIONO, E. H., Refinement Analysis using the Rietveld Method of Nd_{1.2}Fe₁O₃ Oxide Material Synthesized by Solid-State Reaction. **Journal Of Nano- and Electronic Physics**. v.10, n. 2, 2018.

SWAIN, N.; MISHRA, S. A review on the recovery and separation of rare earths and transition metals from secondary resources. **Journal of Cleaner Production**, v. 220, p. 884–898, 2019.

TIAN, Y., LIU, Z., ZHANG, G. Recovering REEs from NdFeB wastes with high purity and efficiency by leaching and selective precipitation process with modified agents. **Journal of Rare Earths**. v. 37, p. 205-210, 2019.

TURK, J. *et al.* Evaluation of an environmental profile comparison for nanocellulose production and supply chain by applying different life cycle assessment methods. **Journal of Cleaner Production**. v. 247, p. 119107. 2020.

UNEP DTIE, Evaluation of Environmental Impact in Life-Cycle Assessment, UNEP publication, Paris, France, 2013.

UNIVERSITY OF BIRMINGHAM. Birmingham Energy Institute. Birmingham Centre for Strategic Elements and Critical Materials. CrEAM Network. Securing technology-critical metals for Britain: ensuring the United Kingdom's supply of strategic elements & critical materials for a clean future. Birmingham: University of Birmingham, 2021. Disponível em: <https://www.birmingham.ac.uk/documents/college-eps/energy/policy/policy-comission-securing-technology-critical-metals-for-britain.pdf>. Acesso em: 29 mar. 2022.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral commodity summaries 2022**. Reston, 2022. Disponível em: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022.pdf>. Acesso em 27 fev. 2022.

VAHIDI, E., ZHAO, F. Environmental life cycle assessment on the separation of rare earth oxides through solvent extraction. **Journal of Environmental Management**. v. 203, p. 255-263, 2017.

VISENTIN, C. Métodos de produção do nanoferro aplicado na remediação: análise da sustentabilidade do ciclo de vida. Passo Fundo, 2019. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Faculdade de Engenharia e Arquitetura da Universidade de Passo Fundo. Universidade de Passo Fundo. Passo Fundo, 2019.

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.

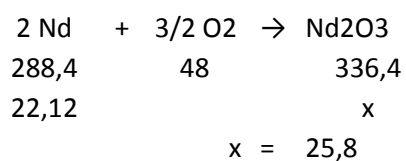
WALKER, R.; PAVÍA, S. **Physical properties and reactivity of pozzolans, and their influence on the properties of lime–pozzolan pastes**. *Materials and Structures*, v. 44(6), p. 1139–1150, 2011.

WANG, L. *et al.* Towards cleaner production of rare earth elements from bastnaesite in China. **Journal of Cleaner Production**. v.165, p. 231-242, 2017.

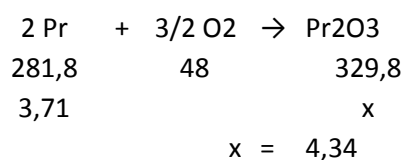
- WEI, Wei Wong. **Avaliação de métodos de moagem de ímãs provenientes de HDs de computadores e notebooks em fim de vida útil**. 2022. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil. Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS). São Leopoldo, 2022.
- WERNET, G., HELLWEG, S., HUNGERBÜHLER, K., A tiered approach to estimate inventory data and impacts of chemical products and mixtures. **Int J Life Cycle Assess.** p.720-728. 2012.
- WIDMER, J. D., MARTIN, R., KIMIABEIGI, M. Electric vehicle traction motors without rare earth magnets. **Sustainable Materials and Technologies**, v.3, p. 7–13, 2015.
- WILLERS, C. D., RODRIGUES, L. B., SILVA DA, C. A., Avaliação do ciclo de vida no Brasil: uma investigação nas principais bases científicas nacionais. *Produção*, v. 23, n. 2, p. 436-447, 2013.
- XAVIER, L. H.; LINS, F. A. F. Mineração Urbana de resíduos eletroeletrônicos: uma nova fronteira a explorar no Brasil. **Brasil Mineral**, n. 379, p. 22–26, 2018.
- XAVIER, Lúcia Helena; OTTONI, Mariana; SIERPE, Ricardo. **Projeto Datare**: relatório final. Coordenação Lúcia Helena Xavier. Colaboradores Associação Brasileira de Reciclagem de Eletroeletrônicos e Eletrodomésticos (ABREE). Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2021. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/2486>. Acesso em: 20 jun. 2022.
- XIN, W. *et al.* Phase evolution and oxidation characteristics of the Nd–Fe–B and Ce–Fe–B magnet scrap powder during the roasting process. **High Temperature Materials and Processes**. v. 39, p. 477- 488, 2020.
- XU, T.; PENG, H. Formation cause, composition analysis and comprehensive utilization of rare earth solid wastes. **Journal of Rare Earths**, v. 27, n. 6, p. 1096-1102, 2009.
- YANG, D. *et al.* Life cycle assessment of rare earths recovery from waste fluorescent powders – A case study in China. **Waste Management**, v. 99, p. 60-70, 2019.
- YANG, Y. REE recovery from end-of-life NdFeB permanent magnet scrap: a critical review. **J. Sustain. Metall.**, n. 3, p 122- 149, 2017.
- YOUNG, Hugh D.; FREEDMAN, Roger A. **Física III: eletromagnetismo** - 12^a edição. Editora Pearson. São Paulo: 2010.
- ZHANG, Jack, ZHAO, Baodong, SCHREINER, Bryan. **Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements**. 2016. Springer.
- ZHANG, K., KLEIT, A. N., NIETO, A. An economics strategy for criticality – Application to rare earth element Yttrium in new lighting technology and its sustainable availability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 2016

APÊNDICE A - GANHO DE MASSA TEÓRICO ÍMÃ >0,25mm

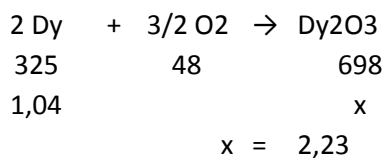
Elemento	Massa atômica	ICP-OES
Nd	144,2	22,12
Pr	140,9	3,71
Dy	162,5	1,04
Fe	55,85	60,0
O	16,0	X



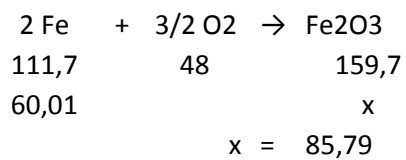
$$25,8 - 22,12 = \boxed{3,68\%}$$



$$4,34 - 3,71 = \boxed{0,63\%}$$



$$2,23 - 1,04 = \boxed{1,19\%}$$



$$85,79 - 60,01 = \boxed{25,79\%}$$

$$\text{Ganho de massa teórico total} = \boxed{31,29\%}$$

APÊNDICE B - DEFINIÇÃO DAS PRINCIPAIS CATEGORIAS DE IMPACTO

