

THAÍS SILVA SOARES

**DISSOLUÇÃO DE ÍMÃS PERMANENTES DE NdFeB COM ÁCIDO ORGÂNICO E
EXTRAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS UTILIZANDO SOLVENTE
EUTÉTICO PROFUNDO HIDROFÓBICO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientadora: Maria do Carmo Hespanhol

VIÇOSA - MINAS GERAIS

2024

T

S676d
2024

Soares, Thaís Silva, 1997-

Dissolução de ímãs permanentes de NdFeB com ácido orgânico e extração de elementos terras raras utilizando solvente eutético profundo hidrofóbico / Thaís Silva Soares. - Viçosa, MG, 2024.

1 dissertação eletrônica (91 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Maria do Carmo Hespanhol

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, 2024.

Referências bibliográficas: .

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2024.329>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Metais de terras raras; 2. Ímãs; 3. Extração (Química); I. Hespanhol, Maria do Carmo II. Universidade Federal de Viçosa.. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Química de Minas Gerais III. Título

CDD 22. ed. 553.494


Bibliotecário(a) responsável: ALICE REGINA PINTO PIRES CRB-6/2523

THAÍS SILVA SOARES


**DISSOLUÇÃO DE ÍMÃS PERMANENTES DE NdFeB COM ÁCIDO ORGÂNICO E
EXTRAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS UTILIZANDO SOLVENTE
EUTÉTICO PROFUNDO HIDROFÓBICO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 22 de fevereiro de 2024

Documento assinado digitalmente
 THAÍS SILVA SOARES
Data: 17/07/2024 09:53:40-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Thaís Silva Soares
Autora

Documento assinado digitalmente
 MARIA DO CARMO HESPANHOL
Data: 17/07/2024 11:47:12-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Maria do Carmo Hespagnol
Orientadora

Dedico este trabalho aos meus pais, Rosalia e Marcio, ao meu irmão Pedro e minha prima Sandra (in memoriam), por acreditarem em mim desde sempre.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - 88887.666685/2022-00.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais por permitirem a concretização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico/Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (CNPq/INCTAA 465768/2014-8), ao CNPq (305649/2021-3; 407799/2022-2) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG APQ-01134-23) pelo auxílio financeiro.

À professora Dra. Maria do Carmo, pela orientação desde 2017, pela dedicação admirável em me ensinar e também por todo carinho e confiança.

Ao professor Dr. Hugo pela disponibilidade e atenção na moagem das amostras de ímã.

Aos membros da banca por terem aceitado o convite e contribuírem com a minha formação.

Ao Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa, pela infraestrutura fornecida para as medidas de MEV-EDS e DRX. Em especial, os colegas Ueslei e Gabriel pela disponibilidade em me ajudar com as medidas.

A todos os membros do grupo de pesquisa GAES pela parceria, troca de conhecimento e infraestrutura que me permitiram realizar este trabalho.

À estagiária Maria Fernanda e os alunos de iniciação científica Brenda, Vítor e Ygor por me permitirem transmitir o pouco que sei, pela confiança e contribuição com este trabalho.

Ao Dr. Kaíque, pela parceria no laboratório e por ser meu amigo.

Ao meu companheiro Luka, por todo amor e carinho.

Às minhas amigas Giovanna, Gabriela, Giovana, Ludmila e Isabella por não me deixarem esquecer de mim.

RESUMO

SOARES, Thaís Silva, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2024. **Dissolução de ímãs permanentes de NdFeB com ácido orgânico e extração de elementos terras raras utilizando solvente eutético profundo hidrofóbico.** Orientadora: Maria do Carmo Hespanhol.

Os elementos Nd, Pr e Dy, são essenciais para fabricação dos ímãs NdFeB. No entanto, o fornecimento desses elementos é um problema devido ao alto custo associado à exploração das fontes primárias. A reciclagem de Nd, Pr e Dy de fontes secundárias permite realizar uma economia circular que garanta a fabricação de magnetos NdFeB em uma escala tal que atenda a alta demanda visando a produção de energia limpa. Neste trabalho foram investigadas duas etapas do processo hidrometalúrgico objetivando a obtenção de um processo mais sustentável. Primeiramente, investigou-se o comportamento de extração de Nd em diferentes sistemas bifásicos (SB), compostos por uma fase aquosa de ácido orgânico (WP: ácido acético, AC, levulínico, LV, cítrico, láctico e fórmico) diluído e uma fase eutética hidrofóbica (EP: óxido de trioctilfosfina, TOPO + ácido decanóico, DA) mantendo-se a razão entre as fases WP e EP igual a 1. Os SB contendo ácido AC e LV, na concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, foram os que melhor extraíram Nd, atingindo porcentagem de fração extraída para Nd ($\%E_{Nd}$) igual a 77 e 74 %, respectivamente. Concentrações menores de ácido AC e LV resultaram em maiores $\%E_{Nd}$ devido à menor competição entre os cátions H^+ e Nd^{3+} . A $\%E_{Nd}$ em um SB (TOPO-DA + AC ou LV) contendo Nd + Pr e o outro contendo Nd + Pr + Dy + Fe foi comparada com a $\%E_{Nd}$ quando apenas Nd estava presente. Na presença de Pr, a $\%E_{Nd}$ diminui para 59,8 e 62,1 % e na presença de Pr+Dy+Fe a $\%E_{Nd}$ aumenta para 89,7 e 87,7 %, nos SB que continham AC e LV $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Estes resultados demonstram que a extração de Nd é influenciada pelo aumento da quantidade de nitrato advinda do sal de cada elemento presente, pois são todos sais de nitrato. Portanto, se a concentração de nitrato é suficientemente alta, a $\%E_{Nd}$ é favorecida. Conhecendo o mecanismo que rege a extração de Nd, propôs-se a extração de Nd, Pr e Dy a partir de ímãs NdFeB descartados. Os magnetos foram dissolvidos em solução de ácido levulínico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ à 80°C por 4 h na razão sólido:líquido de 1:50. Após dissolução, o lixiviado apresenta 91,7, 89,6, 88,8, 88,6, 80,2, 48,5 e 18,6 % de B, Nd, Pr, Dy, Co, Fe e Ni, respectivamente. O lixiviado foi misturado com o HDES,

timol + DA, os elementos Nd, Pr e Dy foram extraídos quantitativamente de forma seletiva, apresentando %E igual a 95,4, 95,7, 96,7 %, respectivamente. Enquanto Fe, Ni, Co e B foram pobremente extraídos, atingindo %E igual a 13,9, 34,5, 22,4 e 12,9 %, respectivamente. Este trabalho colabora para aumentar o conhecimento sobre o uso de HDES como solvente alternativo aos solventes voláteis e tóxicos tipicamente utilizados nas extrações. Abrindo portas para a implementação de processo hidrometalúrgico mais sustentável, pois foi demonstrado que é possível realizar a dissolução e extração de Nd, Pr e Dy a partir de uma fonte secundária relevante utilizando reagentes que são obtidos de produtos naturais e biodegradáveis.

Palavras-chave: Ímãs NdFeB descartados; Elementos terras raras; Extração sólido-líquido; Extração líquido-líquido.

ABSTRACT

SOARES, Thaís Silva, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2024. **Dissolution of NdFeB permanent magnets with organic acid and extraction of rare earth elements using hydrophobic deep eutectic solvent.** Adviser: Maria do Carmo Hespanhol.

The elements Nd, Pr and Dy are essential for manufacturing NdFeB magnets. However, the supply of these elements is a problem due to the high cost associated with exploiting primary sources. Recycling Nd, Pr and Dy from secondary sources makes it possible to achieve a circular economy that guarantees the manufacture of NdFeB magnets on a scale that meets the high demand for clean energy production. Two stages of the hydrometallurgical process were investigated with the aim of obtaining a more sustainable process. Firstly, the extraction behavior of Nd in different two-phase systems (SB) was investigated, composed of an aqueous phase of diluted organic acid (WP: acetic acid, AC, levulinic, LV, citric, lactic and formic) and a hydrophobic eutectic phase (EP: trioctylphosphine oxide, TOPO + decanoic acid, DA), with the ratio between the WP and EP phases remaining equal to 1. The SB containing AC acid and LV, at a concentration of 0.10 mol L^{-1} , were the best at extracting Nd, reaching percentages of fraction extracted for Nd ($\%E_{\text{Nd}}$) equal to 77 and 74 %, respectively. Lower concentrations of AC acid and LV resulted in higher $\%E_{\text{Nd}}$ due to less competition between the H^+ and Nd^{3+} cations. The $\%E_{\text{Nd}}$ in one SB (TOPO-DA + AC or LV) containing Nd + Pr and the other containing Nd + Pr + Dy + Fe was compared with the $\%E_{\text{Nd}}$ when only Nd was present. In the presence of Pr, the $\%E_{\text{Nd}}$ decreases to 59.8 and 62.1 % and in the presence of Pr+Dy+Fe the $\%E_{\text{Nd}}$ increases to 89.7 and 87.7 %, in the SB containing AC and LV 0.10 mol L^{-1} , respectively. These results show that Nd extraction is influenced by the increase in the amount of nitrate coming from the salt of each element present, as they are all nitrate salts. Therefore, if the nitrate concentration is high enough, the $\%E_{\text{Nd}}$ is favored. Knowing the mechanism that governs the extraction of Nd, we proposed the extraction of Nd, Pr and Dy from discarded NdFeB magnets. The magnets were dissolved in a 1.0 mol L^{-1} levulinic acid solution at 80°C for 4 h at a solid:liquid ratio of 1:50. After dissolution, the leachate contained 91.7, 89.6, 88.8, 88.6, 80.2, 48.5 and 18.6 % of B, Nd, Pr, Dy, Co, Fe and Ni, respectively. The leachate was mixed with HDES, thymol + DA, and the elements Nd, Pr and Dy were extracted quantitatively and selectively, with $\%E$ equal to 95.4,

95.7, 96.7 %, respectively. Fe, Ni, Co and B were poorly extracted, reaching %E of 13.9, 34.5, 22.4 and 12.9 %, respectively. This work contributes to increasing knowledge about the use of HDES as an alternative solvent to the volatile and toxic solvents typically used in extractions. This opens the door to the implementation of a more sustainable hydrometallurgical process, as it has been shown that it is possible to dissolve and extract Nd, Pr and Dy from a relevant secondary source using reagents that are obtained from natural and biodegradable products.

Keywords: Discarded NdFeB magnets; Rare earth elements; Solid-liquid extraction; Liquid-liquid extraction.

Lista de Abreviações

DA – Ácido decanóico

DRX – Difração de raios-X

EDS – Espectrometria por energia dispersiva

EP – Fase eutética

ETR – Elementos terras raras

HBA – Hydrogen bond acceptor

HBD – Hydrogen bond donnor

HDD – Disco rígido

MP – Pó do magneto

MP-AES – Espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas

% E – Porcentagem de fração extraída

RS1 – Resíduo sólido 1

SB – Sistema Bifásico

SM – Solução mãe

THY – Timol

TOPO – Óxido de trioctilfosfina

WP – Fase aquosa

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema das etapas envolvidas para a saturação do HES. (35)

Figura 2. Aparato para a dissolução do pó do magneto. (38)

Figura 3. Esquema do procedimento adotado, **(a)** lixiviação do pó de magneto, **(b)** centrifugação e **(c)** obtenção do resíduo sólido e solução mãe. (39)

Figura 4. Estrutura química dos compostos moleculares usados para o preparo do solvente eutético profundo. **(a)** óxido de trioctilfosfina e **(b)** ácido decanóico (42)

Figura 5. Fotografia do sistema bifásico (SB) de extração de Nd, **(a)** antes da extração; **(b)** imediatamente depois do SB ser agitado e **(c)** depois da extração ter ocorrido. Condições da extração: fase aquosa (WP_a) inicialmente composta por $11,4 \text{ g kg}^{-1}$ de Nd em ácido acético $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; fase eutética (EP) composta inicialmente por TOPO + DA ($\chi_{DA} = 0,5$) saturado com ácido acético $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; razão das fases WP:EP = 1:1; temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo = 30 min. (43)

Figura 6. Porcentagem da fração de Nd extraída ($\%E_{Nd}$) para fase eutética (TOPO + DA $\chi_{DA} = 0,5$) em meio de ácido: (■) cítrico (■) acético, (■) láctico, (■) levulínico e (■) fórmico. (44)

Figura 7. Porcentagem de fração dos elementos extraídos (%E) para a fase eutética em meio de (■) ácido acético e (■) ácido levulínico, ambos os ácidos $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, **(a)** mistura de Nd ($11,4 \text{ g kg}^{-1}$) + Pr ($1,91 \text{ g kg}^{-1}$) e **(b)** mistura de Nd ($11,4 \text{ g kg}^{-1}$) + Pr ($1,91 \text{ g kg}^{-1}$) + Dy ($0,503 \text{ g kg}^{-1}$) + Fe ($30,8 \text{ g kg}^{-1}$). (48)

Figura 8. Porcentagem de fração de Nd extraída ($\%E_{Nd}$) em função da concentração de nitrato no sistema bifásico de (■) ácido acético e (■) ácido levulínico. (50)

Figura 9. Porcentagem de fração de Fe, Nd, Pr e Dy extraído (%E) em meio de ácido nítrico na concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. (51)

Figura 10. (a) Fotografia de um HDD manualmente desmantelado. **(b)** Par de ímãs de NdFeB junto com sua capa metálica. (53)

Figura 11. Fotografia de um dos ímãs **(a)** antes da desmagnetização e **(b)** depois da desmagnetização. (53)

Figura 12. Pó do magneto obtido depois das etapas de desmantelamento, desmagnetização e moagem. (54)

Figura 13. Difratoograma do pó do magneto. (54)

Figura 14. Eficiência de lixiviação do pó de magneto utilizando o ácido: ■ acético e ■ levulínico. Condições das lixiviações: concentração dos ácidos $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, a razão sólido-líquido de 1:50 (g mL^{-1}), 80°C e 8 h. (59)

Figura 15. Eficiência de lixiviação do pó de magneto com ácido levulínico. Condições experimentais da lixiviação: concentração do ácido levulínico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; razão sólido-líquido: 1/50 (g mL^{-1}); tempo de reação 8 h; temperatura 80°C . (61)

Figura 16. (a) lixiviado obtido depois de 8 h de lixiviação; **(b)** solução mãe e resíduo sólido precipitado. (62)

Figura 17. (a) Difrátograma do resíduo da lixiviação (RS1) e **(b)** EDS obtida do resíduo da lixiviação (RS1) obtida por EDS. Condições experimentais da lixiviação: concentração do ácido levulínico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; razão sólido-líquido 1:50 (g mL^{-1}), tempo 8 horas; temperatura 80°C . (63)

Figura 18. Eficiências de lixiviação dos elementos: neodímio (■), praseodímio (■), disprósio (■), ferro (■), boro (■), cobalto (■) e níquel (■), em função do tempo. (64)

Figura 19. Estrutura química dos componentes do HDES **(a)** timol e **(b)** ácido decanóico. (68)

Figura 20. Fotografia do sistema bifásico (SB) depois da extração dos elementos presentes na solução mãe (SM) oriunda da dissolução do pó de magneto com ácido levulínico: **(a)** SB com TOPO + DA, $\chi_{\text{TOPO}} = 0,5$; **(b)** SB com THY + AD, $\chi_{\text{DA}} = 0,5$. **(c)** Porcentagem de fração extraída (%E) de Fe, Nd, Pr, Dy, Co, Ni e B presentes na SM: (■) TOPO + DA $\chi_{\text{TOPO}} = 0,5$ e (■) THY + DA $\chi_{\text{DA}} = 0,5$. (69)

Figura 21. (a) Porcentagem de fração extraída (%E) de Fe, Nd, Pr, Dy, Co, Ni e B presentes na SM para as fases eutéticas: (■) THY + DA $\chi_{\text{DA}} = 0,3$; (■) THY + DA $\chi_{\text{DA}} = 0,5$; (■) THY + DA $\chi_{\text{DA}} = 0,7$. **(b).** Razão de distribuição (D_M) dos elementos Fe (■), Nd (■), Pr (■), Dy (■), Co (■), Ni (■) e B (■) nas diferentes composições do HDES. (72)

Figura 22. Influência da concentração de ácido decanoico na extração de Dy para a fase eutética: THY + DA $\chi_{\text{DA}} = 0,3$, THY + DA $\chi_{\text{DA}} = 0,5$ e THY + DA $\chi_{\text{DA}} = 0,7$. (73)

LISTA DE TABELA

Tabela 1. Resumo das condições experimentais para recuperação dos ETR utilizando ácidos orgânicos dos respectivos trabalhos (29)

Tabela 2. Equações de dissociação e valores de pKa para cada ácido orgânico investigado (46)

Tabela 3. Composição do ímã NdFeB de HDDs descartados de computadores desktops e laptops (56)

Tabela 4. Valores das constantes K e coeficientes de correlação R^2 para os modelos cinéticos de lixiviação propostos: reação química na superfície, por difusão e misto (66)

Tabela 5. Fator de separação entre Nd e Fe, em diferentes sistemas bifásicos de extração já publicados e este presente trabalho (75)

Sumário

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	32
2.1. Objetivo geral.....	32
2.2. Objetivos específicos	32
3. PARTE EXPERIMENTAL	33
3.1. Estudo da extração do neodímio em sistema bifásico constituído por solvente hidrofóbico profundo e ácido orgânicos	33
3.1.1. Preparo das soluções.....	33
3.1.2. Preparo do solvente eutético hidrofóbico profundo.....	33
3.1.3. Saturação ácida do solvente eutético profundo	34
3.1.4. Extração dos elementos	35
3.2. Preparo das amostras de ímã.....	36
3.2.1. Caracterização do pó do magneto	37
3.2.1.1. Difração de raios-X	37
3.2.1.2. Teor dos elementos no pó do magneto	37
3.3. Lixiviação e quantificação do pó de magneto	38
3.3.1. Cinética de lixiviação	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1. Estudo da extração do neodímio em sistema bifásico constituído por solvente hidrofóbico profundo e ácido orgânico	41

4.1.1. HDES - TOPO+DA	41
4.1.2. Influência da natureza e concentração do ácido	44
4.1.2. Influência da presença de Pr, Dy e Fe sobre a extração de Nd	47
4.2. Preparo das amostras de ímã	52
4.2.1. Caracterização do pó do magneto	54
4.2.1. Teor dos elementos no pó do magneto	56
4.3. Lixiviação e quantificação do pó do magneto	57
4.3.1. Cinética de lixiviação	63
4.4. Extração dos ETR presentes na solução mãe para uma fase hidrofóbica	67
4.4.1. HDES – THY+DA.....	67
4.4.2. Extração	69
5. CONCLUSÕES.....	77
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

1. INTRODUÇÃO

A predominância na queima de combustível fóssil para a geração de energia necessária ao transporte, indústria e eletricidade contribui fortemente para a emissão de CO₂ (Kumari e Sahu, 2023). O Brasil faz parte do grupo dos 55 países com compromisso em reduzir 43 % da emissão desse gás até 2030. Para alcançar esta meta, é necessário que todas as partes envolvidas invistam em fontes de energia mais seguras e sustentáveis. A geração de energia solar e eólica, bem como a utilização de veículos híbridos são três alternativas que visam alcançar essa meta (Liang et al. 2023).

Até 2016, o Brasil tinha registrado 93 unidades de instalações fotovoltaicas. Já no final de 2022 os registros aumentaram para 22.000 unidades (Absolar, 2022; Botezeli et al., 2023). A produção de energia eólica no país aumentou 116 % em 2023 em relação ao ano anterior, totalizando 870 parques eólicos. No mesmo ano as vendas de veículos híbridos tiveram um aumento de 76 %. Estes são indicadores positivos de que o Brasil está caminhando em direção a transição energética.

O crescente aumento na produção de energia limpa não é só no Brasil, mas sim no mundo inteiro, fazendo com que a demanda da matéria-prima para a construção das placas solares, turbinas eólicas e veículos elétricos aumente proporcionalmente (Bru et al., 2014; Goodenough et al., 2017; Bazilian et al., 2020).

O principal componente para a fabricação dos painéis solares é o silício em fase cristalina (Dallaev et al., 2023). Já as turbinas eólicas e os veículos elétricos são excepcionalmente dependentes dos ímãs de neodímio-ferro-boro (NdFeB). Estes ímãs são utilizados em ambos os motores e no gerador/alternador dos veículos elétricos (Heim e Wal, 2023; Alexander et al., 2023).

Os ímãs de NdFeB são os ímãs mais potentes disponíveis no mercado, produzindo 400 kJ / m³ de energia. Valor este, muito superior à energia produzida pelos ímãs SmCo₅ que atingem 240 kJ / m³ (Habibzadeh et al, 2023). Por isso, os ímãs NdFeB têm sido muito demandados no mundo.

A estrutura dos ímãs de NdFeB consiste de uma fase matricial de Nd₂Fe₁₄B, na qual os elementos estão organizados em uma estrutura cristalina tetragonal (Binnemans et al. 2013). Essa organização específica faz com que os elétrons da camada 3d do ferro interajam com os da camada 4f do neodímio, resultando numa alta anisotropia, ou seja, são altamente capazes de manter uma orientação magnética direcional (Habibzadeh et al. 2023).

A quantidade de Nd nos ímãs é suficiente para que se tenha uma fase rica em Nd que funciona como um isolante magnético, contribuindo com a alta anisotropia dos ímãs de NdFeB (Habibzadeh et al. 2023). Geralmente Dy ou Tb são adicionados a essa fase para melhorar o fenômeno anisotrópico (Munchen e Veit, 2017; Lv et al., 2021)

A alta potência magnética dos ímãs possibilitou sua miniaturização, permitindo sua aplicação em vários setores tecnológicos (Swain et al., 2015). Essas versões menores estão presentes em discos rígidos (hard drive disk, HDD) (Shaw, 2012; Sui et al., 2022), alto-falantes de smartphones e caixas de som (Stein et al., 2022), equipamentos de ressonância magnética no setor de medicina (Wenzel et al., 2021), sensores em câmeras e sistemas de frenagem para trens-bala (Yang et al., 2017). No entanto, a maior parcela, correspondendo a 49 % da demanda, está na produção de motores e geradores (Sui et al., 2022). Apesar de estarem presentes em eletrodomésticos como os refrigeradores, máquinas de lava/seca e smartphones (motores de vibração), os maiores consumidores estão destinados as produções de

turbinas eólicas e em diferentes partes dos veículos elétricos (sistemas de freio e direção, sensores de segurança, sistemas de portas e janelas e bateria) (Elwert et al., 2017).

Estima-se que no período de 2020 a 2035 a demanda pelos ímãs de NdFeB cresça numa taxa de 18 % ao ano (Ma e Henderson, 2018). O principal fator que impulsiona este crescimento é a transição energética e o desenvolvimento de tecnologia para a obtenção de energia limpa, as turbinas eólicas e veículos elétricos (Kumari e Sahu, 2023). Para que os avanços nesse setor continuem, é necessário sustentar o mercado da fabricação dos ímãs, conseqüentemente assegurar o fornecimento adequado das matérias-primas essenciais em sua produção.

A composição típica dos ímãs de NdFeB, em razão mássica, é 60-70, 20-30, 0,5-7, 0,6-6, 0,3-1, 0,1-0,9 e 0,4-3 % de ferro, neodímio, praseodímio, disprósio, alumínio/cobre e cobalto, respectivamente (Xiao et al., 2023). O valor exato da quantidade de cada elemento pode variar de acordo com a aplicação do ímã. Assim como a composição, o tempo de vida útil e a massa do ímã são dependentes da aplicação. Ímãs menores, utilizados nos HDD dos computadores, alto falantes e smartphones, pesam de 1– 30 g e possuem uma vida útil de 2–5 anos (Habib, 2019; Munchen et al., 2021; Jin et al., 2020). Já os de tamanho intermediários utilizados em eletrodomésticos têm massa variando de 40–180 g e uma vida útil de 5–10 anos (Yang et al., 2017). Os ímãs maiores, aplicados nos motores e geradores das turbinas, veículos elétricos e equipamentos de ressonância, podem pesar de 1–2000 kg, com tempo de vida de 10-20 anos (Filippas e Sempros, 2016).

A significativa presença dos elementos terras raras Nd, Pr, Dy, Gd e Tb, nos ímãs de NdFeB, especialmente Nd que está em maior quantidade, aliada à sua ampla aplicação em diversos setores da tecnologia, faz com que 59 % do Nd em todo o

mundo seja consumido na produção dos ímãs. Outros 13 % são consumidos pela indústria de catalisadores (USGS, 2020; Habibzadeh et al., 2023). O restante é utilizado na indústria de vidros, cerâmicas e polimentos (Sreeram et al., 2008; Alonso et al., 2023).

Para atender a demanda de produção de ímãs de NdFeB utilizados nas turbinas eólicas e veículos elétricos, estima-se que cerca de 2000 t de Nd e 500 t de Dy e Pr sejam requeridas por ano (Rademaker et al., 2013 e Reimer et al., 2018). Desta forma, entende-se que o grande desafio em garantir a cadeia produtiva dos ímãs, está diretamente ligada à disponibilidade e fornecimento de Nd, Pr e Dy.

O neodímio, praseodímio e disprósio integram o grupo conhecido como elementos terras raras (ETR), composto, adicionalmente, pelos outros 12 lantanídeos mais ítrio e escândio (IUPAC, 2015). Apesar do nome sugerir, esses metais não são “raros”, o grupo recebe esse nome devido à dificuldade em separá-los das minas onde são encontrados naturalmente e na obtenção desses elementos de forma separada (Akciil et al., 2020 e Ramprasad et al. 2022).

A bastnasita, monazitas e xenotima são os minerais que contém a maior parte dos ETR, estima-se que a concentração total dos ETR seja de $169,1 \text{ mg kg}^{-1}$ (USGS 2020; Liu e Chen, 2020; El Ouardi et al., 2023). O neodímio é o terceiro mais abundante ($\sim 27 \text{ mg kg}^{-1}$) estando atrás de cério ($\sim 63 \text{ mg kg}^{-1}$) e lantânio ($\sim 31 \text{ mg kg}^{-1}$). Os ETR são encontrados em solos e rochas, na forma de carbonatos-fluorados ou silicatos, fosfatos e óxidos (c; Dushyantha et al 2020 e Ramprasad et al., 2022).

Geograficamente, as reservas naturais (120 milhões de toneladas) são encontradas em diversos países como a China (44 Mt), Brasil (22 Mt), Vietnã (22 Mt), Rússia (12 Mt), Índia (6,9 Mt), Austrália (3,3 Mt), Estados Unidos (1,4 Mt), e Canadá (1,5 Mt) (Zhou et al., 2017; Teixeira et al., 2019 e Dushyantha et al., 2020;). No

entanto, apesar das reservas estarem consideravelmente espalhas pelo mundo, as quantidades “mineráveis” dos ETR são bem mais restritas de tal forma que a China detém aproximadamente 60 % da mineração, Estados Unidos 16 %, Vietnã 12,5 % e Austrália 7 % (USGS 2020; Chih-Chieh Mo et al., 2023).

Outro problema associado a mineração dos ETR é que a ocorrência deles nas minas acontece de forma conjunta (Kuzmin et al., 2019). Por exemplo, a ocorrência de Ce conta com a presença de La, Pr, Nd e Pm. O Y é encontrado com Sm, Gd, Er, Dy, Ho e Yb (Gupta e Krishnamurthy, 2005 e Kumari et al., 2015). Somando-se a isso alguns minérios, como a monazitas e xenotimas ricas em ETR, contêm óxidos de elementos radioativos como tório e urânio (Hetherington et al., 2008 e Liu et al., 2022).

Depois de minerar, etapas de separação e refino são necessárias. As características geológicas das fontes primárias, faz com que a obtenção dos ETR minimamente puros seja custosa energeticamente e economicamente. Isso porque a mineração dos ETR requer máquinas de tecnologia específica. Já para as etapas de separação e refino, grandes quantidades de reagentes químicos são requeridos, levando a liberação de gases tóxicos e alta produção de rejeitos minerais de difícil tratamento.

A China conseguiu desenvolver rotas mais tecnológicas e econômicas para obtenção dos ETR das fontes primárias. Tornando a China líder na produção de ETR, sendo que ela produz 84 % dos ETR consumidos no mundo (Booten et al., 2020 e Yuksekdog et al., 2021). Quando a China se estabeleceu na produção dos ETR, ela também se tornou a maior consumidora e começou a fabricar as ligas mais potentes para os ímãs de NdFeB. Assim, a China diminuiu as cotas de exportação, trazendo um risco de desabastecimento para todo o mundo, mas principalmente para países

que são grandes consumidores de ETR, como Japão, Alemanha e Estados Unidos (Pan et al., 2021 e Salim et al., 2022).

O monopólio, o risco ambiental na exploração das fontes primárias e a crescente demanda pelos ETR, especialmente Nd, Pr e Dy, levaram à sua inclusão na lista de matérias-primas consideradas críticas dos Estados Unidos e da União Europeia (U.S. Department of Energy, 2011; Maani et al., 2023 e European Commission communication, 2017). Portanto, é vital que academia e indústria de todo mundo unam seus esforços para que se estabeleça caminhos estratégicos que garantam o suprimento de ETR essenciais no desenvolvimento de tecnologia para obtenção de energia limpa.

As lacunas deixadas na exploração das fontes primárias para o abastecimento dos ETR na cadeia produtiva dos ETR podem ser mitigadas por outras duas propostas: (1) substituição ou modificação dos ímãs de NdFeB para que se reduza ou zere a utilização dos ETR e (2) reciclagem dos ETR a partir das fontes secundárias (Vander Hoogerstraete et al. 2014; Reisdöfer et al. 2019 e Pimassoni et al., 2023).

A empresa Alemã Enercon, tem substituído os ímãs de NdFeB por geradores multipolares síncronos nas turbinas eólicas *onshore* (instaladas em terra) e viabilizado a utilização de um gerador por indução com rotor em gaiola de esquilo. No entanto, estes geradores são menos eficientes se comparada a utilização dos ímãs de NdFeB nos geradores (Kumari e Sahu, 2023).

As duas principais fontes secundárias de ETR são dispositivos eletrônicos em fim de vida útil que já foram descartados e os resíduos industriais gerados na produção dos ímãs (Ueberschaar e Rotter, 2015, Zhang et al., 2018; Haider et al., 2021 e Xiao et al., 2023). A exploração das fontes secundárias tem como objetivo recuperar os ETR nele presente e recolocá-los na cadeia produtiva.

Como mencionado anteriormente, os ímãs de menor potencial magnético são utilizados em smartphones e HDD de computadores, o tempo de vida útil deles é estimado entre 2-5 anos, mas a realidade é que muitas das vezes eles são descartados antes mesmo de perderem suas propriedades. No caso dos smartphones, eles são considerados obsoletos por perder outras características importantes para seu funcionamento (Stein et al., 2022).

O HDD é integrado aos computadores para desempenhar a função de armazenamento de dados. Cucchiella et al. (Cucchiella et al. 2015) e Tunsu et al. (Tunsu et al., 2015) reportaram que 32 kt de HDD são descartados anualmente e essa quantidade pode chegar até 52 kt se considerar o tempo de vida útil dos ímãs.

Cada HDD contém duas unidades de ímãs de NdFeB, com concentrações de Nd, Pr e Dy que variam de 20 a 30 % (Yadav et al., 2018 e Patil et al., 2023). Os ímãs podem ser acessados por um processo simples de desmontagem (Danczak et al 2017). O desenvolvimento de rotas eficientes e ambientalmente amigáveis para reciclagem dos ETR a partir dos HDD descartados, se mostra uma alternativa promissora para driblar os problemas ambientais e geopolíticos no fornecimento das principais matérias-primas na fabricação dos ímãs de NdFeB.

De forma geral, duas diferentes propostas são exploradas pelos pesquisadores para a recuperação dos ETR a partir de HDD descartados: (1) processos pirometalúrgicos e (2) processos hidrometalúrgicos.

No processo pirometalúrgico é requerida altas temperaturas. Como no caso de Shirayama e Okabe (Shirayama e Okabe,2018) que utilizaram a técnica de cloração seletiva para recuperar os cloretos de ETR, fundindo as ligas de NdFeB com cloreto de magnésio a 1000 °C por 12 h. Já Takeda et al. (Takeda et al.,2004) obtiveram 40-50 % (m/m) de Nd₂O₃ a partir de resíduo industrial pelo processo pirometalúrgico, o

qual ocorre em duas etapas na primeira, Nd é removido através da formação de uma liga Ag-Nd a 1000 °C. Depois um novo aquecimento é realizado a 1136 °C para a formação do Nd₂O₃.

As vantagens associadas ao processo pirometalúrgico são a obtenção dos ETR em poucas etapas e uso de poucos reagentes tóxicos. No entanto, apresenta desvantagens como gerar rejeitos sólidos, consumo elevado de Ar e N₂, e elevado custo operacional e energético (Ambaye et al., 2020 e Yang Bian et al., 2022;).

O processo hidrometalúrgico é mais explorado por possibilitarem a reciclagem de ETR com menores custos operacionais e energéticos. Outra vantagem é a possibilidade de obtenção dos ETR com alta pureza (Sethurajan et al., 2019; Kaim et al., 2023 e Uysal et al 2023).

As etapas do processo hidrometalúrgico englobam: (i) pré-tratamento físico e/ou químico do ímã para a obtenção de um pó fino do magneto (MP): (ii) lixiviação que consiste na dissolução dos elementos presentes no MP em uma fase líquida (Xu et al., 2024).

A etapa de lixiviação é considerada importante no processo, pois ele irá impactar as etapas seguintes de separação e purificação. Assim, pesquisadores buscam as melhores condições de lixiviação. Como Riaño e Binnemans (Riaño e Binnemans, 2015), os quais utilizaram HNO₃ para lixiviação após a calcinação oxidativa da amostra de ímã à 950 °C por 15 h. A lixiviação foi realizada com solução 5,0 mol L⁻¹ de HNO₃ com o agente lixiviante à 80 °C por 72 h e razão sólido/líquido de 1,0 g mL⁻¹. No lixiviado 83,3, 78,3 e 14,6 % de Nd, Dy e Co, respectivamente, foram encontrados. O Co foi separado dos ETR utilizando nitrato de trihexil(tetradecil)fosfonio. Posterior a isso, a separação de Dy e Nd foi feita com EDTA 0,1 mol L⁻¹, em que 90,4 % do Nd foi extraído para essa fase. Na etapa de

recuperação, o Nd que estava na fase contendo EDTA foi retro extraído para uma fase aquosa de HNO₃ 16%. Nessa solução ele foi precipitado com a adição de ácido oxálico, a eficiência da precipitação reportada foi 99,1%. O oxalato de Nd obtido alcançou 99,8% de pureza.

Erust et al (Erust et al., 2021) fizeram a lixiviação do MP utilizando solução de H₂SO₄ 2 mol L⁻¹ a 25 °C por 15 min e relataram que a eficiência de lixiviação foi de 100 % para os ETR e 99,6 % para Fe. O Fe foi separado desse lixiviado por precipitação e os ETR foram extraídos para uma fase orgânica utilizando ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA) diluído com tolueno com 100 e 82,6 % de extração para Nd e Dy, respectivamente.

Lee et al. (Lee et al., 2013) concluíram que utilizar HCl ou H₂SO₄ 3,0 mol L⁻¹ foi satisfatório para lixiviar 100 % dos ETR e Fe. A separação dos ETR foi feita ajustando o pH do meio para 0,6 com uma solução de hidróxido de sódio e os ETR foram precipitados com 96,7 % de eficiência, mas somente 75,4% de pureza foi alcançada.

Liu et al (Liu et al., 2020) fizeram a calcinação oxidativa a 800 °C por 2 h, e então, utilizaram o MP tratado para a lixiviação com 0,6 mol L⁻¹ de HCl com 2 g de NaNO₃ a 180 °C por 2 h. A eficiência do processo foi de 99 % para os ETR, 97 % para B e 0,1 % Fe. Posteriormente, 99,5 % do boro foi extraído do lixiviado utilizando solvente 2-etil-1,3-hexanodiol + querosene sulfonado. Como no lixiviado restou apenas os ETR, eles foram precipitados com ácido oxálico, a eficiência do processo de precipitação foi de 99,9% e uma mistura de oxalato de ETR foi obtida com 99,9% de pureza.

A utilização dos ácidos minerais para a lixiviação dos ETR a partir de ímãs descartados podem parecer uma boa opção porque altas eficiências de lixiviação são alcançadas. No entanto, as etapas de extração e ou precipitação faz com que grandes

quantidades de resíduo altamente ácidos sejam geradas. Em sua grande maioria os resíduos não são direcionados para outros estudos ou para que os contaminantes Fe, Co, Ni e B sejam recuperados. Como eles não podem ser descartados direto, etapa de neutralização deve ser adicionada a rota para que se amenizar a contaminação das águas locais. No ponto de vista prático, esses procedimentos têm seus custos aumentados e podem expor os analistas a gases tóxicos.

Para evitar o uso de ácidos inorgânicos, alguns autores optam por fazer etapas de pré-tratamento térmico mais seletivos e dessa forma utilizar a água como agente lixiviante (Itoh et al., 2009; Onal et al., 2015; Liu et al., 2021, Kumari et al, 2021; Kaya et al., 2021).

Liu et al (Liu et al., 2021) conduziram a primeira calcinação oxidativa com sulfato de amônio a 400 °C por 1 h. Após este procedimento, 78 % dos ETR foram convertidos em sais de sulfato solúveis, enquanto 22 % foram convertidos em sais de amônio sulfato insolúveis. A segunda calcinação foi feita a 750 °C por 2 h. Os sais de amônio sulfato que eram insolúveis foram então convertidos em sulfatos solúveis, resultando em uma eficiência total de 96 % na obtenção de sulfatos solúveis de ETR ao longo das suas etapas de calcinação. Por fim, a lixiviação dos sais foi feita com água, a 30 °C por minutos, permitindo a solubilização dos sais de ETR, enquanto as impurezas permaneceram precipitadas. Os autores relataram a formação dos gases NH₃, SO₂ e SO₃ durante todo o processo.

Outra estratégia para substituição dos ácidos inorgânicos é o uso de ácidos orgânicos. Os ácidos orgânicos são preferidos por apresentarem baixa toxicidade ao meio ambiente e aos operantes. Além disso, oferecem boas estabilidade térmica, que é visto como uma vantagem nas etapas de lixiviação, evitando-se a sua degradação (Behera e Parhi, 2016). É com este objetivo que muitos autores vêm explorando a

utilização dos ácidos orgânicos como agentes lixiviantes de ímãs de NdFeB em desuso. A Tabela 1 resume as condições experimentais adotadas em cada um dos trabalhos publicados.

As baixas concentrações dos ácidos orgânicos foram necessárias para que altas porcentagens de lixiviação fossem alcançadas. Essa tendência pode ser observada até mesmo nos trabalhos onde não é feita nenhum pré-tratamento térmico (Reisdofer et al., 2020; Erust et al., 2021; Niskanen et al., 2022; Stein et al., 2022). Apesar de se mostrar promissora, a substituição dos ácidos inorgânicos pelos orgânicos na lixiviação dos ímãs, está sendo pouco explorada.

A utilização de líquidos iônicos pode ser considerada uma alternativa mais ambientalmente amigável se comparada aos solventes orgânicos clássicos nos processos de extração líquido-líquido. No entanto, utilizar diluentes inflamáveis ou com um grau elevado de toxicidade não são características desejáveis quando se visa processos seguros, ambientalmente amigáveis e que possam ter aplicação industrial. Algumas lacunas ainda se mostram presentes na proposta do desenvolvimento de uma rota sustentável para a obtenção dos ETR a partir de fontes secundárias.

Os solventes eutéticos hidrofóbicos profundos (HDES) são uma classe nova de solventes. Os HDES são misturas eutéticas compostas por dois ou mais compostos que interagem por meio de ligação de hidrogênio ou forças de dispersão (Schaeffer et al., 2020). O trabalho pioneiro do uso do HDES como fase extratora de metais foi relatado por Tereshatov e colaboradores (Tereshatov et al., 2016). Eles prepararam uma mistura composta de cloreto de tetraheptilamonio e ácido oléico, para extrair índio (III) de soluções ácidas.

Tabela 1. Resumo das condições experimentais para recuperação dos ETR utilizando ácidos orgânicos dos respectivos trabalhos

amostra	pré-tratamento	agente lixiviante	condições da lixiviação	eficiência da lixiviação	separação dos ETR	ref
sucata industrial	calcinação a 400 e 2h	ácido acético 1 kmol m ⁻³	T: 90°C; s/l : 1% e t: 30 min	Fe: 1,0 % Nd: 94,2 e Dy: 93,1 %	ppt	(Yoon et al. 2015)
ímã descartado	HD* e calcinação a 400 por 1,5h	ácido cítrico 1 mol L ⁻¹	T: 25°C; s/l: 1/50 (g mL ⁻¹) e t: 24h	Fe e Co: > 95% ETR: >95%	solvente: D2EHPA/Solvent70	(Gergoric et al. 2018)
ímã descartado	HD* e calcinação a 400 por 1,5h	ácido glicólico 1 mol L ⁻¹	T: 75°C; s/l: 1/80 (g mL ⁻¹) e t: 400 min	Fe e Co: > 95% ETR: >95%	solvente: D2EHPA/pentano	(Gergoric et al. 2019)
ímã descartado	-x-	ácido málico 1 mol L ⁻¹	T: 90°C; s/l: 1/20 (g mL ⁻¹) e t: 360 min	Fe: 90%; Nd:99%	CO ₂ supercrítico	(Reisdorfer et al. 2020)
sucata industrial	calcinação a 900 e 3h	ácido oxálico 2 mol L ⁻¹	T: 60°C; s/l: 1/60 (g mL ⁻¹) e t: 360 min	Fe: 93,9%; Nd: 6,83%	ppt	(Liu et al. 2021)
ímã descartado	-x-	ácido oxálico 3 mol L ⁻²	T: 27°C; s/l: 1/20 (g mL ⁻¹) e t: 300 min	Fe: 50%; Nd: 42 e Dy: ~38%	-x-	(Erust et al. 2021)
ímã descartado	-x-	ácido acético 1 mol L ⁻¹	T: 80°C; s/l: 1/50 (g mL ⁻¹) e t: 60 min	Fe: 98,3%; Nd: 96,9%	-x-	(Niskanen et al. 2022)
ímã descartado	-x-	ácido cítrico 0,5 mol L ⁻¹ assistido por MO*	s/l: 1/100 (g mL ⁻¹) e t: 15 min	Fe: 51%; Nd: 57%; Pr: 58	-x-	(Stein et al. 2022)

*HD = decrepitação por hidrogênio; MO = microondas; ppt = precipitação

Desde então novas misturas eutéticas têm sido propostas (Zainal-Abidin et al., 2021) porque estrategicamente uma molécula extratante pode ser combinada com outra, geralmente apolar, resultando em um solvente de baixa viscosidade, baixo ponto de fusão e alto poder quelante, sem que seja necessário a utilização de diluentes orgânicos clássicos, como do caso dos líquidos iônicos. Como a funcionalidade dos solventes eutéticos baseia-se na não formação de novos compostos, a capacidade extratora do solvente pode ser aumentada alterando-se a proporção molar dos componentes. Como exemplo dessa menção, recentemente, o HDES formado de óxido de trioctilfosfil (TOPO) e ácido decanóico (DA) foi utilizado para estudar o comportamento de partição dos ETR^{3+} a partir de uma fase aquosa de HNO_3 . O sucesso na extração dos ETR^{3+} para a fase se deu com o aumento na proporção de TOPO no solvente (Favero et al., 2023). É importante destacar que a atividade do TOPO como extratante de ETR já é conhecida na literatura de trabalhos mais antigos, no entanto utilizando querosene como diluente ou líquidos iônicos de alto custo e alta toxicidade (Rho et al., 2020; Pheasey e Angeli, 2023).

Com o mesmo objetivo, Yu et al (Yu et al., 2024) fizeram a lixiviação de ímãs de NdFeB descartados utilizando HNO_3 3 mol L^{-1} . Depois de obter um lixiviado com todos os metais, a extração contra-corrente dos ETR foi feita utilizando um HDES ternário formado por TOPO + DA + álcool tetradecílico, e a razão entre a fase orgânica e aquosa foi de 4:1. A extração de Nd, Pr e Dy depois de três estágios alcançou 99%. Os autores chegaram à conclusão que ao manter a quantidade de DA e álcool tetradecílico constante, o aumento de TOPO no HDES, acarreta no aumento de extração dos ETR e dos outros metais também. A proporção ideal para extrair somente os ETR e manter na fase aquosa os contaminantes foi de 4:5:5 (TOPO:DA:álcool tetradecílico).

Uma das propostas para a utilização dos solventes eutéticos é substituir o uso de solventes tóxicos e de alto custo por novas misturas menos nocivas a vida humana e ao meio ambiente, utilizando componentes de baixo custo e baixa toxicidade como ureia, glicerol, álcoois monoterpênicos naturais, ácidos carboxílicos, sais de amônio quaternário e etc. Além disso, os HDES são mistura de fácil obtenção (geralmente em uma única etapa), se mostram estáveis a temperatura ambiente e são solventes com baixa pressão de vapor, principalmente se comparado aos solventes orgânicos clássicos. Eles se mostram promissores por estarem alinhados com os princípios da química verde e sua utilização pode impulsionar processos mais sustentáveis, econômicos e seguros.

Considerando as vantagens apresentadas na utilização dos HDES, o alto potencial em serem solventes mais sustentáveis na extração líquido-líquido e reconhecendo as lacunas ainda presentes no desenvolvimento de processos mais verdes para a obtenção dos ETR a partir de fontes secundárias. Este trabalho propõe a extração de Nd, Pr e Dy utilizando um HDES formado por timol + DA a partir de um lixiviado autêntico de ímãs de NdFeB obtido de HDD em desuso, empregando ácido levulínico como agente lixiviante.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Extrair neodímio, praseodímio e disprosio de magnetos NdFeB de discos rígidos (HDD) de computadores desktop e laptop descartados, através da dissolução com ácido orgânico e extração com solvente eutético profundo hidrofóbico (HDES).

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar o comportamento de extração de Nd em sistemas bifásicos, compostos por uma fase aquosa ácida e solvente eutético profundo hidrofóbico em função da:
 - i. Natureza do ácido orgânico
 - ii. Concentração do ácido orgânico
 - iii. Presença de Pr no meio
 - iv. Presença de Pr+Dy+Fe no meio
 - v. Quantidade de nitrato no meio
- Obtenção do pó de magneto NdFeB (MP)
 - i. Desmantelar manualmente os HDD descartados
 - ii. Desmagnetizar os magnetos
 - iii. Moagem dos magnetos
- Caracterização do pó de magneto
 - i. Determinar a principal fase cristalina contida no MP com auxílio da técnica de difração de raios-X
 - ii. Determinar o teor dos elementos por meio de dissolução completa do MP utilizando uma mistura 3:1 de ácido clorídrico e nítrico
- Lixiviação do pó de magneto
 - i. Avaliar natureza e concentração do ácido utilizado como agente lixiviante
 - ii. Caracterizar o resíduo da lixiviação com auxílio da técnica de difração de raios-X e espectrometria de raios-X por dispersão de energia.
 - iii. Propor um mecanismo de lixiviação
 - iv. Determinar o teor dos elementos presentes no lixiviado com o auxílio da espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas
- Extração de Nd, Pr e Dy a partir do lixiviado do pó de magneto
 - i. Avaliar o tipo de solvente eutético profundo hidrofóbico e a composição entre os componentes do HDES
 - ii. Propor um mecanismo de extração

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Estudo da extração do neodímio em sistema bifásico constituído por solvente hidrofóbico profundo e ácido orgânicos

3.1.1. Preparo das soluções sintéticas

Soluções sintéticas de neodímio foram preparadas a partir do sal $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 99,9\%$). O sal foi solubilizado em solução $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido nítrico (Merck 65 %) e em diferentes soluções de ácidos orgânicos, a saber: acético (Vetec, $\geq 99,9\%$), levulínico (Sigma-Aldrich, $\geq 97,0\%$), fórmico (Sigma-Aldrich, $\geq 98,0\%$), láctico (Sigma-Aldrich, $97,0\%$) e cítrico (Vetec, $99,0\%$), cujas concentrações foram $0,10$; $0,50$; $1,0$; $2,0$ e $4,0 \text{ mol L}^{-1}$. A concentração de Nd em todas as soluções foi mantida constante e igual a encontrada tipicamente nos ímãs de NdFeB ($11,4 \text{ g kg}^{-1}$). Quando necessário água deionizada com resistividade superior a $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ (Milli-Q®, Millipore) foi empregada no preparo das soluções.

Para investigar a influência da presença de elementos (disprósio, praseodímio e ferro), tipicamente encontrados nos ímãs, sobre a extração de Nd, foram preparadas soluções a partir dos sais $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 99,9\%$), $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 99,9\%$) e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 99,9\%$). Estes sais foram solubilizados em solução $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido acético, levulínico e nítrico. A concentração final, semelhante àquela encontrada tipicamente nos ímãs, de Pr, Dy e Fe nas soluções foi $1,91$, $0,503$ e $30,8 \text{ g kg}^{-1}$, respectivamente.

3.1.2. Preparo do solvente eutético hidrofóbico profundo

Foram utilizados os seguintes reagentes: óxido de trioctilfosfina, TOPO, (Sigma-aldrich, $\geq 98,5\%$) e de ácido decanóico, DA, (Sigma-aldrich, $\geq 98,0\%$) e timol, THY (Sigma-aldrich, $\geq 98,5\%$).

Para o preparo do HDES TOPO+DA, em um frasco de vidro com tampa foi pesada uma quantidade de óxido de trioctilfosfina, TOPO, (Sigma-aldrich, $\geq 98,5\%$) e de ácido decanóico, DA, (Sigma-aldrich, $\geq 98,0\%$) de tal forma que a fração molar (χ) fosse sempre 0,5. As massas foram escolhidas com base na quantidade total desejada do HDES. A mistura dos componentes foi feita por agitação a 100 rpm, em uma temperatura de 50°C, por um período de 30 minutos, quando um líquido incolor foi observado. Deixou-se resfriar e armazenou-se para os futuros experimentos de extração à 25 °C.

O preparo do HDES THY+DA foi feito seguindo o mesmo procedimento. No entanto, as frações molares estudadas foram $\chi_{DA} = 0,3$; $\chi_{DA} = 0,5$ e $\chi_{DA} = 0,7$.

3.1.3. Saturação ácida do solvente eutético profundo

Primeiramente, realizou-se a saturação do HDES com as soluções dos ácidos orgânicos acético, levulínico, fórmico, láctico e cítrico nas respectivas concentrações correspondentes a cada solução sintética. Para isso, em um microtubo de 2 mL foram adicionados 1,50 g de solução ácida e 1,50 g de HDES. O tubo foi fechado, agitado em vórtex por 2 min e centrifugado a 4000 rpm por 20 min, obtendo-se duas fases límpidas. Após 10 min de repouso, a fase superior (onde está o HDES saturado) foi cuidadosamente coletada com uma seringa de 1,00 mL, transferindo-a e armazenando-a em outro tubo (Figura 1).



Figura 1. Esquema das etapas envolvidas para a saturação do HES.

3.1.4. Extração dos elementos

A extração do Nd presente na solução sintética foi realizada da seguinte maneira: em um microtubo de 2 mL foram adicionados 1,00 g da solução e 1,00 g do HDES saturado. O tubo foi fechado, agitado em vórtex por 2 min, centrifugado a 4000 rpm por 20 min, obtendo-se duas fases límpidas. Após 10 min de repouso a fase eutética (EP) foi separada da fase aquosa (WP). Entende-se como fase eutética a fase contendo o HDES e o elemento metálico extraído e como fase aquosa a solução contendo o elemento metálico que não foi extraído.

A porcentagem de fração extraída (%E) dada pela Equação 1 foi utilizada para mensurar o quão eficiente foi o processo de transferência do neodímio da WP para EP.

$$\%E = \frac{m_{M_{EP}}}{m_{M_{WP}}} \times 100 \quad (1)$$

onde $m_{M_{EP}}$ é a massa do elemento (M) extraída para a fase eutética (EP) e $m_{M_{WP}}$ é a massa do elemento (M) inicialmente presente na fase aquosa (WP).

A massa do elemento na EP foi calculada pelo balanço de matéria no SB, ou seja, levou-se em consideração que a massa inicial elemento na WP é conhecida pelo preparo da solução sintética e a massa restante foi determinada por espectrometria de emissão ótica por plasma induzido por micro-ondas (MIP-OES) (MP-AES 4100 - Agilent Technologies). Soluções padrão do respectivo elemento foram utilizadas para construir as curvas analíticas de adição de padrão. As diluições necessárias foram realizadas com solução 1 % (v/v) de HNO₃ (Merck, 65%).

Para avaliar o comportamento de distribuição dos elementos nos sistemas bifásicos, foi obtido a razão de distribuição, D_M , (Equação 2) e o fator de separação, $\alpha_{M,N}$, (Equação 3), ambas de acordo o Gold Book (*Nomenclature for liquid-liquid distribution solvent extraction*, 1993):

$$D_M = \frac{C_{M_{EP}}}{C_{M_{WP}}} \quad (2)$$

em que $C_{M_{EP}}$ a concentração mássica do elemento M na EP e $C_{M_{WP}}$ a concentração mássica do elemento inicialmente presente na WP.

$$\alpha_{M,N} = \frac{D_M}{D_N} \quad (3)$$

em que D_M e D_N é a razão de distribuição do elemento M e N, respectivamente.

3.2. Preparo das amostras de ímã

Os ímãs de NdFeB foram obtidos a partir de discos rígidos, do inglês hard disk drive, HDD, provenientes de computadores, tanto desktops quanto laptops que estavam sem uso. Um total de 16 unidades de HDD foram desmanteladas manualmente, resultando em 32 ímãs.

Depois do desmantelamento, os ímãs foram desmagnetizados colocando-os em uma mufla (JUNG AF 703) à temperatura de 400°C, com rampa de aquecimento de 10 °C/min, iniciando-se à 30°C. Os ímãs foram mantidos por 240 minutos à 400 °C.

Depois da desmagnetização, os ímãs foram moídos em um moedor de facas Retch SM de 300 a 1500 rpm com malha de 60 mesh. O material obtido após moagem aparenta um pó preto fino. Este pó é comumente reportado como pó do magneto (MP) e neste trabalho o mesmo nome foi adotado.

3.2.1. Caracterização do pó do magneto

3.2.1.1. Difração de raios-X

A identificação das estruturas cristalinas presentes no MP foi feita por meio da técnica de difração de raios-X (DRX) utilizando um difratômetro de raios-X (Bruker D8 DISCOVER). Os parâmetros para a análise foram radiação Cu K α 1 ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), 40 kV, 40 mA. A faixa de varredura 2θ utilizada foi de 10 a 90° com um passo de varredura de 0,02°s⁻¹.

3.2.1.2. Teor dos elementos no pó do magneto

A concentração em percentagem mássica, % (m/m), dos elementos presentes no MP foi obtida com o auxílio de espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, ICP-OES (iCAP™ 7200 – Thermo Fisher).

A dissolução completa de uma porção da amostra de MP foi realizada com água régia (HNO₃ e HCl concentrados na proporção de 1:3), à 80°C por 180 minutos e agitação de 400 rpm, usando uma razão sólido/líquido de 1:20 (g/mL) conforme procedimento de Silveira et al. (Silveira et al., 2015). Em resumo, em um balão de fundo redondo, foi adicionado 1,00 g de MP e 20 mL de água régia. A esse balão foi

acoplado um condensador do tipo serpentina, que foi resfriado com um fluxo de água na temperatura de 15°C (Figura 2). A abertura completa da amostra foi feita em triplicata.



Figura 2. Aparato para a dissolução do pó do magneto.

Ao final dos 180 minutos, a solução mãe (SM) foi transferida para um frasco com tampa previamente limpo, seco e pesado. O tubo contendo a SM foi pesado em uma balança analítica (Shimadzu – AY220 com precisão de $\pm 0,0001$ g) e então a massa final da SM foi obtida para o cálculo da concentração absoluta dos metais encontrados no MP.

3.3. Lixiviação do pó de magneto

A lixiviação do MP foi feita utilizando ácido acético (agente lixiviante) na concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido levulínico (agente lixiviante) nas concentrações de $0,10$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

As condições experimentais de lixiviação foram adaptadas de Niskanen et al. (Niskanen et al. 2022). Em um balão de fundo redondo de 100 mL foram adicionados 1,00 g de MP e 50,0 mL de agente lixiviante $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, recém preparado. A

temperatura foi mantida à 80°C, sob agitação de 350 rpm, por 8 h. O sistema utilizado para todas as lixiviações é mostrado na Figura 3a.

Após o período de 8 horas o lixiviado obtido mais o resíduo sólido não lixiviado foram quantitativamente transferidos para um frasco apropriado e centrifugado (Figura 3b) (Thermo scientific, megafuge 11R) a 9000 rpm por 10 minutos. Então, o resíduo sólido foi separado da solução mãe (SM) (Figura 3c). Uma alíquota de 1,00 g foi separada para a quantificação dos elementos no lixiviado.

Os pHs dos agentes lixiviantes e das SM foram medidos através de um pHmetro (Metrohm – 827 pH lab).

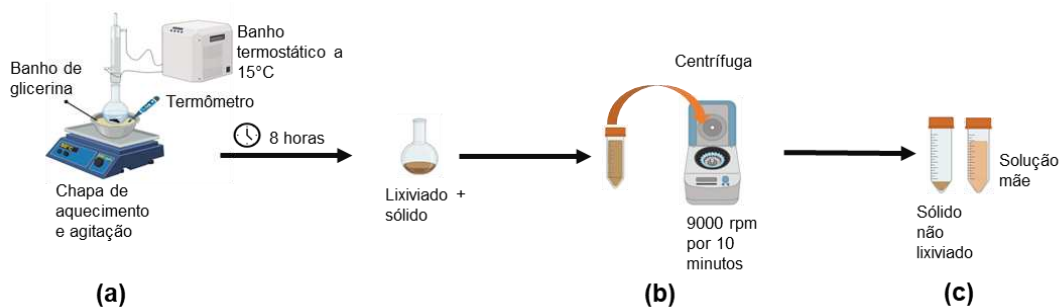


Figura 3. Esquema do procedimento adotado, (a) lixiviação do pó de magneto, (b) centrifugação e (c) obtenção do resíduo sólido e solução mãe.

Para a quantificação dos elementos nas SM obtidas, as soluções padrão de Nd, Pr, Dy, Fe, Co, Ni e B (SPECSOL, 99,0%) foram diluídas com uma solução de HNO₃ 1,0 % (v/v) (Merck, 65 %). Para preparo das curvas analíticas de adição padrão, as pesagens necessárias, foram feitas utilizando uma balança analítica (Shimadzu, AY220 com precisão de ±0,0001 g). As análises foram realizadas com o auxílio do espectrômetro de emissão ótica por plasma induzido por micro-ondas, MIP-AES (MP-AES 4200, Agilent Technologies). As condições instrumentais utilizadas nas análises encontram-se no apêndice A.

A eficiência da lixiviação (%L) para cada elemento (M) foi obtida comparando-se a quantidade do elemento encontrada no lixiviado obtido com a quantidade inicial do elemento encontrada no lixiviado obtido pela dissolução com água régia, conforme Equação (4):

$$\%L = \frac{n_{M_{lix}}}{n_{M_i}} \times 100 \quad (4)$$

de modo que, %L é a eficiência de lixiviação do elemento M; $n_{M_{lix}}$ e n_{M_i} é a quantidade de substância do elemento obtida no lixiviado com um dos agentes lixiviantes e obtida no lixiviado advindo da dissolução com água régia, respectivamente.

3.3.1. Cinética de lixiviação

Para elucidação do mecanismo envolvido na cinética da lixiviação do MP com o agente lixivante ácido levulínico 1,0 mol L⁻¹, adotou-se a análise da SM após 1, 5, 15, 30, 60, 120, 240, 360 e 480 minutos decorrida a lixiviação. O aparato utilizado, temperatura, razão sólido-líquido (g/mL), procedimento para a obtenção da SM e do resíduo sólido, assim como a determinação da %L foram as mesmas descritas no tópico 3.3.0.

O resíduo sólido (RS1), obtido após 480 min de lixiviação, foi seco numa estufa (Robiatti MOD 29) à 40°C durante 12 h para posterior análise de difração de raios-X (Bruker D8 DISCOVER) e espectroscopia por energia dispersiva (JEOL JSM-6010LA) com detector do tipo Silicon Drift com resolução de 0,133 keV.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Estudo da extração do neodímio em sistema bifásico constituído por solvente hidrofóbico profundo e ácido orgânico

4.1.1. HDES - TOPO+DA

Os solventes eutéticos profundos aqui investigados são considerados uma classe nova de solventes, pois eles são formados pela combinação de dois componentes que interagem por meio de ligações de hidrogênio. Geralmente um deles atua como doador de hidrogênio (hydrogen bond donor, HBD) e o outro como acceptor de hidrogênio (hydrogen bond acceptor, HBA). Os dois constituintes, que geralmente são sólidos à temperatura ambiente, interagem entre si resultando em uma mistura líquida, cujo ponto de fusão é menor quando comparado ao ponto de fusão cada componente individualmente. O HDES adotado como fase extratora de Nd consistiu na combinação do óxido de trioctilfosfina e do ácido decanóico, mantendo a $\chi = 0,5$ entre os componentes. Este HDES foi escolhido, pois resultados reportados na literatura demonstraram a potencialidade deste HDES para separar elementos terras raras de elementos de transição em meio de ácido nítrico em menos etapas e de forma mais sustentável (Favero et al. 2023).

Por se tratar de uma mistura eutética, as características dos componentes puros no HDES podem ser levadas em consideração para compreensão do mecanismo de extração. A capacidade do TOPO (Figura 4a) em agir como quelante pode ser atribuída ao grupo fosfina nele presente. O oxigênio da ligação P=O possui um par de elétrons disponível para interagir com os elementos metálicos extraídos, isso porque sua eletronegatividade é maior se comparada ao fósforo (El Nadi et al. 2012; Yu et al. 2024).

O ácido decanóico (Figura 4b), quando está na sua forma protonada, pouco interage com os elementos metálicos, como reportado por Yamada et al. (Yamada et al. 1998) e Preston e Preez (Preston e Preez, 2007) que propuseram que os complexos de DA-ETR formam-se em soluções com pHs maiores que 4,0. E que é necessária uma quantidade suficiente de DA desprotonadas para complexar com os ETR.

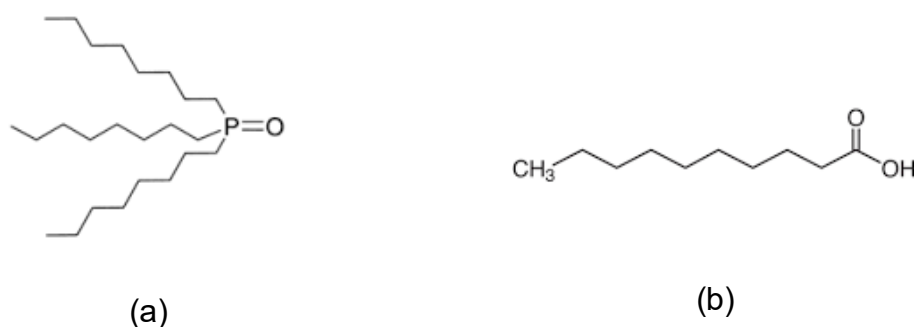


Figura 4. Estrutura química dos compostos moleculares usados para o preparo do solvente eutético profundo. **(a)** óxido de trioctilfosfina e **(b)** ácido decanóico.

Portanto, no HDES utilizado, o TOPO participa da extração de forma direta porque o sítio ativo para a associação dos metais ocorre pelo oxigênio da fosfina. Enquanto, o DA participa indiretamente estabilizando as espécies neutras e contra íons presentes no meio (Schaeffer et al. 2020; Favero et al. 2023).

A χ de 0,5 foi mantida constante porque em trabalho anterior há relatos que nesta proporção existe quantidade de TOPO e DA suficiente para fornecer os sítios da complexação com os ETR e manter a estabilidade do HDES (Favero et al. 2023).

Antes da utilização do HDES para investigar a extração do Nd foi necessária uma etapa de saturação do HDES com as soluções dos ácidos orgânicos acético, levulínico, fórmico, láctico e cítrico nas respectivas concentrações correspondentes a cada solução sintética. O intuito era garantir que a transferência dos elementos no processo de extração aconteça sem que haja expansão/contração das fases do

sistema bifásico. Tal fenômeno ocorre porque o ácido orgânico pode interagir com o HDES, sendo, portanto, transferido da fase aquosa para a eutética, diminuindo o volume da fase aquosa.

A Figura 5 ilustra um dos sistemas bifásicos para a extração de neodímio. Na Figura 5a observa-se uma coloração lilás típica do $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em solução ácida (WP_a), e, também o HDES (EP_a) até então puro, antes da extração ocorrer. A Figura 5b mostra o momento da mistura entre a solução de Nd e o HDES, sendo possível já observar a mudança de cor de lilás para azul. Por fim, a Figura 5c mostra o final do processo após 30 min de extração, no qual duas fases límpidas podem ser observadas. Uma fase aquosa (WP_b) levemente lilás no fundo do tubo e uma fase eutética (EP_b) no topo do tubo, na qual observa-se uma coloração azul indicando a extração de Nd para esta fase devido a formação do complexo TOPO-Nd que apresenta coloração azulada.

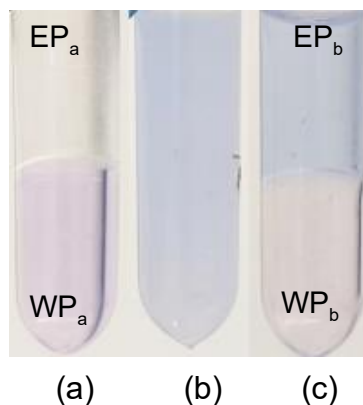


Figura 5. Fotografia do sistema bifásico (SB) de extração de Nd, **(a)** antes da extração; **(b)** imediatamente depois do SB ser agitado e **(c)** depois da extração ter ocorrido. Condições da extração: fase aquosa (WP_a) inicialmente composta por $11,4 \text{ g kg}^{-1}$ de Nd em ácido acético $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; fase eutética (EP) composta inicialmente por TOPO + DA ($\chi_{DA} = 0,5$) saturado com ácido acético $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; razão das fases WP:EP = 1:1; temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo = 30 min.

4.1.2. Influência da natureza e concentração do ácido

Inicialmente investigou-se a extração de Nd para a EP em diferentes meios ácidos. A influência da natureza e da concentração do ácido foi avaliada. A Figura 6 mostra a porcentagem da fração de Nd extraída em função do tipo e concentração de ácido orgânico.

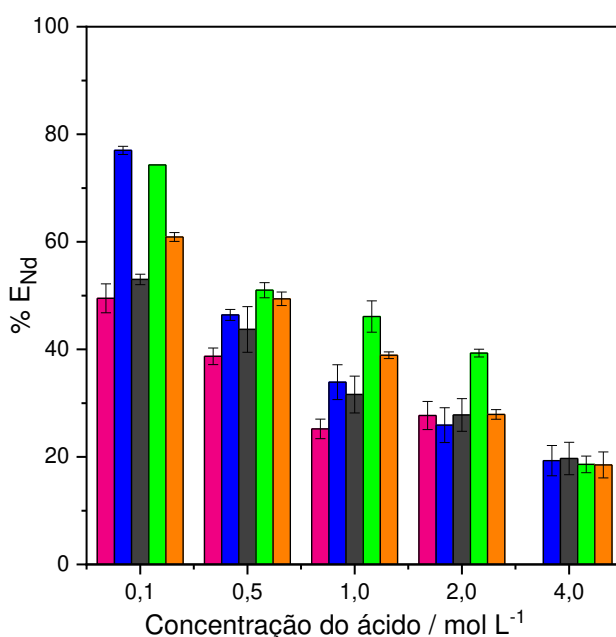
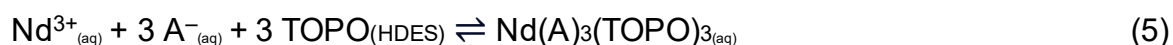


Figura 6. Porcentagem da fração de Nd extraída (%E_{Nd}) para fase eutética (TOPO + DA $\chi_{DA} = 0,5$) em meio de ácido: (■) cítrico (■) acético, (■) láctico, (■) levulínico e (■) fórmico.

A extração de Nd, independente do meio ácido, tende a ocorrer da mesma maneira em relação a concentração de ácido. Quanto maior a concentração do ácido, menor é a quantidade de Nd extraída para EP. No preparo das soluções sintéticas, o nitrato de neodímio foi solubilizado com uma das soluções de ácido orgânico recém preparadas. Os ácidos orgânicos investigados foram: acético, levulínico, fórmico, láctico e cítrico e denominados genericamente de “A”. Considerando-se o tipo de sal de neodímio e dos ácidos empregados, as seguintes espécies possivelmente estão presentes na solução Nd^{3+} , NO_3^- , A^- , AH , H_2O e H^+ . O aumento da concentração do

ácido, ocasiona um aumento na quantidade de íons H^+ livres. Por outro lado, a quantidade de íons Nd^{3+} e NO_3^- permanece constante, porque a concentração de Nd em todas as soluções sintéticas estudadas são iguais. Neste cenário, a partir da concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, independente do ácido utilizado, há uma menor extração de Nd, pois começa a ocorrer uma competição entre os cátions Nd^{3+} e os H^+ . A preferência na extração do H^+ pode ser explicada com o auxílio da teoria ácido-base duros e moles. Através dessa teoria o TOPO pode ser considerado uma base dura e o H^+ é um ácido mais duro que Nd^{3+} , como bases duras interagem preferencialmente com ácidos mais duros, a alta disponibilidade dos cátions H^+ fez com que eles fossem preferencialmente extraídos (Alguacil e Lopez, 1995; El-Nadi et al. 2012; Favero et al. 2023; Yu et al. 2024).

O mecanismo de extração de Nd utilizando o HDES proposto, baseia-se no fato do TOPO ser um extratante neutro. Portanto, o TOPO solvata o composto formado Nd-A conforme a equação genérica:



em que A^- é o contra íon (acetato, levulinato, formiato, lactato, citrato ou nitrato) resultante da dissociação de cada ácido utilizado no preparo de cada solução sintética. No caso do nitrato, ele advém da dissociação completa do $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. A Tabela 2 mostra as equações de dissociação e o valor da constante de dissociação para cada ácido (pKa).

Tabela 2. Equações de dissociação e valores de pKa para cada ácido orgânico investigado

ácido	equação de dissociação	pKa
acético	$HC_2H_3O_2(aq) \rightleftharpoons C_2H_3O_2^-(aq) + H^+(aq)$	4,76
lático	$HC_3H_5O_3(aq) \rightleftharpoons C_3H_5O_3^-(aq) + H^+$	3,86
fórmico	$HC_2HO_2(aq) \rightleftharpoons C_2HO_2^-(aq) + H^+$	3,75
levulínico	$HC_5H_7O_3(aq) \rightleftharpoons C_5H_7O_3^-(aq) + H^+$	4,64
	$H_3C_6H_5O_7(aq) \rightleftharpoons H_2C_6H_5O_7^-(aq) + H^+$	2,79
cítrico	$H_2C_6H_5O_7^-(aq) \rightleftharpoons HC_6H_5O_7^{2-}(aq) + H^+$	4,30
	$HC_6H_5O_7^{2-}(aq) \rightleftharpoons C_6H_5O_7^{3-}(aq) + H^+$	5,65

Em relação ao efeito da natureza do ácido sobre a extração de Nd (Figura 6) quando a concentração do ácido orgânico é igual a 0,10 mol L⁻¹ a extração de Nd é maior na presença do ácido acético e levulínico com %E_{Nd} de 77,0 e 74,3 %, respectivamente. Enquanto na presença de ácido cítrico, lático e fórmico a %E_{Nd} é 49,5, 53,0 e 60,9 %, respectivamente. A alta %E obtida quando o ácido acético ou levulínico é empregado pode ser explicada pelo fato desses ácidos serem eletrólitos mais fracos quando comparados aos demais ácidos. Como observado pelos valores de pKa (Tabela 2) do acético, levulínico, lático, fórmico e cítrico ser igual a 4,76, 4,64, 3,85, 3,75 e 2,79, respectivamente.

Os eletrólitos com pKa maiores são pouco dissociados, e, com isso, menos H^+ estão disponíveis no meio, não havendo competição entre os cátions (H^+ e Nd^{3+}), a extração de neodímio foi favorecida. Por outro lado, observa-se que quando a concentração do ácido é igual a $4,0 \text{ mol L}^{-1}$, a extração de Nd diminui drasticamente atingindo 20 %, independentemente do tipo de ácido orgânico. O contra íon oriundo do ácido orgânico não influencia a extração de Nd. A força do ácido e baixas quantidades de H^+ no sistema bifásico contribuem para alcançar altas extrações de Nd. Portanto, o efeito da natureza do ácido foi pronunciável ao comparar os ácidos acético e levulínico na concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em relação aos demais ácidos.

As melhores condições para a extração de Nd ocorreram com ácido acético e levulínico na concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ porque o pH de cada uma destas soluções é 2,86 e 2,77, respectivamente, prevalecendo, portanto, as espécies protonadas do ácido. Com a baixa participação dos contra íons levulinato e acetato na extração de Nd, a espécie que participa da solvatação, descrita na Equação 5 é o nitrato.

4.1.2. Influência da presença de Pr, Dy e Fe sobre a extração de Nd

Uma mistura contendo Nd ($11,4 \text{ g kg}^{-1}$) e Pr ($1,91 \text{ g kg}^{-1}$) e a outra contendo Nd ($11,4 \text{ g kg}^{-1}$), Pr ($1,91 \text{ g kg}^{-1}$), Dy ($0,503 \text{ g kg}^{-1}$) e Fe ($30,8 \text{ g kg}^{-1}$) ambas em ácido acético ou levulínico na concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ foram utilizadas no estudo da influência da presença de Pr, Dy e Fe sobre a extração do Nd. A cada uma dessas misturas foi adicionada uma porção do HDES previamente saturada. A Figura 7a mostra a %E de Nd e Pr na presença um do outro (elementos na primeira mistura descrita acima). A Figura 7b apresenta a %E de Fe, Nd, Pr, e Dy na presença destes elementos (elementos na segunda solução descrita acima).

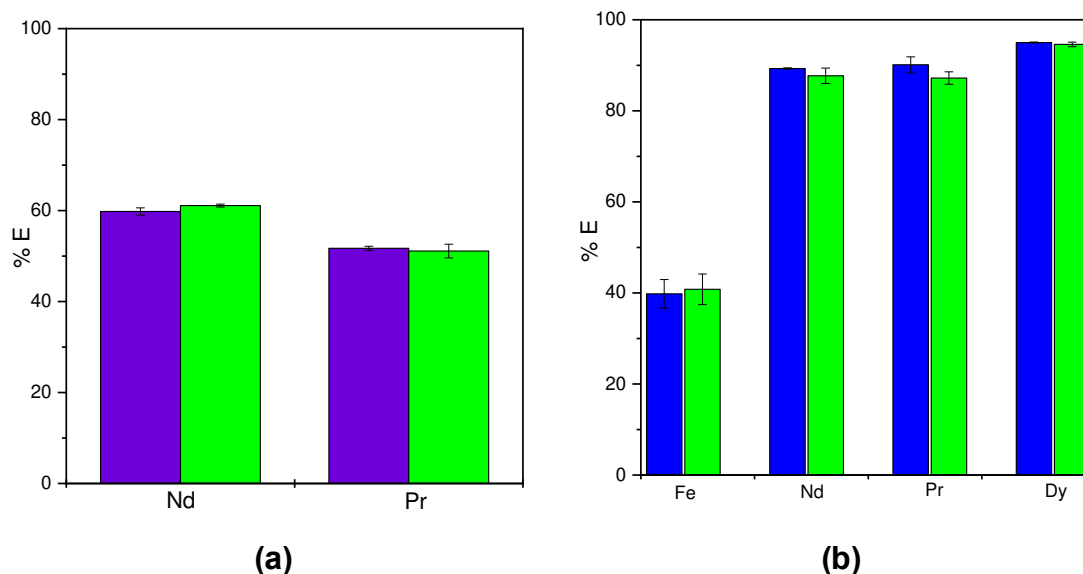


Figura 7. Porcentagem de fração dos elementos extraídos (%E) para a fase eutética em meio de (■) ácido acético e (■) ácido levulínico, ambos os ácidos $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, **(a)** mistura de Nd ($11,4 \text{ g kg}^{-1}$) + Pr ($1,91 \text{ g kg}^{-1}$) e **(b)** mistura de Nd ($11,4 \text{ g kg}^{-1}$) + Pr ($1,91 \text{ g kg}^{-1}$) + Dy ($0,503 \text{ g kg}^{-1}$) + Fe ($30,8 \text{ g kg}^{-1}$).

Inicialmente, quando o Nd está sozinho no sistema bifásico a $\%E_{\text{Nd}}$ é de 77,0 e 74,3 % em meio de ácido acético e levulínico, respectivamente, como mostra a Figura 6. Entretanto, na presença de Pr (Figura 7a), tanto em meio de ácido acético como em levulínico a $\%E_{\text{Nd}}$ diminui para 59,8 e 62,1 %, respectivamente. Considerando o mecanismo de extração descrito na Equação 5, é razoável que a extração de Nd para a EP seja menor devido a uma competição entre os cátions Nd^{3+} e Pr^{3+} . Como a concentração de TOPO e das espécies A^- se mantém constante neste novo sistema bifásico, em relação ao SB contendo apenas Nd, a associação ETR-A e posterior solvatação com TOPO ocorre com Nd^{3+} e com Pr^{3+} . Por isso a $\%E_{\text{Pr}}$ é 51,7 e 51,1 % em meio de ácido acético e levulínico $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

Quando Pr, Dy e Fe estão presentes, a $\%E_{\text{Nd}}$ aumenta para 89,7 e 87,7 %, em meio de ácido acético e levulínico, respectivamente. A Figura 7b mostra que a %E de Pr e Dy é 90,1 e 95,0 %, respectivamente, em ácido acético e 87,2 e 84,6 %, respectivamente, em ácido levulínico. Indicando que todos ETR são preferencialmente

extraídos em relação ao ferro, estando de acordo com o que foi relatado por Yu et al. (Yu et al. 2024).

O aumento na %E dos ETR quando todos os metais estão presentes no meio, ocorre porque a adição de todos os elementos no SB, faz com que a concentração de nitrato aumente 8,3 vezes, se comparada ao SB contendo apenas Nd. O fato da concentração de Nd ter sido mantida constante, assim como a concentração do ácido acético e levulínico, sugere que o nitrato seja o contra íon que participa do mecanismo de solvatação para a extração dos ETR descrita na Equação 5.

A Figura 8 mostra a %E_{Nd} em função da concentração de nitrato no SB. As duas primeiras barras (da esquerda para direita) correspondem ao SB com apenas Nd, as duas do meio com Nd + Pr e as duas últimas contém Nd + Pr + Dy + Fe.

Quando o aumento da concentração de nitrato no SB é pequena de 14,7 para 17,4 g kg⁻¹, estabelece-se uma relação de competição entre Nd³⁺ e Pr³⁺ pela associação com o nitrato. Como o Pr³⁺ também é extraído com %E_{Pr} = 51,7 e 51,1 %, em meio de ácido acético e levulínico, respectivamente, o pequeno aumento na concentração de nitrato não foi suficiente para que a associação Nd-NO₃⁻ fosse mantida constante. E, com isso, a % E_{Nd} que inicialmente era de 77,0 e 74,3 %, diminui para 59,8 e 62,1 % nos SB de ácido acético e levulínico 0,10 mol L⁻¹, respectivamente.

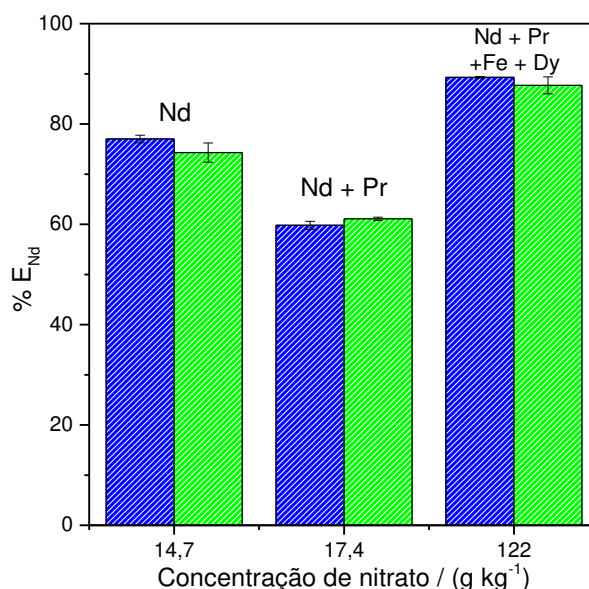


Figura 8. Porcentagem de fração de Nd extraída (%E_{Nd}) em função da concentração de nitrato no sistema bifásico de (■) ácido acético e (■) ácido levulínico.

No SB contendo os demais elementos a %E_{Nd} aumentou para 89,7 e 87,7 % em ácido acético e levulínico, respectivamente. A maior %E_{Nd} é alcançada quando a concentração de nitrato atinge 122 g kg⁻¹. Desta forma, a concentração de nitrato é suficientemente alta para que, em meio de ácido acético e levulínico, a extração de Nd (%E_{Nd} = 89,7 e 87,7 %), Pr (%E_{Pr} = 90,1 e 87,2 %), Dy (% E_{Dy} = 95,0 % e 84,6 %) e de Fe (% E_{Fe} = 39,8 e 40,8 %), respectivamente, seja favorecida.

Para a completa elucidação do mecanismo de extração dos ETR proposto na Equação 5, utilizou-se o SB contendo a solução sintética preparada em ácido nítrico 0,10 mol L⁻¹ e o HDES TOPO+DA. A escolha se justifica porque, na ausência do ácido acético e levulínico, a única espécie representada por “A⁻” na Equação (5) é o NO₃⁻. A Figura 9 mostra a %E de Fe, Nd, Pr e Dy para o SB contendo Nd (11,4 g kg⁻¹), Pr (1,91 g kg⁻¹), Dy (0,503 g kg⁻¹) e Fe (30,8 g kg⁻¹) em meio de ácido nítrico 0,10 mol L⁻¹.

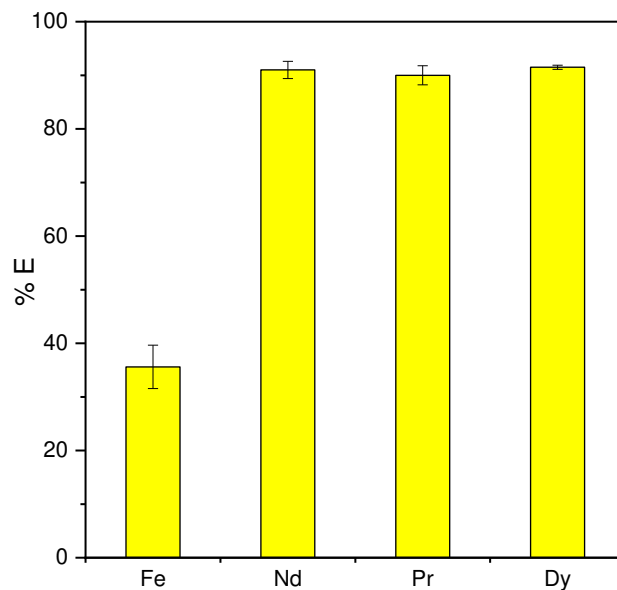
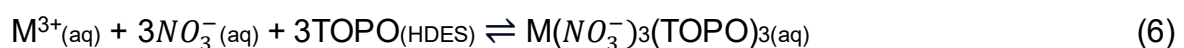


Figura 9. Porcentagem de fração de Fe, Nd, Pr e Dy extraído (%E) em meio de ácido nítrico na concentração de 0,10 mol L⁻¹.

A %E de Fe, Nd, Pr e Dy no SB com ácido nítrico 0,10 mol L⁻¹ é de 35,6, 91,7, 90,3 e 91,5 %, respectivamente. Estes valores de %E são próximos aos encontrados no SB com ácido acético e levulínico 39,8, 89,3, 90,1 e 95,0 % e 40,8, 87,7, 87,2 e 94,6 %, respectivamente. A semelhança na extração dos elementos nos três SB confirma que contra íons levulinato e acetato não contribuem para a de extração. Tendo em vista que a concentração de nitrato (127 g kg⁻¹) no SB com ácido nítrico é praticamente a mesma (123 g kg⁻¹) dos SB com ácido acético e levulínico. Este resultado confirma o mecanismo proposto de que quando a concentração de nitrato no meio é suficientemente alta, a associação M-NO₃ é favorecida. A composição do HDES utilizado se mostra ideal, pois as moléculas de TOPO estão em quantidade e suficientemente disponíveis para que altas %E de ETR sejam alcançadas e para que a estrutura do HDES se mantenha estável durante todo processo de extração. Assim, o mecanismo de extração dos elementos pode ser resumido pela a Equação (6):



em que $M = \text{Fe, Nd, Pr e Dy}$.

4.2. Preparo das amostras de ímã

As amostras de ímãs coletadas eram de diferentes marcas. Entretanto, na Figura 9a é mostrado um dos HDD coletados (marca SAMSUNG, modelo HM321HX), o qual se assemelha aos demais. Por isso, a identificação dos componentes feita para este HDD é válida para os demais. Os componentes 1, 2, 3 e 4 são identificados, respectivamente, como carcaça superior, disco rígido de gravação, motor e “*head arm*”.

Na figura 10b são apresentados as capas metálicas (5) e o par de ímas de NdFeB (6). O par de ímãs, antes do desmantelamento, ficam na “*head arm*” no formato de um sanduíche. Um ímã fica abaixo da “*head arm*” e o outro por cima, eles são presos por parafusos tipo “torx”.

Após desmantelamento e desacoplar as capas metálicas dos ímãs, todos eles foram desmagnetizados à 400°C por 240 minutos porque a temperatura de Curie (temperatura na qual materiais ferromagnéticos perdem suas propriedades magnéticas) para este tipo de ímã é acima de 312°C (Yadav et al., 2018).



Figura 10. (a) Fotografia de um HDD manualmente desmontado. (b) Par de ímãs de NdFeB junto com sua capa metálica.

A Figura 11 mostra a fotografia de um dos ímãs antes (a) e após (b) desmagnetização. A capa protetora, que antes tinha um aspecto metálico, adquire uma coloração azulada com manchas em vermelho. Todos os ímãs ficaram com o aspecto semelhante ao mostrado na Figura 11b.



Figura 11. Fotografia de um dos ímãs (a) antes da desmagnetização e (b) depois da desmagnetização.

Depois da desmagnetização, os ímãs passaram pelo processo de moagem. A Figura 12 mostra o aspecto do MP moído.



Figura 12. Pó do magneto obtido depois das etapas de desmontelamento, desmagnetização e moagem.

4.2.1. Caracterização do pó do magneto

A Figura 13 mostra o difratograma do MP por DRX. Os picos selecionados e marcados com asterisco, círculo e quadrado, respectivamente, mostram que as espécies $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Fe e NdFeO estão presentes no MP. Estes resultados concordam os encontrados na literatura (Reisdofer et al., 2019, Munchen e Veit., 2017, Tanvar et al., 2019; Belfqueh et al., 2021) os quais obtiveram difratogramas semelhantes para pó de ímãs de HDD.

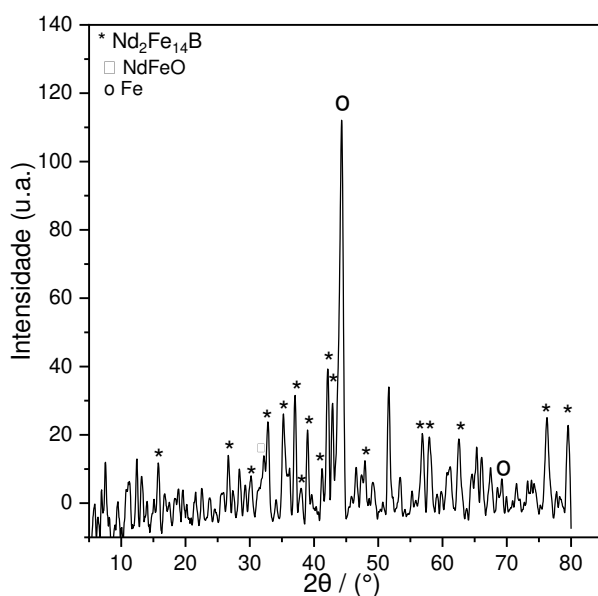
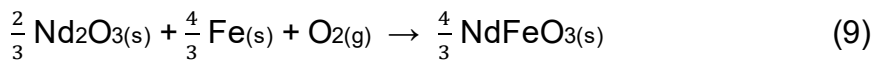


Figura 13. Difratograma do pó do magneto.

O MP é constituído majoritariamente por $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e menores quantidades de

Fe e NdFeO₃. A presença destas duas últimas espécies pode ser justificada pela forma como foi realizada a desmagnetização e a moagem. Lee et al. (Lee et al., 2013) também encontraram as mesmas espécies e justificaram suas presenças porque a desmagnetização do ímã realizada entre 350 a 500 °C provoca oxidação dele. Este processo de oxidação pode continuar durante a moagem caso ela seja executada em ar atmosférico (Belfqueh et al., 2021) que foi o caso deste trabalho. A formação do Fe e NdFeO₃ se dá pelas reações químicas:



A oxidação completa dos ímãs é uma etapa que alguns autores optam por adicionarem suas metodologias porque a formação dos óxidos Nd₂O₃ e Fe₂O₃ permite com que condições mais amenas de lixiviação sejam adotadas e é uma forma mais viável de se fazer lixiviação seletiva para os ETR porque eles não estarão presentes na mesma fase cristalino que Fe (Onal et al. 2017; Gergoric et al. 2018; Liu et al. 2020; Daware et al. 2021). Este pré-tratamento, é um processo pirometalúrgico conhecido como calcinação. A oxidação completa do MP conta com temperaturas de aquecimento que podem variar de 500 e 950°C e pode levar de 1 a 15 horas.

Devido ao elevado custo energético para promover a oxidação completa do MP, a adição desta etapa pirometalúrgica, não foi uma opção para este trabalho e desta forma, manteve-se o foco em viabilizar um processo hidrometalúrgico na obtenção dos ETR.

4.2.1. Teor dos elementos no pó do magneto

A Tabela 3 mostra a comparação da composição do MP obtida através da dissolução completa feita com água régia. A composição em termos de porcentagem mássica encontrada neste trabalho para os seguintes metais Fe, Nd, Pr, Dy, Co, Ni e B foi de 61,6, 22,8, 3,83, 0,678, 0,899, 3,53 e 0,891 %, respectivamente. Os teores encontrados estão de acordo com os trabalhos previamente publicados, a diferença ao compará-los pode ser atribuída aos diferentes processos de fabricação adotado por cada empresa (Binnemans et al., 2013).

Os ímãs de NdFeB podem ser classificados de acordo com o teor de ETR nele presente (Zhang et al, 2020), os de baixo teor contém menos de 20 % de ETR, médio teor contém de 20 a 30 % e alto contém mais de 30%. Ao que tudo indica, com os resultados apresentado na Tabela 3, os ímãs de NdFeB contido nos HDDs de computadores são considerados médios, pois o teor de ETR está no intervalo de 20-30 %.

Fe e Nd compõem a principal fase cristalina dos ímãs de NdFeB, os demais metais são adicionados à liga para aumentar sua eficiência (Herbst et al., 1984 e Zhang et al., 2020). O Dy foi encontrado em todos os trabalhos reportados na Tabela 3. O que era de se esperar, pois Dy é adicionado com a finalidade de aumentar sua coercividade (Gergoric et al., 2018) (Gutfleisch et al., 2011). O Pr normalmente é adicionado com o objetivo de substituir parte do Nd e assim contribuir com a diminuição o custo de produção, essa troca também pode ser feita, adicionando-se La ou Sm (Zhang et al., 2020). A adição de Co visa aumentar a temperatura de Curie do ímã (Brown et al., 2014). Finalmente Ni é utilizado na película protetora para evitar corrosão (München e Veit., 2017).

Tabela 3. Composição do ímã NdFeB de HDDs descartados de computadores desktops e laptops

Composição química do pó de magneto de HDD descartados							
Fe	Nd	Pr	Dy	Co	Ni	B	ref
							/ % (m/m)
65,1	21,5	3,31	1,37	1,00	2,98	0,93	(München e Veit., 2017)
53,3	28,7	2,05	1,42	0,540	3,37	0,871	(Danczak et al., 2018)
65,2	26,1	0,180	2,01	2,53	NI*	1,01	(Tanvar et al., 2019)
58,5	32,4	4,38	1,00	1,23	1,03	NI	(Reisdöfer et al., 2019)
62,6	22,8	3,30	1,20	1,50	0,600	0,9	(Belfqueh et al., 2021)
59,5	29,5	1,30	2,50	3,10	4,10	NI	(Choubey et al., 2021)
64,6	20,7	5,08	3,55	3,25	0,650	1,25	(Chen et al., 2022)
64,5	24,9	3,63	1,34	1,12	2,55	1,06	(Niskanen et al., 2022)
55,8	24,7	2,50	1,25	3,30	3,90	NI	(Dipali et al., 2023)
61,6 ± 0,5	22,8 ± 0,05	3,83 ± 0,03	0,678 ± 0,004	0,899 ± 0,005	3,53 ± 0,04	0,891 ± 0,02	Este trabalho

*NI = não informado

4.3. Lixiviação do pó do magneto

O ácido acético e o levulínico foram selecionados para a etapa de lixiviação, pois na concentração de 0,10 mol L⁻¹, eles foram os que melhor extraíram Nd no SB TOPO-DA, como mostrado no tópico 4.1.2.

A Figura 14 mostra a %L em função do elemento lixiviado. A %L para os elementos Fe, Nd, Pr, Dy, Co, Ni e B é, respectivamente, 15,7, 34,4, 32,3, 21,1, 26,5, 9,36 e 35,0 % e 26,8, 41,1, 40,8, 35,3, 28,7, 0 e 41,8 % quando o agente lixiviante ácido acético e levulínico 0,10 mol L⁻¹ foi empregado, respectivamente. Num aspecto geral, para ambos os agentes lixivantes a %L não atingiu valores apreciáveis. No

entanto, nota-se que houve uma maior %L para os ETR e B se comparado aos elementos de transição Fe, Co e Ni.

A lixiviação feita com ácidos carboxílicos depende majoritariamente de duas reações, a de protonação/desprotonação e a de troca de ligantes. A constante de dissociação dos ácidos (pKa) acético e levulínico são próximas 4,76 e 4,59, respectivamente. Assim como, o pH das soluções (0,10 mol L⁻¹) dos ácidos 2,86 e 2,77, respectivamente. A semelhança entre pKa e o pH indicam que o grau de dissociação de ambos os ácidos são praticamente os mesmos. Não justificando que a %L dos elementos seja maior em meio de ácido levulínico (com exceção do Ni) do que em ácido acético. Esta diferença na %L pode, então, ser atribuída ao contra íon levulinato ser um melhor ligante contribuindo favoravelmente para a formação dos complexos dos elementos lixiviados, se comparada ao íon acetato.

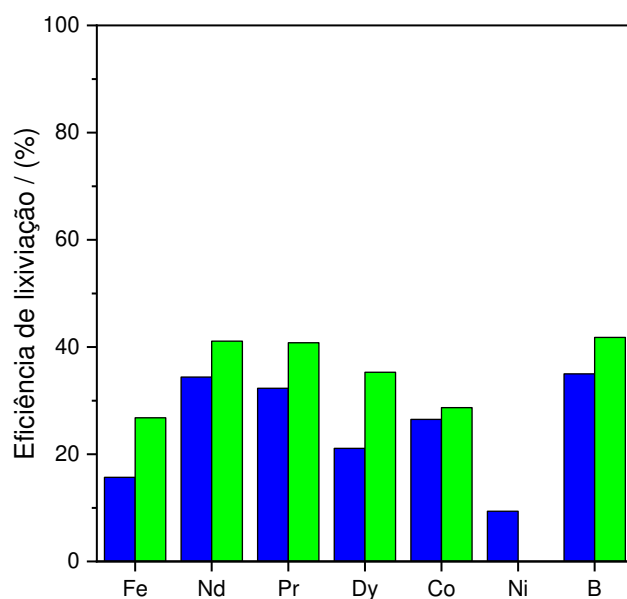


Figura 14. Eficiência de lixiviação do pó de magneto utilizando o ácido: ■ acético e ■ levulínico. Condições das lixiviações: concentração dos ácidos 0,10 mol L⁻¹, a razão sólido-líquido de 1:50 (g mL⁻¹), 80°C e 8 h.

Ambos os agentes lixiviantes contribuem mais efetivamente para maior dissolução do Nd e Pr quando comparado a do Dy. A dificuldade na dissolução do Dy

está relacionada há uma sua maior inércia química quando comparada à do Nd e do Pr, que são considerados lantanídeos leves. Enquanto, o Dy pertence ao grupo dos lantanídeos pesados. Apesar de se constatar a tendência de ambos os ácidos lixiviarem preferencialmente os ETR, nota-se que a eficiência da lixiviação foi pouco satisfatória.

O ácido levulínico apresenta um ponto de ebulição (245°C) maior se comparado ao acético (119°C). Esta característica é desejável nos processos de dissolução ácida, pois evita-se a formação de vapores irritantes, como o observado no manuseio do ácido acético e a reciclagem do agente lixiviante torna-se mais viável. Outro aspecto interessante do uso de ácido levulínico para processos de dissolução, é que, existem rotas naturais para a obtenção dele a partir de biomassa do bagaço de cana de açúcar, confirmando seu menor impacto ambiental devido a sua biodegradabilidade (Son et al. 2012; Shen et al. 2015; Antonetti et al. 2016). Assim, levando em consideração as características atrativas do ácido levulínico e o fato dele ter sido ligeiramente mais eficiente que o ácido acético para a lixiviação dos ETR. O ácido levulínico foi escolhido como agente lixiviante, na concentração de 1,0 mol L⁻¹ para sequência deste trabalho. Uma vez que a concentração de 0,10 mol L⁻¹ se mostrou incapaz de dissolver completamente os ETR.

A Figura 15 apresenta a %L obtida para Fe, Nd, Pr, Dy, Co, Ni e B quando a dissolução do MP foi realizada com ácido levulínico 1,0 mol L⁻¹. O aumento da concentração do agente lixiviante em 10 vezes levou a valores muito maiores de %L para todos os elementos, sendo 91,7, 89,6, 88,8, 88,6, 80,2, 48,5 e 18,6 para B, Nd, Pr, Dy, Co, Fe, Ni, respectivamente.

A dissolução do MP ocorre segundo a equação química (Liu et al., 2020; Niskanen et al., 2022):



Especificamente as reações químicas que ocorrem entre ácido levulínico em meio aquoso e os ETR e Fe são:

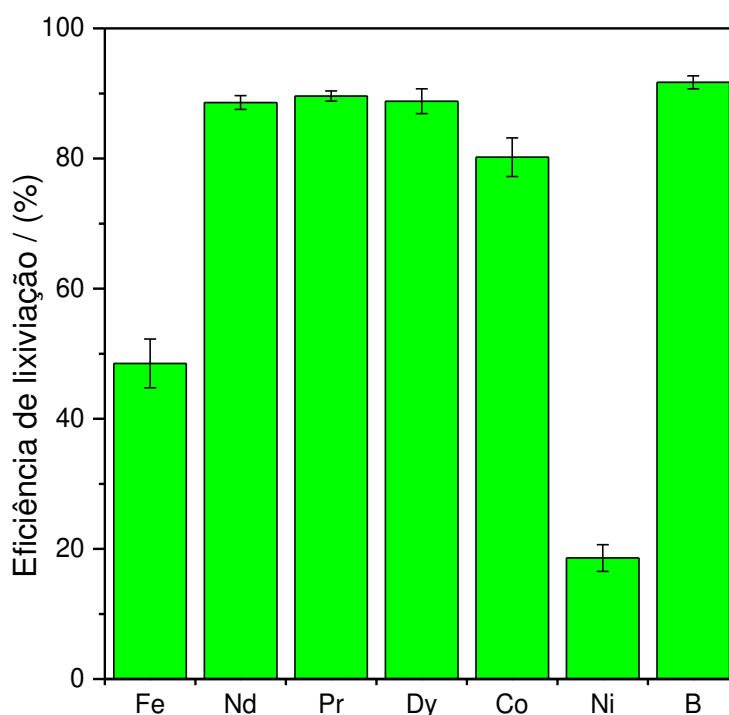
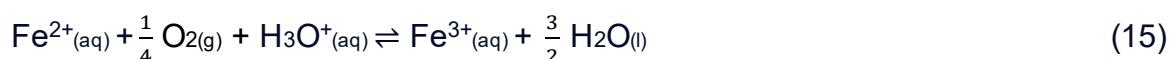
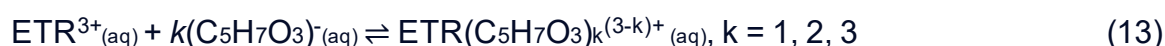
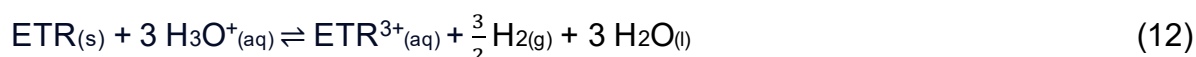
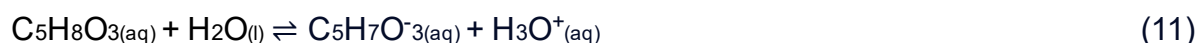


Figura 15. Eficiência de lixiviação do pó de magneto com ácido levulínico. Condições experimentais da lixiviação: concentração do ácido levulínico :1,0 mol L⁻¹; razão sólido-líquido: 1/50 (g mL⁻¹); tempo de reação 8 h; temperatura 80°C.

Um aumento na concentração da solução de ácido de levulínico de 0,10 para 1,0 mol L⁻¹, faz com que o equilíbrio da Equação (11) seja deslocado no sentido de formar mais íons H₃O⁺ livres. Segundo as Equações (12 a 14) e de forma geral a (10), o aumento na concentração de H₃O⁺ faz com que mais produtos da reação de dissolução do MP sejam formados. O que explica o aumento na %L de todos os elementos ao utilizar o ácido levulínico 1,0 mol L⁻¹ como agente lixiviante.

Os íons ferrosos em meio ácido e na presença do ar, sofrem oxidação formando íons férricos. A camada de ar presente no meio reacional e a constante agitação faz com que essa reação de oxidação seja favorecida. Os íons férricos formados são pouco estáveis, sendo facilmente hidrolisados a oxi-hidróxido de ferro (III), FeO(OH), conhecido como Goetita. Fazendo com que um resíduo sólido seja formado durante o processo de lixiviação (Figura 16). A formação deste sólido também foi relatada por Belfqueh et al. (Belfqueh et al., 2023) e Niskanen et al. (Niskanen et al., 2022) quando ácido acético foi empregado como agente lixiviante nas concentrações de 1,6 e 1,0 mol L⁻¹, respectivamente.

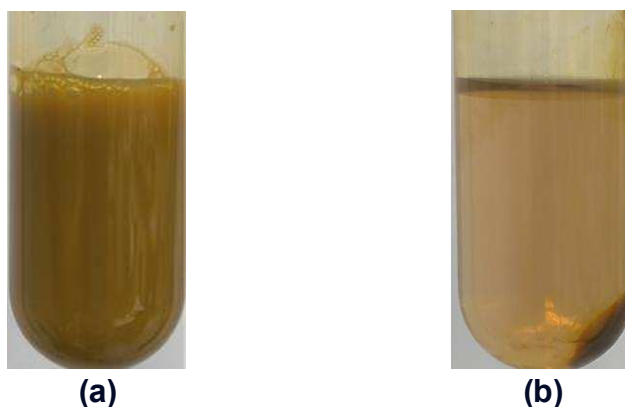


Figura 16. (a) lixiviado obtido depois de 8 h de lixiviação; (b) solução mãe e resíduo sólido precipitado.

Destaca-se, como mostrado pela Equação (16), que a formação da Goetita implica também na formação de prótons H^+ , ou seja, há regeneração de H^+ durante a lixiviação, contribuindo para dissolver os ETR, conforme as Equações (12 a 14). Estes mecanismos de dissolução explicam por que a eficiência de lixiviação para os ETR é maior se comparada ao Fe, mesmo que a concentração do Fe no MP seja aproximadamente 3 vezes maior.

A caracterização do RS1 foi feita por difração de raio-X (Figura 17a) e EDS (Figura 17b). No difratograma, os picos de maior intensidade foram identificados como $FeO(OH)$, apesar da ocorrência de picos de menor intensidade, nenhum outro metal foi co-precipitado junto com Fe. O EDS confirma que somente ferro, oxigênio e carbono (proveniente do preparo de amostra) foram encontrados no RS1. Confirmando, portanto, que o RS1 é a Goetita de acordo com o que mostra a Equação 16 e com o que foi reportado por Belfqueh et al. (Belfqueh et al., 2023) e Niskanen et al. (Niskanen et al., 2022).

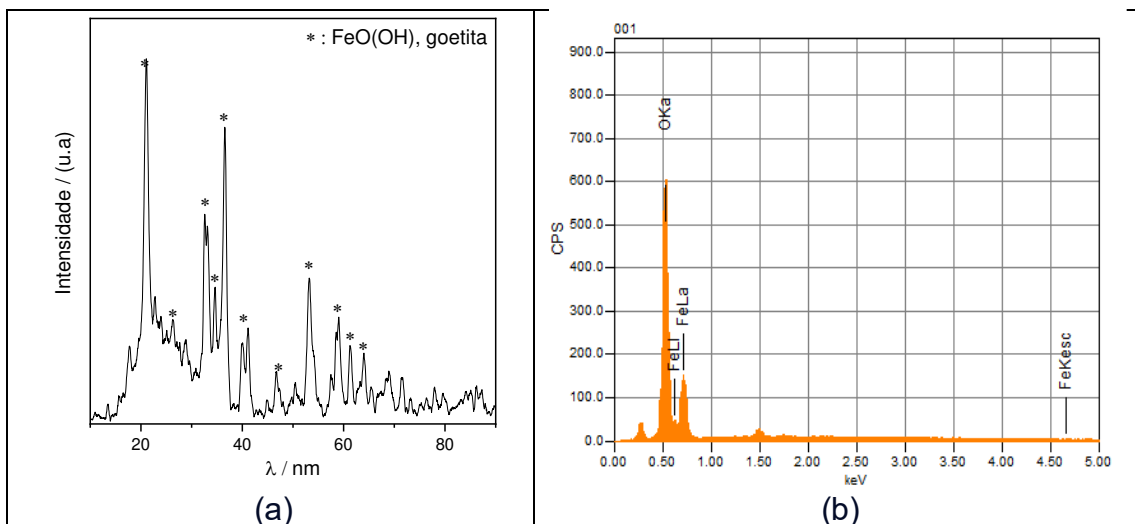


Figura 17. (a) Difratoograma do resíduo da lixiviação (RS1) e **(b)** EDS obtida do resíduo da lixiviação (RS1) obtida por EDS. Condições experimentais da lixiviação: concentração do ácido levulínico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; razão sólido-líquido $1:50 \text{ (g mL}^{-1}\text{)}$, tempo 8 horas; temperatura 80°C .

4.3.1. Cinética de lixiviação

O estudo cinético tem como objetivo determinar o tempo ideal para que a eficiência de lixiviação dos ETR seja máxima. A temperatura (80°C) e razão sólido/líquido (1/50) foram mantidas constantes em todas as lixiviações feitas, como estabelecido previamente (Niskanen et al. 2022). A Figura 18 mostra a %L de cada elemento em função do tempo de lixiviação.

A %L máxima ocorre em 60 min para os elementos Fe e Ni, 120 min foram necessários para o que o máximo de Nd, Pr, Dy, Co e B fossem encontrados no lixiviado.

Embora a eficiência máxima de lixiviação dos ETR aconteça em 120 min, menores teores de Fe e Ni ocorrem após 240 min. A previa separação dos contaminantes em relação aos ETR é vista como uma vantagem, sendo assim, o tempo ideal para o processo de lixiviação é estabelecido em 240 minutos.

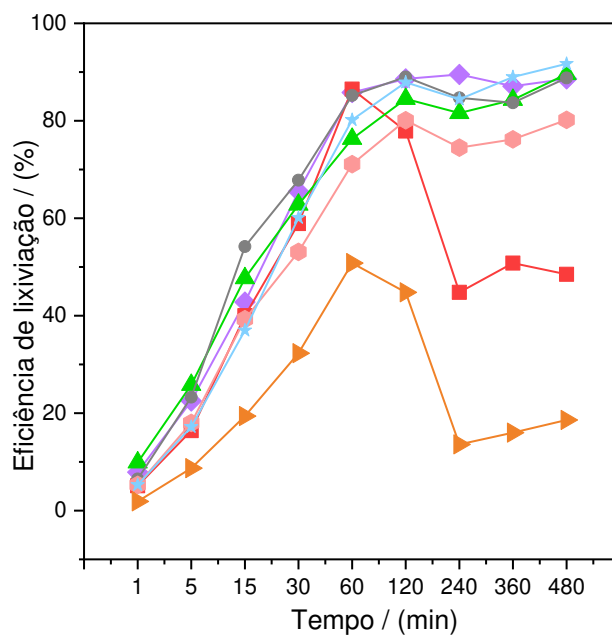


Figura 18. Eficiências de lixiviação dos elementos: neodímio (■), praseodímio (▲), disprósio (●), ferro (■), boro (▲), cobalto (■) e níquel (■), em função do tempo.

Para uma melhor compreensão do mecanismo de dissolução, principalmente dos ETR, as curvas de %L em função do tempo foram utilizadas para os ajustes cinético proposto por (Levenspiel, 1998) nos modelos de núcleo de encolhimento, mais conhecido do inglês como *shrinking core models* (SCM).

A SCM é recomendada porque a interação entre MP e o ácido levulínico se trata de uma reação sólido-líquido não catalítica. Othusite e Muzenda (Othusite e Muzenda., 2015) relatam que o modelo SCM é adequado para reações heterogêneas desse tipo. Por isso, são amplamente utilizadas em processos hidrometalúrgicos. Neste modelo, a taxa de dissolução pode ser controlada pela difusão interna do agente lixiviante até a camada limite ou pela reação química que ocorre na interface do sólido. As Equações 17 e 18 descrevem o modelo cinético por difusão

$$1 - \frac{2}{3}\chi - (1 - \chi)^{2/3} = K_1 t \quad (17)$$

$$\chi = \frac{\text{Eficiência de lixiviação do Elemento}}{100} \quad (18)$$

onde χ , entende-se a fração do elemento que está na solução lixiviada, t é o tempo de reação (min) e K_1 (min^{-1}) é a constante aparente da taxa de controle por difusão.

A Equação 19 descreve o modelo cinético por reação química na interface

$$1 - (1 - \chi)^{1/3} = K_2 t \quad (19)$$

χ e t tem os mesmos significados descritos anteriormente K_2 (min^{-1}) é a constante aparente da taxa de controle por reação química.

Kumari et al. (Kumari et al., 2018) também propuseram que o processo de dissolução para um elemento no MP pode ser controlado com uma junção de ambos os fatores, sendo assim, por difusão e reação química. A Equação cinética que descreve este resultado é:

$$1 - (1 - \chi)^{1/3} + B\{1 - \frac{2}{3}\chi - (1 - \chi)^{2/3}\} = K_3 t \quad (20)$$

χ e t tem os mesmos significados descritos anteriormente, K_3 (min^{-1}) é a constante aparente da taxa de controle por difusão e por reação química e B é o resultado da razão K_2/K_1 .

Os ajustes foram feitos para os elementos de interesse Nd, Pr, Dy e Fe nos três modelos. A magnitude das constantes K_1 , K_2 e K_3 é o valor inclinação da reta obtida para cada função cinética. O parâmetro que define qual ajuste é aquele que melhor descreve o mecanismo que se dá lixiviação de cada elemento é o coeficiente de correlação R^2 . Como a lixiviação ocorre em 60 min, somente os resultados de eficiência de lixiviação até esse tempo foram utilizados para a construção de cada curva. A Tabela 4 resume os valores de cada constante e o coeficiente de correlação de cada expressão cinética para cada elemento.

Tabela 4. Valores das constantes K e coeficientes de correlação R^2 para os modelos cinéticos de lixiviação propostos: reação química na superfície, por difusão e misto

elemento	reação química na superfície		difusão		misto	
	K_2	R^2	K_1	R^2	K_3	R^2
	/(min ⁻¹)		/(min ⁻¹)		/(min ⁻¹)	
Fe	0,0078	0,997	0,0027	0,970	0,0156	0,995
Nd	0,0075	0,986	0,0026	0,993	0,0150	0,998
Pr	0,0056	0,926	0,0018	0,990	0,0112	0,967
Dy	0,0073	0,940	0,0025	0,991	0,0145	0,978

Apresentado os valores de R^2 dos três modelos, a cinética de lixiviação do ferro é a única que acontece prioritariamente controlada pela reação química na superfície do MP ($R^2 = 0,997$) se comparada com a difusão ($R^2 = 0,970$), este é um resultado compreensível ao levar em consideração que o Fe está em quantidades muito maiores no MP. Portanto, com uma alta superfície disponível para que as reações químicas ocorram.

Os valores de R^2 no controle da cinética de lixiviação por difusão foram de 0,993, 0,990 e 0,991, respectivamente, para Nd, Pr e Dy, são valores satisfatórios se comparado com os R^2 de 0,986, 0,926 e 0,940 por controle de reação química. O que sugere uma maior influência da difusão na lixiviação dos ETR.

A junção de ambos os fatores, teve uma influência positiva na cinética de lixiviação apenas para o Nd com um $R^2 = 0,998$ e os demais 0,995, 0,967 e 0,978 para Fe, Pr e Dy, respectivamente. Concluindo que, o mecanismo cinético de dissolução para os 4 elementos foi diferente, a lixiviação do ferro foi controlada pela reação

química na superfície, do disprósio e do praseodímio foi controlado pela difusão do agente lixiviante e do neodímio pela junção dos dois fatores.

A alta demanda pelos ETR, principalmente, Nd, Pr e Dy é uma consequência ao fato de que eles são essenciais para o desenvolvimento de tecnologias para a transição energética limpa.

Os ímãs de NdFeB provenientes de lixo eletrônico, cujo tempo de vida útil é baixo, como os presentes em HDD de computadores e nos celulares são boas fontes de recuperação de matéria-prima para a construção de novos ímãs, como os que são utilizados nas pás de turbina para a geração de energia eólica e nos motores dos carros híbridos (Liang et al. 2023). Esse processo de reciclar ímãs de NdFeB em desuso para construir novos ímãs, é conhecido como “magnet-to-magnet” (Kumari e Sahu, 2023). A estratégia em obter uma mistura de óxidos de todos os ETR presentes nos ímãs de NdFeB é atrativa no momento, pois dessa forma a matéria-prima estará disponível para a elaboração de novos ímãs, material altamente cobiçado, por diversos países que estão buscando desenvolver tecnologia para obtenção de energia limpa na transição energética. Assim, o lixiviado obtido nesta sessão foi submetido a um processo de separação líquido-líquido objetivando separar os ETR de seus principais contaminantes Fe, Co, Ni e B.

4.4. Extração dos ETR presentes na solução mãe para uma fase hidrofóbica

4.4.1. HDES – THY+DA

Uma categoria específica dentro dos solventes eutéticos é representada pelos solventes eutéticos naturais (NADEs). Eles se enquadram nessa subclasse quando os dois componentes que os constituem são derivados de compostos naturais, por isso, eles demonstram baixa toxicidade e são considerados os mais sustentáveis dos

solventes (Fernández et al.,2018 e Russo et al., 2022).

O timol é um monoterpreno natural encontrado na planta *Thymus Bulgaris* (Salehi et al.,2018) (Lim et al., 2023) e o ácido decanóico, comercialmente conhecido como ácido cáprico, é um ácido monocarboxílico produzido a partir de óleo de coco (Huang et al., 2014). Desta forma o NADEs, THY + AD, foi considerado uma opção neste trabalho com intuito de contribuir com a proposta do desenvolvimento de uma metodologia verde para a recuperação de ETR. Os autores Martins et al (Martins et al., 2018) reportaram que as interações de hidrogênio entre THY e DA são fracas e resultam numa mistura de baixa viscosidade, característica desejável para utilização deles como solvente em extrações líquido-líquido. A Figura 19 apresenta a estrutura química dos componentes do HDES.

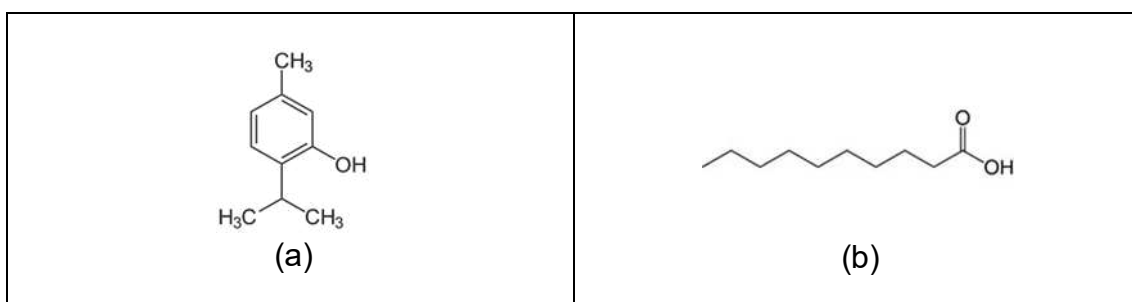


Figura 19. Estrutura química dos componentes do HDES (a) timol e (b) ácido decanóico.

Os autores Lim et al. (Lim et al., 2023) utilizaram este HDES para a extração e detecção de rodamina fluorescente e Cu^{2+} de água. Mais recentemente (Chen et al., 2024) fizeram a extração de corantes catiônicos de água residuais de indústria têxtil. Shaeffer et al (Shaeffer et al., 2018) também fizeram a separação e extração de Cu^{2+} . No entanto, essa é a primeira vez que este HDES foi utilizado como proposta para a extração de ETR presentes nos ímãs de NdFeB.

4.4.2. Extração

A Figura 20a-b mostra uma fotografia dos SB depois da extração utilizando os HDES TOPO + DA ($\chi_{\text{TOPO}} = 0,5$) e THY + DA ($\chi_{\text{DA}} = 0,5$), respectivamente. As fases superiores (fase eutética) são bem distintas. No caso do SB “a”, praticamente não há mudança na coloração da EP_a, indicando que os ETR são pouco extraídos para esta fase.

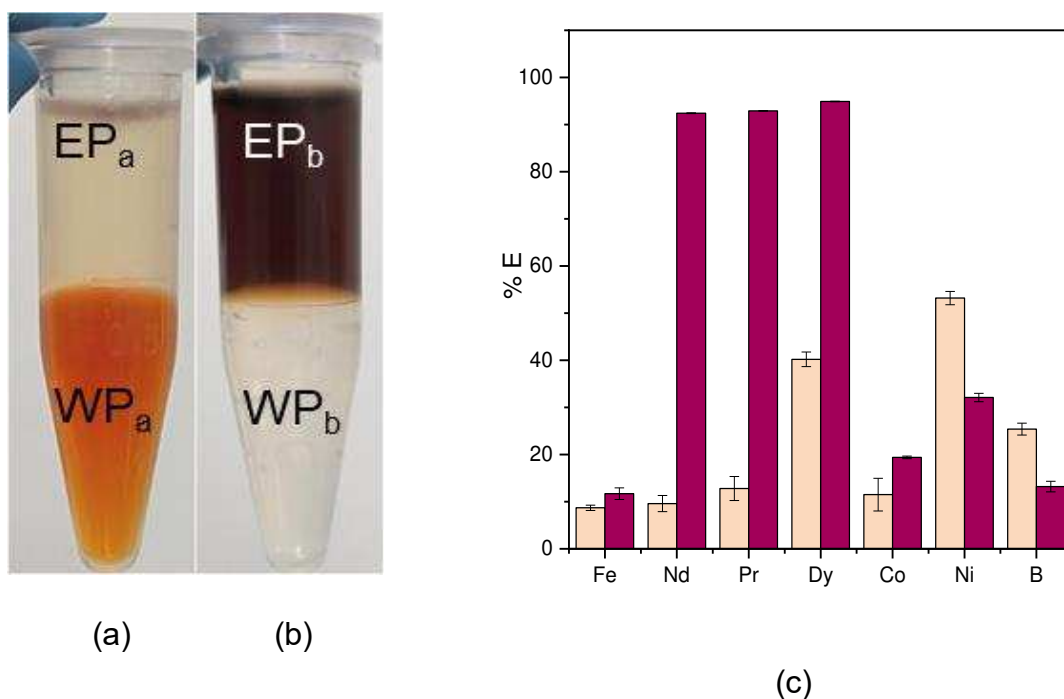


Figura 20. Fotografia do sistema bifásico (SB) depois da extração dos elementos presentes na solução mãe (SM) oriunda da dissolução do pó de magneto com ácido levulínico: **(a)** SB com TOPO + DA, $\chi_{\text{TOPO}} = 0,5$; **(b)** SB com THY + AD, $\chi_{\text{DA}} = 0,5$. **(c)** Porcentagem de fração extraída (%E) de Fe, Nd, Pr, Dy, Co, Ni e B presentes na SM: (■) TOPO + AD $\chi_{\text{TOPO}} = 0,5$ e (■) THY + AD $\chi_{\text{DA}} = 0,5$.

Na Figura 20b a EP_b apresenta uma coloração roxa escura e a WP_b fica, praticamente incolor, indicando que há extração dos elementos para a EP constituída por THY + DA.

A Figura 20c mostra a %E de cada elemento. Todos os elementos foram poucos extraídos no SB constituído por TOPO + DA. A baixa eficiência de extração pode ser

explicada pela ausência de nitrato no meio. Como constatado no estudo de extração do Nd, feita anteriormente. A alta extração de ETR ocorre quando o nitrato está presente no meio, confirmando o mecanismo proposto para a extração dos ETR no SB com TOPO+DA de que o contra íon levulinato não contribui para a solvatação do TOPO e consequente extração do ETR.

A %E de Nd, Pr e Dy no SB constituído pelo HDES THY + DA é 92,4, 92,9 e 94,9 %, respectivamente. Enquanto, a %E de Fe, Co, Ni e B é apenas 11,7, 19,4, 32,1 e 13,2 %, respectivamente. O pH da SM favorece que o DA forme dímeros na EP_b e esses dímeros participam da extração, de acordo com a Equação 21 (Algacil e Lopez 1995; Mohammadi et al., 2015; Zhang et al., 2020):



O mecanismo de extração dos ETR no SB contendo o HDES THY + DA, diferentemente do mecanismo do SB contendo o HDES TOPO + DA se dá por meio de troca dos ligantes. Uma vez que THY + DA atua como um solvente não iônico, não há excesso de cargas positivas ou negativas nesta fase. Consequentemente, à medida que os ETR³⁺ são extraídos para EP_b, os prótons H⁺ presentes na EP_b são transferidos para a WP_b. Desta forma, a eletroneutralidade do HDES é assegurada.

Verificou-se que o pH da WP_b, inicialmente é de 4,25 e, após a extração, diminuiu para 4,01. A redução do pH na WP_b, sugere que de fato houve a migração dos íons H⁺, como demonstra o mecanismo proposto na Equação 21.

Para investigar o efeito da proporção molar THY e DA sobre a extração dos ETR, duas novas misturas eutéicas, com $\chi_{\text{DA}} = 0,3$ e $\chi_{\text{DA}} = 0,7$ foram preparadas.

Essas proporções foram escolhidas por resultarem numa mistura líquida a temperatura ambiente (25 °C), como reportado por Martins et al. (Martins et al. 2018).

A Figura 21a mostra a %E de cada elemento para os diferentes SB. Em $\chi_{DA} = 0,3$ as %E de Fe, Nd, Pr, Dy, Co, Ni e B são, respectivamente 12,3, 83,5, 84,0, 89,1, 18,8, 29,3 e 13,1 %, em $\chi_{DA} = 0,5$ a % E são 11,7, 92,4, 92,9 94,9, 19,4, 32,1 e 13,2 % chegando ao máximo de extração em $\chi_{DA} = 0,7$ com valores de 95,4, 95,7, 96,7, 22,4, 34,5 e 12,9 %.

O aumento de χ_{DA} no HDES acarretou no aumento da %E de Nd, Pr, Dy e Ni. Enquanto, as de Fe, Co e B foram mais sutis e praticamente se mantiveram as mesmas. Em $\chi_{DA} = 0,7$, há uma maior disponibilidade das moléculas de ácido decanóico. Parte delas vão interagir com timol para manter a estabilidade do HDES e a outra parte estará envolvida na formação dos dímeros, que acarreta na extração dos ETR, como mostra o mecanismo proposto na Equação 21.

A Figura 21b mostra que no SB contendo HDES THY + DA, cuja $\chi_{DA} = 0,7$, a D_M é aproximadamente 4 vezes maior se comparada ao SB com HDES THY + DA, cuja $\chi_{DA} = 0,3$. Ainda que mais DA seja disponibilizado na $\chi_{DA} = 0,7$ a D_M de Fe, Co, Ni e B foi pouco afetada, indicando uma extração mais seletiva dos ETR nesta composição. Como o mecanismo envolvido na extração dos ETR é a troca de ligantes, o tamanho dos elementos que estão sendo extraídos torna-se importante, especificamente porque o H^+ é um cátion pequeno. Entre os ETR, o Dy^{3+} é o menor cátion e por isso é a espécie que apresenta maior D_M .

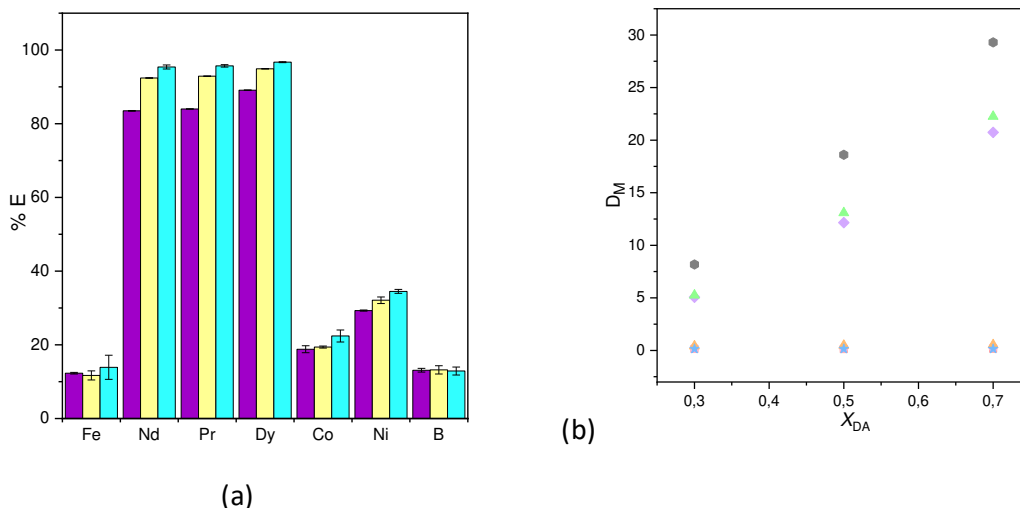


Figura 21. (a) Porcentagem de fração extraída (%E) de Fe, Nd, Pr, Dy, Co, Ni e B presentes na SM para as fases eutéticas: (■) THY + DA $\chi_{DA} = 0,3$; (■) THY + DA $\chi_{DA} = 0,5$; (■) THY + DA $\chi_{DA} = 0,7$. **(b).** Razão de distribuição (D_M) dos elementos Fe (■), Nd (■), Pr (■), Dy (■), Co (■), Ni (■) e B (■) nas diferentes composições do HDES.

Para a completa elucidação do mecanismo proposto, é necessário conhecer quantas moléculas dos dímeros de DA estão envolvidas na extração dos ETR para a EP, um método frequentemente reportado na literatura, é o da análise gráfica de inclinação, do inglês *graphical slope analysis* (GSA) (Bourgeois et al. 2020). O método consiste na obtenção do valor da inclinação de uma curva de log (concentração do ligante) x log (razão de distribuição do elemento).

Neste trabalho, o disprósio foi escolhido para essa análise por ser o elemento que melhor se distribuiu preferencialmente para a EP_b. Desta forma, utilizou-se uma curva de log (χ_{DA}) x log (D_{Dy}), mostrada na Figura 22.

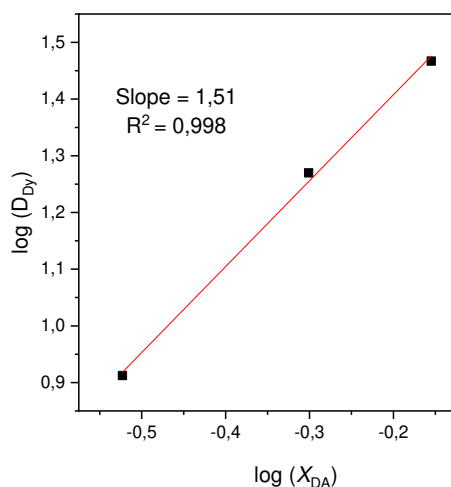
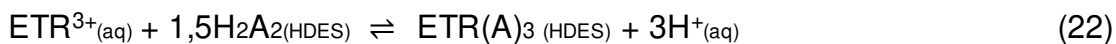


Figura 22. Influência da concentração de ácido decanoico na extração de Dy para a fase eutética: THY + DA $\chi_{DA} = 0,3$, THY + DA $\chi_{DA} = 0,5$ e THY + DA $\chi_{DA} = 0,7$.

Um aumento linear na distribuição de Dy para EP ocorre à medida que a quantidade de DA no meio é aumentada ($R^2 = 0,998$). Com o valor de R^2 consideravelmente elevado, infere-se uma forte dependência da disponibilidade das moléculas de DA no sucesso da extração dos ETR^{3+} . O valor do slope sugere a participação de 1,51 mols de dímeros de AD na extração dos ETR^{3+} . Seguindo a proposta estabelecida na Equação 21, isso implica que, ao ser extraído para a EP, o ETR é complexado com 3 moléculas de ácido decanoico. Estes resultados mostram-se coerentes conforme o método de GLS estabelece. Desta forma, a equação que melhor representa o mecanismo de extração dos ETR^{3+} para a EP (Deshpande et al. 1992 e Zhang et al. 2020), pode ser descrita como:



O fator de separação é um parâmetro essencial quando se deseja conhecer a capacidade de um sistema bifásico separar um elemento de outro. No caso do SB THY+DA com $\chi_{DA} = 0,7$ o fator de separação entre Nd, Pr, Dy de Co foi de 71,9, 77,1 e 101. Para o níquel, $\alpha_{Nd,Ni}$, $\alpha_{Pr,Ni}$ e $\alpha_{Dy,Ni}$ são 39,4, 42,2 e 55,6. Para o boro, os valores são 140, 150 e 198. Por fim, um fator de separação, $\alpha_{Nd,Fe}$, $\alpha_{Pr,Fe}$ e $\alpha_{Dy,Fe}$ igual a 128, 138 e 181 foi obtido, respectivamente entre os ETR e o Fe. Estes valores estão de acordo com os tipicamente encontrados na literatura para a separação de ETR de ferro. A Tabela 5 apresenta os fatores de separação para diferentes sistemas reportados para separação de Nd e ferro. Apesar dos $\alpha_{Nd,Fe}$, em sua grande maioria, estarem na mesma ordem de magnitude deste trabalho, existem algumas lacunas que ainda carece de melhorias, principalmente em relação proposição de rotas verdes para a recuperação dos ETR a partir de fontes secundárias.

É importante ressaltar que na maioria dos trabalhos há uma maior atenção no fator de separação entre os ETR e o ferro, uma vez que ele é o elemento que está em maior quantidade no ímã, e portando o que exerce maior influência na pureza dos ETR na EP. Sendo assim, é fundamental que o solvente utilizado na etapa de extração seja eficiente para essa separação.

No processo de separação de Nd e Fe proposto por de Dupont e Binemmans (Dupont e Binemmans, 2015), uma etapa de calcinação oxidativa (950°C por 15 h) foi utilizada para o pré-tratamento do MP. Já no trabalho de Gergoric et al. (Gergoric et al., 2018) a etapa de a decrepitação por hidrogênio (1080 °C por 1 h) é utilizada para obtenção do MP. As etapas pirometarlógicas utilizadas por Dupont e Binemmans e Gergoric et al. são desvantajosas do ponto de vista ambiental, pois há um alto gasto energético em ambos os processos, indo contra a um almejado processo verde.

Buscando contribuir para minimizar este gasto, neste trabalho a única etapa utilizada foi a desmagnetização do ímã, que ocorreu a 400 °C em 240 min. Essa etapa é indispensável para que se possa obter um MP. Fora ela, nenhuma outra etapa pirometalurgica foi adicionada a rota proposta, conseqüentemente ela tem seu gasto energético minimizado, contribuindo como uma alternativa mais sustentável.

Tabela 5. Fator de separação entre Nd e Fe, em diferentes sistemas bifásicos de extração já publicados e este presente trabalho

fase aquosa	solvente	diluyente	$\alpha_{Nd,Fe}$	referência
Mg(NO ₃) ₂ + água	[Hbet][Tf2n]*	água (15 %)	250	(Dupont e Binnemans., 2015)
cloreto de colina+ ácido láctico	Aliquat 336*	tolueno	≈ 1540	(Riaño et al., 2017)
ácido nítrico	TODGA*	Solvente 70	≈ 111	(Gergoric et al., 2017)
ácido acético	D2EHPA*	solvente 70	82,2	(Gergoric et al., 2018)
ácido cítrico	D2EHPA	solvente 70	129	(Gergoric et al., 2018)
ácido nítrico	TOPO	querosene	184	(Rho et al., 2020)
ácido sulfúrico	Cyanex 272*		15,6	(choubey et al., 2021)
ácido nítrico	TOPO + DA + álcool tetradecilico		270	(Yu et al., 2024)
ácido levulínico	THY + DA		128	Este trabalho

*[Hbet][Tf2n] = trietilsulfônio bis(trifluorometilsulfonil)imida

Aliquat 336 = cloreto de tricaprilmetilamônio.

TOGDA = N, N, N, N tetraoctil diglicolamida

D2EHPA = ácido di-(2-etil hexil) fosfórico

Cyanex 272 = bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinato de trihexiltetradecilfosfônio

Riaño et al. (Riaño et al., 2017) e Rho et al. (Rho et al., 2020) desenvolveram um processo de extração a partir de soluções sintéticas de SM em que as concentrações dos metais são similares às aquelas encontradas em lixiviados oriundos de ímãs de NdFeB. Apesar da contribuição para melhor conhecimento do processo de extração e dos ótimos resultados alcançados, a aplicabilidade desse processo é limitada, pois não foi considerada a concomitância de todas as espécies presentes, como em uma matriz autêntica. Neste trabalho os processos de lixiviação e extração foram empregados em uma matriz autêntica visando a utilização de tais processos para recuperar Nd de fontes secundárias.

Alguns processos propostos utilizam líquidos iônicos diluídos com solventes orgânicos (Riaño et al., 2017; Gergoric et al., 2017; Gergoric et al., 2018) e ácidos inorgânicos (Gergoric et al., 2017; Rho et al., 2020; Yu et al., 2024). Os líquidos iônicos e solventes orgânicos, de modo geral, não são amigáveis. Além disso os ácidos inorgânicos podem liberar gases que contribuem para o efeito estufa. As lixiviações propostas por Gergoric et al. (Gergoric et al., 2018) se mostram promissoras ao utilizar o ácido cítrico e acético como agente lixiviante. Estes ácidos são reagentes não tóxicos e de baixo custo. No entanto, as altas eficiências de lixiviações foram alcançadas após 24 h de reação. Este tempo é excessivo, sendo assim, pouco aplicável industrialmente, aumentando indiretamente o custo do processo. O presente trabalho, propõe a utilização do ácido levulínico como agente lixiviante e alcança alta eficiência de lixiviação com apenas 240 min. Outra característica do processo proposto que vem ao encontro de rotas verdes para recuperação de Nd de fontes secundárias é a utilização dos HDES. O HDES é um ótimo candidato como substituto ao líquido iônico diluído com solvente orgânico, pois são menos tóxicos, não voláteis e de menor custo.

Yu et al. (Yu et al.; 2023) utilizaram uma mistura eutética ternária de TOPO + DA + álcool tetradecílico com sucesso para extrair lantanídeos com alto fator de separação entre Nd e o Fe ($\alpha_{Nd/Fe} = 270$). No entanto, a rota proposta apresenta uma desvantagem em relação ao custo na produção do solvente. Isso porque o preço de 1 kg de TOPO no Brasil pode chegar a até R\$ 4.000,00 (de acordo com o site da Merck), os demais componentes são mais acessíveis e 1 kg custa por volta de R\$ 500,00 reais (ácido decanoico e álcool tetradecílico). Este trabalho contribuiu por uma rota que se mostra mais econômica ao propor a utilização de um HDES binário (THY+DA) e pelo valor estimado de compra de 1 kg de timol é de apenas R\$ 427,00.

Portanto, de forma geral, este trabalho se mostra promissor para contribuir de forma eficaz, por alcançar altas eficiências de lixiviação e porcentagens de extração de ETR. Econômica, uma vez que não é feita nenhuma etapa pirometalúrgica e são utilizados reagentes de baixo custo, principalmente se comparado aos que já foram reportados. Segura, em nenhuma das etapas propostas é gerado gás tóxico que possa colocar o analista em risco. Por fim, ambientalmente amigável, por utilizar reagentes verdes para a reciclagem de ETR a partir de fontes secundárias.

5. CONCLUSÕES

A extração de neodímio no sistema bifásico (SB) constituído pelo solvente eutético profundo hidrofóbico TOPO + DA e fase aquosa ácido orgânico é afetada pela concentração de qualquer um dos ácidos orgânicos investigados (ácido acético, levulínico, fórmico, láctico e cítrico). O aumento da concentração do ácido leva a um decréscimo na %E_{Nd}, este decréscimo é ocasionado devido a quantidade de H⁺ no meio. O excesso de H⁺ promove a competição entre H⁺ e Nd³⁺ pela solvatação com o TOPO. Como os íons hidrônio são menores que o íons Nd³⁺, os primeiros são

melhores solvatados pelo TOPO, fazendo com que os íons H^+ sejam preferencialmente extraídos em detrimento dos íons Nd^{3+} .

Em relação à natureza do ácido, mantendo a concentração do ácido igual a $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, a $\%E_{Nd}$ é 77,0, 74,3, 60,9, 53,0 e 49,5 % para ácido acético, levulínico, fórmico, láctico e cítrico, respectivamente. A maior extração alcançada no SB contendo ácido acético e levulínico se dá porque estes ácidos são eletrólitos mais fracos, ou seja, seus pK_a são maiores que os dos demais ácidos. Conseqüentemente, a dissociação de ácido acético e levulínico libera menores quantidades de H^+ no meio. Portanto, menor é a competição entre os íons H^+ e Nd^{3+} pela solvatação com o TOPO, fazendo com que a $\%E_{Nd}$ seja maior no SB com ácido acético e levulínico.

A presença de Pr, Dy e Fe, na forma de nitratos, afeta a extração de Nd. Quando apenas Pr e Nd estão presentes no SB há um decréscimo na $\%E_{Nd}$, causada pela competição entre Pr^{3+} e Nd^{3+} pela solvatação com o TOPO. A $\%E_{Nd}$ é 59,8 e 62,1 % para os SB com ácido acético e levulínico $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Por outro lado, a presença de Pr, Dy, Fe e Nd no SB provoca o aumento da $\%E_{Nd}$ para 89,3 e 87,7 % no SB com ácido acético e levulínico, respectivamente. A adição de todos os sais de nitratos de metais no SB faz com que a concentração de nitrato aumente no meio. Como todos os cátions estão na mesma concentração, em todas as condições investigadas, a maior quantidade de nitrato no SB leva a maior extração de neodímio neste tipo de SB. A influência da presença de nitrato sobre a extração de Nd foi confirmada realizando a extração de Nd na presença de Pr, Dy e Fe, em meio de ácido nítrico, cuja concentração de nitrato no SB fosse semelhante àquela do SB com ácido acético e levulínico. A $\%E_{Nd}$ em meio de ácido nítrico $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ é igual a 91,7 %. Portanto, o ânion que participa do mecanismo de extração de neodímio é o nitrato

proveniente dos sais dos demais elementos presentes e não dos ânions levulinato e acetato provenientes da dissociação dos ácidos acético e levulínico.

A lixiviação dos elementos a partir dos magnetos FeNdB descartados com ácido levulínico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ à $80 \text{ }^\circ\text{C}$, por 4 h e razão sólido/líquido igual a $0,020 \text{ g mL}^{-1}$ é a condição mais eficiente para dissolver 92, 90, 89, 89, 80, 49 e 19 % de B, Nd, Pr, Dy, Co, Fe, Ni, respectivamente. A cinética de lixiviação do Fe é prioritariamente controlada pela reação química na superfície do pó de magneto ($R^2 = 0,997$). Enquanto, a cinética de Nd, Pr e Dy é controlada por difusão com $R^2 = 0,993, 0,990$ e $0,991$, respectivamente.

A extração dos elementos a partir do lixiviado obtido foi realizada em dois diferentes SB, um constituído pelo HDES THY+DA ($\chi_{\text{DA}} = 0,5$) e o outro pelo TOPO+DA ($\chi_{\text{TOPO}} = 0,5$). Baixas %E são alcançadas com o SB TOPO+AD (%E = 9, 10, 13, 40, 12, 53 e 25 para Fe, Nd, Pr, Dy, Co, Ni e B, respectivamente). A baixa extração para a fase eutética pode ser explicada pela ausência de um contra-íon, como o nitrato. Um contra-íon capaz de solvatar o TOPO é necessário para que ocorra a formação do complexo TOPO-elemento, conseqüentemente o elemento ser extraído para a fase eutética. Como o levulinato parece não solvatar o TOPO a extração dos elementos é baixa. Por outro lado, utilizando o SB com THY+DA ($\chi_{\text{DA}} = 0,5$) a extração de Nd, Pr e Dy foi excelente, sendo a %E igual a 92, 93 e 95, respectivamente. Enquanto, Fe, Co, Ni e B são pobremente extraídos com %E igual a 12, 19, 32 e 13 %, respectivamente. A extração de Nd, Pr e Dy é ainda melhor quando uma $\chi_{\text{DA}} = 0,7$ é usada, pois a %E aumenta para 95, 96, 97 %, respectivamente. Estes resultados demonstram a potencialidade desse SB em extrair eficientemente e ao mesmo tempo separar os elementos terras raras dos de transição e do boro.

O mecanismo proposto para a extração de Nd, Pr e Dy utilizando o método *graphical slope analysis* se dá por meio da troca de ligantes, pois os metais extraídos são complexados por 3 moléculas de DA na EP e assim 3 mols de H⁺ provenientes do ácido decanóico são extraídos para WP. O aumento da acidez na WP depois da extração e o R² = 0,998 na curva de log (χ_{DA}) x log (D_{DY}) são indícios de que o mecanismo proposto é coerente com os resultados e tipo de SB usado na extração.

Este trabalho propõe etapas de dissolução da amostra e extração dos elementos críticos mais sustentáveis e relevantes contribuindo para a obtenção de um processo hidrometalúrgico verde e eficiente para separar Nd, Pr e Dy a partir de ímãs NdFeB descartados. Destaca-se que para a dissolução o ácido levulínico, que é biodegradável, e o HDES THY+DA (χ_{DA} = 0,7) que é um solvente verde constituído por produtos naturais, foram empregados com sucesso.

Como perspectivas futuras, propõe-se aumentar a pureza do Nd, Pr e Dy diminuindo a extração dos elementos concomitantes e realizando uma retro-extração sequencial de Nd, Pr e Dy da fase eutética e precipitados. Assim, estes elementos terras raras poderão ser devolvidas à cadeia produtiva e o HDES reutilizado em novo processo de extração.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Akcil, A., Ibrahim, Y.A., Meshram, P., Panda, S., Abhilash, 2021. Hydrometallurgical recycling strategies for recovery of rare earth elements from consumer electronic scraps: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. <https://doi.org/10.1002/jctb.6739>

Alguacil, F.J., Lopez, F.A., 1996. The extraction of mineral acids by the phosphine oxide Cyanex 923, Hydrometallurg. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00101-L](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00101-L)

Alonso, E., Pineault, D.G., Gambogi, J., Nassar, N.T., 2023. Mapping first to final uses for rare earth elements, globally and in the United States. *J Ind Ecol* 27, 312–322. <https://doi.org/10.1111/jiec.13354>

Antonetti, C., Licursi, D., Fulignati, S., Valentini, G., Galletti, A.M.R., 2016. New frontiers in the catalytic synthesis of levulinic acid: From sugars to raw and waste biomass as starting feedstock. *Catalysts*. <https://doi.org/10.3390/catal6120196>

Behera, S.S., Parhi, P.K., 2016. Leaching kinetics study of neodymium from the scrap magnet using acetic acid. *Sep Purif Technol* 160, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.014>

Belfqueh, S., Seron, A., Chapron, S., Arrachart, G., Menad, N., 2023. Evaluating organic acids as alternative leaching reagents for rare earth elements recovery from NdFeB magnets. *Journal of Rare Earths* 41, 621–631. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2022.04.027>

Bian, Y.Y., Guo, S.Q., Xu, Y.L., Tang, K., Lu, X.G., Ding, W.Z., 2022. Recovery of rare earth elements from permanent magnet scraps by pyrometallurgical process. *Rare Metals* 41, 1697–1702. <https://doi.org/10.1007/s12598-015-0554-x>

Binnemans, K., Jones, P.T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Yang, Y., Walton, A., Buchert, M., 2013. Recycling of rare earths: A critical review. *J Clean Prod*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.037>

Booten, C., Mann, M., Momen, A., Abdelaziz, O., 2020. Critical Material Supply Chain Analysis: Magnetocalorics. <https://doi.org/10.2172/1659867>

Botezeli, L.K., Copetti, D., Canha, L.N., Tolotti De Almeida, D., Braga, V., De Oliveira Pereira, U., 2023. Analysis of the Implementation and Commercialization Scenario of Photovoltaic Solar Energy in Brazil, in: 2023 15th Seminar on Power Electronics and Control, SEPOC 2023. Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc. <https://doi.org/10.1109/SEPOC58810.2023.10322608>

Bourgeois, D., El Maangar, A., Dourdain, S., 2020. Importance of weak interactions in the formulation of organic phases for efficient liquid/liquid extraction of metals. *Curr Opin Colloid Interface Sci*. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.03.004>

Brown, M.A., Kropf, A.J., Paulenova, A., Gelis, A. V., 2014. Aqueous complexation of citrate with neodymium(iii) and americium(iii): A study by potentiometry, absorption

spectrophotometry, microcalorimetry, and XAFS. Dalton Transactions 43, 6446–6454. <https://doi.org/10.1039/c4dt00343h>

Bru, K., Christmann, P., Labbé, J.F., Lefebvre, G., Guillaneau, J.-C., n.d. Panorama 2014 du marché des Terres Rares Rapport final.

Chen, K., Dong, H., Ni, Z., Zhao, Y., Qian, Y., Wang, Y., Xu, K., 2024. Selective extraction of anionic and cationic dyes using tailored hydrophobic deep eutectic solvents. Talanta 268. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.125312>

Chen, W.S., Jian, G.C., Lee, C.H., 2022. Recovery and Separation of Dysprosium from Waste Neodymium Magnets through Cyphos IL 104 Extraction. Materials 15. <https://doi.org/10.3390/ma15155281>

Choubey, P.K., Singh, N., Panda, R., Jyothi, R.K., Yoo, K., Park, I., Jha, M.K., 2021. Development of hydrometallurgical process for recovery of rare earth metals (Nd, pr, and dy) from nd-fe-b magnets. Metals (Basel) 11. <https://doi.org/10.3390/met11121987>

Cucchiella, F., D'Adamo, I., Lenny Koh, S.C., Rosa, P., 2015. Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams. Renewable and Sustainable Energy Reviews. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.010>

Dallaev, R., Pisarenko, T., Papež, N., Holcman, V., 2023. Overview of the Current State of Flexible Solar Panels and Photovoltaic Materials. Materials. <https://doi.org/10.3390/ma16175839>

Dańczak, A., Chojnacka, I., Matuska, S., Marcola, K., Leśniewicz, A., Wełna, M., Zak, A., Adamski, Z., Rycerz, L., 2018. The recycling-oriented material characterization of hard disk drives with special emphasis on NdFeB magnets. Physicochemical Problems of Mineral Processing 54, 363–376. <https://doi.org/10.5277/ppmp1843>

Daware, S., Gupta, S., Rai, B., n.d. Recovery of Neodymium and Dysprosium from Waste Hard Disk Magnets: Roasting, Selective Leaching, Extraction and Stripping. Transactions of the Indian Institute of Metals. <https://doi.org/10.1007/s12666>

Deshpande, S.M., Mishra, S.L., Gajankush, R.B., Thakur, N. V., Koppiker, K.S., 1992. Recovery of High Purity Y₂O₃ by Solvent Extraction Route Using Organo-Phosphorus Extractants. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review 10, 267–273. <https://doi.org/10.1080/08827509208914089>

Dipali, N., Prasad, R., Sahu, S.K., Randhawa, N.S., 2023. Design and Optimization Study of Metal Recovery from Scrap NdFeB Magnets Using Response Surface Methodology. Ind Eng Chem Res 62, 11948–11956. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c01466>

Dupont, D., Binnemans, K., 2015. 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 17, 2150–2163. <https://doi.org/10.1039/c5gc00155b>

Dushyantha, N., Batapola, N., Ilankoon, I.M.S.K., Rohitha, S., Premasiri, R., Abeysinghe, B., Ratnayake, N., Dissanayake, K., 2020. The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production. *Ore Geol Rev.* <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103521>

El Ouardi, Y., Virolainen, S., Massima Mouele, E.S., Laatikainen, M., Repo, E., Laatikainen, K., 2023. The recent progress of ion exchange for the separation of rare earths from secondary resources – A review. *Hydrometallurgy.* <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106047>

El-Nadi, Y.A., 2012. Lanthanum and neodymium from Egyptian monazite: Synergistic extractive separation using organophosphorus reagents. *Hydrometallurgy* 119, 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.03.003>

Elwert, T., Goldmann, D., Roemer, F., Schwarz, S., 2017. Recycling of NdFeB Magnets from Electric Drive Motors of (Hybrid) Electric Vehicles. *Journal of Sustainable Metallurgy* 3, 108–121. <https://doi.org/10.1007/s40831-016-0085-1>

Erust, C., Akcil, A., Tuncuk, A., Deveci, H., Yazici, E.Y., 2021a. A Multi-stage Process for Recovery of Neodymium (Nd) and Dysprosium (Dy) from Spent Hard Disc Drives (HDDs). *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 42, 90–101. <https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1692010>

Favero, U.G., Schaeffer, N., Passos, H., Cruz, K.A.M.L., Ananias, D., Dourdain, S., Hespanhol, M.C., 2023. Solvent extraction in non-ideal eutectic solvents – Application towards lanthanide separation. *Sep Purif Technol* 314. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123592>

Fernández, M. de los Á., Boiteux, J., Espino, M., Gomez, F.J.V., Silva, M.F., 2018. Natural deep eutectic solvents-mediated extractions: The way forward for sustainable analytical developments. *Anal Chim Acta.* <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.07.059>

Filippas, A., Sempros, G., Sarafidis, C., 2021. Critical rare earths: The future of Nd & Dy and prospects of end-of-life product recycling, in: *Materials Today: Proceedings.* Elsevier Ltd, pp. 4058–4063. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.210>

Gebregiorgis Ambaye, T., Vaccari, M., Duarte Castro, F., Prasad, S., Rtimi, S., n.d. Emerging technologies for the recovery of rare earth elements (REEs) from the end-of-life electronic wastes: a review on progress, challenges, and perspectives. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09630-2/Published>

Gergoric, M., Ekberg, C., Foreman, M.R.S.J., Steenari, B.M., Retegan, T., 2017. Characterization and Leaching of Neodymium Magnet Waste and Solvent Extraction of the Rare-Earth Elements Using TODGA. *Journal of Sustainable Metallurgy* 3, 638–645. <https://doi.org/10.1007/s40831-017-0122-8>

Gergoric, M., Ravaux, C., Steenari, B.M., Espegren, F., Retegan, T., 2018. Leaching and recovery of rare-earth elements from neodymium magnet waste using organic acids. *Metals (Basel)* 8. <https://doi.org/10.3390/met8090721>

Goodenough, K.M., Wall, F., Merriman, D., 2018. The Rare Earth Elements: Demand, Global Resources, and Challenges for Resourcing Future Generations. *Natural Resources Research* 27, 201–216. <https://doi.org/10.1007/s11053-017-9336-5>

Gupta, C.K., Krishnamurthy, N. (Nagaiyar), 2005. Extractive metallurgy of rare earths. CRC Press. <https://doi.org/10.1179/imr.1992.37.1.197>

Gutfleisch, O., Willard, M.A., Brück, E., Chen, C.H., Sankar, S.G., Liu, J.P., 2011. Magnetic materials and devices for the 21st century: Stronger, lighter, and more energy efficient. *Advanced Materials*. <https://doi.org/10.1002/adma.201002180>

Habib, K., Wenzel, H., 2014. Exploring rare earths supply constraints for the emerging clean energy technologies and the role of recycling. *J Clean Prod* 84, 348–359. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.04.035>

Habibzadeh, A., Kucuker, M.A., Gökelman, M., 2023. Review on the Parameters of Recycling NdFeB Magnets via a Hydrogenation Process. *ACS Omega*. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c00299>

Haider, S.K., Kim, D., Kang, Y.S., 2021. Four-step eco-friendly energy efficient recycling of contaminated Nd₂Fe₁₄B sludge and coercivity enhancement by reducing oxygen content. *Sci Rep* 11. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-01382-4>

Heim, J.W., Vander Wal, R.L., 2023. NdFeB Permanent Magnet Uses, Projected Growth Rates and Nd Plus Dy Demands across End-Use Sectors through 2050: A Review. *Minerals*. <https://doi.org/10.3390/min13101274>

Herbst, J.F., Croat, J.J., Pinkerton, F.E., Yelon, W.B., 1984. Relationships between crystal structure and magnetic properties in Nd₂Fe₁₄, *PHYSICAL REVIEW B*. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.4176>

Hetherington, C.J., Jercinovic, M.J., Williams, M.L., Mahan, K., 2008. Understanding geologic processes with xenotime: Composition, chronology, and a protocol for electron probe microanalysis. *Chem Geol* 254, 133–147. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.05.020>

Huang, W.C., Tsai, T.H., Chuang, L. Te, Li, Y.Y., Zouboulis, C.C., Tsai, P.J., 2014. Anti-bacterial and anti-inflammatory properties of capric acid against *Propionibacterium acnes*: A comparative study with lauric acid. *J Dermatol Sci* 73, 232–240. <https://doi.org/10.1016/j.jdermsci.2013.10.010>

Itoh, M., Miura, K., Machida, K. ichi, 2009. Novel rare earth recovery process on Nd-Fe-B magnet scrap by selective chlorination using NH₄Cl. *J Alloys Compd* 477, 484–487. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.10.036>

Jin, H., Afuny, P., McIntyre, T., Yih, Y., Sutherland, J.W., 2016. Comparative Life Cycle Assessment of NdFeB Magnets: Virgin Production versus Magnet-to-Magnet Recycling, in: *Procedia CIRP*. Elsevier B.V., pp. 45–50. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2016.03.013>

Kaim, V., Rintala, J., He, C., 2023. Selective recovery of rare earth elements from e-waste via ionic liquid extraction: A review. *Sep Purif Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122699>

Kaya, E.E., Kaya, O., Stopic, S., Gürmen, S., Friedrich, B., 2021. Ndfeb magnets recycling process: An alternative method to produce mixed rare earth oxide from scrap ndfeb magnets. *Metals (Basel)* 11. <https://doi.org/10.3390/met11050716>

Kovacs, A., Fischbacher, J., Oezelt, H., Kornell, A., Ali, Q., Gusenbauer, M., Yano, M., Sakuma, N., Kinoshita, A., Shoji, T., Kato, A., Hong, Y., Grenier, S., Devillers, T., Dempsey, N.M., Fukushima, T., Akai, H., Kawashima, N., Miyake, T., Schrefl, T., 2023. Physics-informed machine learning combining experiment and simulation for the design of neodymium-iron-boron permanent magnets with reduced critical-elements content. *Front Mater* 9. <https://doi.org/10.3389/fmats.2022.1094055>

Kumari, A., Panda, R., Jha, M.K., Kumar, J.R., Lee, J.Y., 2015. Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: A review. *Miner Eng.* <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.05.003>

Kumari, A., Raj, R., Randhawa, N.S., Sahu, S.K., 2021. Energy efficient process for recovery of rare earths from spent NdFeB magnet by chlorination roasting and water leaching. *Hydrometallurgy* 201. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105581>

Kumari, A., Sahu, S.K., 2023. A comprehensive review on recycling of critical raw materials from spent neodymium iron boron (NdFeB) magnet. *Sep Purif Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123527>

Kumari, A., Sinha, M.K., Pramanik, S., Sahu, S.K., 2018. Recovery of rare earths from spent NdFeB magnets of wind turbine: Leaching and kinetic aspects. *Waste Management* 75, 486–498. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.01.033>

Kuzmin, V.I., Flett, D.S., Kuzmina, V.N., Zhizhaev, A.M., Gudkova, N. V., Kuzmin, D. V., Mulagaleeva, M.A., Tolstov, A. V., Logutenko, O.A., 2019. The composition, chemical properties, and processing of the unique niobium–rare earth ores of the Tomtor deposit. *Chemical Papers* 73, 1437–1446. <https://doi.org/10.1007/s11696-019-00695-z>

Lee, C.H., Chen, Y.J., Liao, C.H., Popuri, S.R., Tsai, S.L., Hung, C.E., 2013. Selective leaching process for neodymium recovery from scrap Nd-Fe-B magnet. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* 44, 5825–5833. <https://doi.org/10.1007/s11661-013-1924-3>

Lee, J., Bazilian, M., Sovacool, B., Hund, K., Jowitt, S.M., Nguyen, T.P., Månberger, A., Kah, M., Greene, S., Galeazzi, C., Awuah-Offei, K., Moats, M., Tilton, J., Kukoda, S., 2020. Reviewing the material and metal security of low-carbon energy transitions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109789>

Levenspiel, O., n.d. *Chemical reaction engineering.*

Liang, Y., Kleijn, R., van der Voet, E., 2023. Increase in demand for critical materials under IEA Net-Zero emission by 2050 scenario. *Appl Energy* 346. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2023.121400>

Lim, E., Kim, B., Oh, M.S., You, J.B., 2023. Microfluidic formation of surface nanodroplets using green deep eutectic solvents for liquid–liquid nanoextraction and controlled precipitation. *J Colloid Interface Sci* 643, 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.03.201>

Liu, F., Chen, F., Wang, L., Ma, S., Wan, X., Wang, J., 2021. Selective separation of rare earths from spent Nd-Fe-B magnets using two-stage ammonium sulfate roasting followed by water leaching. *Hydrometallurgy* 203. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105626>

Liu, F., Porvali, A., Wang, J.L., Wang, H., Peng, C., Wilson, B.P., Lundström, M., 2020. Recovery and separation of rare earths and boron from spent Nd-Fe-B magnets. *Miner Eng* 145. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106097>

Liu, Q., Tu, T., Guo, H., Cheng, H., Wang, X., 2021. High-efficiency simultaneous extraction of rare earth elements and iron from NdFeB waste by oxalic acid leaching. *Journal of Rare Earths* 39, 323–330. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.04.020>

Liu, X.H., Li, B., Xu, J.W., He, B., Liao, J., Peng, H.W., Wang, Y.H., Lai, J.Q., 2022. Monazite geochronology and geochemistry constraints on the formation of the giant Zhengchong Li-Rb-Cs deposit in South China. *Ore Geol Rev* 150. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.105147>

Lv, M., Kong, T., Zhang, W., Zhu, M., Jin, H., Li, W., Li, Y., 2021. Progress on modification of microstructures and magnetic properties of Nd-Fe-B magnets by the grain boundary diffusion engineering. *J Magn Magn Mater*. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167278>

Maani, T., Mathur, N., Rong, C., Sutherland, J.W., 2023. Estimating potentially recoverable Nd from end-of-life (EoL) products to meet future U.S. demands. *Resour Conserv Recycl* 190. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.106864>

Martins, M.A.R., Crespo, E.A., Pontes, P.V.A., Silva, L.P., Bülow, M., Maximo, G.J., Batista, E.A.C., Held, C., Pinho, S.P., Coutinho, J.A.P., 2018. Tunable Hydrophobic Eutectic Solvents Based on Terpenes and Monocarboxylic Acids. *ACS Sustain Chem Eng* 6, 8836–8846. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01203>

Mo, C.C., Kuan, C.C., Wang, Y.H., Lu, Y.S., Chang, T.W., Liao, W.Y., Fang, T.H., Tsai, M.C., Huang, C.C., 2023. Effect of NdCoGa alloy addition to waste wind turbine magnets to enhance the characteristics of recycled sintered NdFeB permanent magnets. *J Magn Magn Mater* 578. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.170808>

Mohammadi, M., Forsberg, K., Kloo, L., Martinez De La Cruz, J., Rasmuson, Å., 2015. Separation of ND(III), DY(III) and Y(III) by solvent extraction using D2EHPA and EHEHPA. *Hydrometallurgy* 156, 215–224. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.05.004>

München, D.D., Stein, R.T., Veit, H.M., 2021. Rare earth elements recycling potential estimate based on end-of-life ndfeb permanent magnets from mobile phones and hard disk drives in brazil. *Minerals* 11. <https://doi.org/10.3390/min11111190>

München, D.D., Veit, H.M., 2017. Neodymium as the main feature of permanent magnets from hard disk drives (HDDs). *Waste Management*. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.01.032>

Niskanen, J., Lahtinen, M., Perämäki, S., 2022. Acetic acid leaching of neodymium magnets and iron separation by simple oxidative precipitation. *Clean Eng Technol* 10. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2022.100544>

Önal, M.A.R., Aktan, E., Borra, C.R., Blanpain, B., Van Gerven, T., Guo, M., 2017. Recycling of NdFeB magnets using nitration, calcination and water leaching for REE recovery. *Hydrometallurgy* 167, 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.11.006>

Önal, M.A.R., Borra, C.R., Guo, M., Blanpain, B., Van Gerven, T., 2015. Recycling of NdFeB Magnets Using Sulfation, Selective Roasting, and Water Leaching. *Journal of Sustainable Metallurgy* 1, 199–215. <https://doi.org/10.1007/s40831-015-0021-9>

Pan, A., Feng, S., Hu, X., Li, Y., 2021. How environmental regulation affects China's rare earth export? *PLoS One* 16. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0250407>

Patil, A.B., Thalmann, N., Torrent, L., Tarik, M., Struis, R.P.W.J., Ludwig, C., 2023. Surfactant-based enrichment of rare earth elements from NdFeB magnet e-waste: Optimisation of cloud formation and rare earths extraction. *J Mol Liq* 382. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121905>

Predictive Models of Leaching Processes: A Critical Review, 2015. . International Institute of Engineers. <https://doi.org/10.15242/iie.e1115039>

Preston, J.S., Du Preez, A.C., 1996. The separation of europium from a middle rare earth concentrate by combined chemical reduction, precipitation and solvent-extraction methods. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 65, 93–101. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199601\)65:1<93::AID-JCTB393>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199601)65:1<93::AID-JCTB393>3.0.CO;2-O)

Ramprasad, C., Gwenzi, W., Chaukura, N., Izyan Wan Azelee, N., Upamali Rajapaksha, A., Naushad, M., Rangabhashiyam, S., 2022. Strategies and options for the sustainable recovery of rare earth elements from electrical and electronic waste. *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135992>

Reisdörfer, G., Bertuol, D., Tanabe, E.H., 2019. Recovery of neodymium from the magnets of hard disk drives using organic acids. *Miner Eng* 143. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105938>

Reisdörfer, G., Bertuol, D.A., Tanabe, E.H., 2020. Extraction of neodymium from hard disk drives using supercritical CO₂ with organic acids solutions acting as cosolvents. *Journal of CO₂ Utilization* 35, 277–287. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.10.008>

Rho, B.J., Sun, P.P., Cho, S.Y., 2020. Recovery of neodymium and praseodymium from nitrate-based leachate of permanent magnet by solvent extraction with trioctylphosphine oxide. *Sep Purif Technol* 238. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116429>

Riaño, S., Binnemans, K., 2015. Extraction and separation of neodymium and dysprosium from used NdFeB magnets: An application of ionic liquids in solvent extraction towards the recycling of magnets. *Green Chemistry* 17, 2931–2942. <https://doi.org/10.1039/c5gc00230c>

Riaño, S., Petranikova, M., Onghena, B., Vander Hoogerstraete, T., Banerjee, D., Foreman, M.R.S., Ekberg, C., Binnemans, K., 2017. Separation of rare earths and other valuable metals from deep-eutectic solvents: A new alternative for the recycling of used NdFeB magnets. *RSC Adv* 7, 32100–32113. <https://doi.org/10.1039/c7ra06540j>

Russo, F., Tiecco, M., Galiano, F., Mancuso, R., Gabriele, B., Figoli, A., 2022. Launching deep eutectic solvents (DESs) and natural deep eutectic solvents (NADESs), in combination with different harmless co-solvents, for the preparation of more sustainable membranes. *J Memb Sci* 649. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120387>

Sagrillo Pimassoni, Y., Weitzel Dias Carneiro Lima, M.T., Yamane, L.H., Ribeiro Siman, R., 2023. The recovery of rare earth elements from waste electrical and electronic equipment: A review. *Hydrometallurgy* 222, 106156. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106156>

Salehi, B., Mishra, A.P., Shukla, I., Sharifi-Rad, M., Contreras, M. del M., Segura-Carretero, A., Fathi, H., Nasrabadi, N.N., Kobarfard, F., Sharifi-Rad, J., 2018. Thymol, thyme, and other plant sources: Health and potential uses. *Phytotherapy Research*. <https://doi.org/10.1002/ptr.6109>

Salim, H., Sahin, O., Elsayah, S., Turan, H., Stewart, R.A., 2022. A critical review on tackling complex rare earth supply security problem. *Resources Policy* 77. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2022.102697>

Schaeffer, N., Conceicao, J.H.F., Martins, M.A.R., Neves, M.C., Pérez-Sánchez, G., Gomes, J.R.B., Papaiconomou, N., Coutinho, J.A.P., 2020. Non-ionic hydrophobic eutectics-versatile solvents for tailored metal separation and valorisation. *Green Chemistry* 22, 2810–2820. <https://doi.org/10.1039/d0gc00793e>

Schaeffer, N., Martins, M.A.R., Neves, C.M.S.S., Pinho, S.P., Coutinho, J.A.P., 2018. Sustainable hydrophobic terpene-based eutectic solvents for the extraction and separation of metals. *Chemical Communications* 54, 8104–8107. <https://doi.org/10.1039/c8cc04152k>

Sethurajan, M., van Hullebusch, E.D., Fontana, D., Akcil, A., Deveci, H., Batinic, B., Leal, J.P., Gasche, T.A., Ali Kucuker, M., Kuchta, K., Neto, I.F.F., Soares, H.M.V.M., Chmielarz, A., 2019. Recent advances on hydrometallurgical recovery of critical and precious elements from end of life electronic wastes - a review. *Crit Rev Environ Sci Technol* 49, 212–275. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1540760>

Shen, Y., Sun, J.K., Yi, Y.X., Wang, B., Xu, F., Sun, R.C., 2015. One-pot synthesis of levulinic acid from cellulose in ionic liquids. *Bioresour Technol* 192, 812–816. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.080>

Shirayama, S., Okabe, T.H., 2018. Selective Extraction and Recovery of Nd and Dy from Nd-Fe-B Magnet Scrap by Utilizing Molten MgCl₂. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science* 49, 1067–1077. <https://doi.org/10.1007/s11663-018-1176-0>

Son, P.A., Nishimura, S., Ebitani, K., 2012. Synthesis of levulinic acid from fructose using Amberlyst-15 as a solid acid catalyst. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 106, 185–192. <https://doi.org/10.1007/s11144-012-0429-1>

Sreeram, K.J., Kumeresan, S., Radhika, S., Sundar, V.J., Muralidharan, C., Nair, B.U., Ramasami, T., 2008. Use of mixed rare earth oxides as environmentally benign pigments. *Dyes and Pigments* 76, 243–248. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.08.036>

States Department of Energy, U. (2020). *Critical Materials Rare Earths Supply Chain: A Situational White Paper*.

Stein, R.T., Kasper, A.C., Veit, H.M., 2022. Recovery of Rare Earth Elements Present in Mobile Phone Magnets with the Use of Organic Acids. *Minerals* 12. <https://doi.org/10.3390/min12060668>

Sui, N., Cui, K., Huang, K., 2022. A new strategy of thin oil film extraction for enhanced recovery and separation of praseodymium and neodymium. *J Environ Chem Eng* 10. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107692>

Swain, N., Mishra, S., 2019. A review on the recovery and separation of rare earths and transition metals from secondary resources. *J Clean Prod.* <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.094>

Takeda, O., Okabe, T.H., Umetsu, Y., 2004. Phase equilibrium of the system Ag-Fe-Nd, and Nd extraction from magnet scraps using molten silver. *J Alloys Compd* 379, 305–313. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.02.038>

Tanvar, H., Kumar, S., Dhawan, N., 2019. Microwave Exposure of Discarded Hard Disc Drive Magnets for Recovery of Rare Earth Values. *JOM* 71, 2345–2352. <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03523-7>

Teixeira, L.A.V., Silva, R.G., Avelar, A., Majuste, D., Ciminelli, V.S.T., 2019. Selective Extraction of Rare Earth Elements from Monazite Ores with High Iron Content. *Min Metall Explor* 36, 235–244. <https://doi.org/10.1007/s42461-018-0035-5>

Tereshatov, E.E., Boltoeva, M.Y., Folden lii, C.M., 2016. First Evidence of Metal Transfer into Hydrophobic Deep Eutectic and Low-Transition-Temperature Mixtures: Indium Extraction from Hydrochloric and Oxalic Acids. <https://doi.org/10.1039/C5GC03080C>

- Tunsu, C., Petranikova, M., Gergorić, M., Ekberg, C., Retegan, T., 2015. Reclaiming rare earth elements from end-of-life products: A review of the perspectives for urban mining using hydrometallurgical unit operations. *Hydrometallurgy* 156, 239–258. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.06.007>
- Ueberschaar, M., Rotter, V.S., 2015. Enabling the recycling of rare earth elements through product design and trend analyses of hard disk drives. *J Mater Cycles Waste Manag* 17, 266–281. <https://doi.org/10.1007/s10163-014-0347-6>
- Uysal, E., Al, S., Emil-Kaya, E., Stopic, S., Gürmen, S., Friedrich, B., 2023. Hydrometallurgical recycling of waste NdFeB magnets: design of experiment, optimisation of low concentrations of sulphuric acid leaching and process analysis. *Canadian Metallurgical Quarterly* 62, 107–118. <https://doi.org/10.1080/00084433.2022.2058152>
- Vander Hoogerstraete, T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Binnemans, K., 2014. From NdFeB magnets towards the rare-earth oxides: A recycling process consuming only oxalic acid. *RSC Adv* 4, 64099–64111. <https://doi.org/10.1039/c4ra13787f>
- Wenzel, K., Alhamwey, H., O'Reilly, T., Riemann, L.T., Silemek, B., Winter, L., 2021. B0-Shimming Methodology for Affordable and Compact Low-Field Magnetic Resonance Imaging Magnets. *Front Phys* 9. <https://doi.org/10.3389/fphy.2021.704566>
- Xiao, F., Hu, W., Zhao, J., Zhu, H., 2023a. Technologies of Recycling REEs and Iron from NdFeB Scrap. *Metals (Basel)*. <https://doi.org/10.3390/met13040779>
- Xu, T., Zheng, X., Ji, B., Xu, Z., Bao, S., Zhang, X., Li, G., Mei, J., Li, Z., 2024. Green recovery of rare earth elements under sustainability and low carbon: A review of current challenges and opportunities. *Sep Purif Technol*. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125501>
- Yadav, K.K., Anitha, M., Singh, D.K., Kain, V., 2018b. NdFeB magnet recycling: Dysprosium recovery by non-dispersive solvent extraction employing hollow fibre membrane contactor. *Sep Purif Technol* 194, 265–271. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.025>
- Yamada, E., Murakami, H., Nishihama, S., Yoshizuka, K., 2018. Separation process of dysprosium and neodymium from waste neodymium magnet. *Sep Purif Technol* 192, 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.09.062>
- Yang, Y., Walton, A., Sheridan, R., Güth, K., Gauß, R., Gutfleisch, O., Buchert, M., Steenari, B.M., Van Gerven, T., Jones, P.T., Binnemans, K., 2017. REE Recovery from End-of-Life NdFeB Permanent Magnet Scrap: A Critical Review. *Journal of Sustainable Metallurgy*. <https://doi.org/10.1007/s40831-016-0090-4>
- Yu, G., Ni, S., Gao, Y., Mo, D., Zeng, Z., Sun, X., 2024. Recovery of rare earth metal oxides from NdFeB magnet leachate by hydrophobic deep eutectic solvent extraction, oxalate stripping and calcination. *Hydrometallurgy* 223. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106209>

Yuksekdag, A., Kose-Mutlu, B., Zeytuncu-Gokoglu, B., Kumral, M., Wiesner, M.R., Koyuncu, I., n.d. Process optimization for acidic leaching of rare earth elements (REE) from waste electrical and electronic equipment (WEEE). <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16207-0/Published>

Zhang, J., Anawati, J., Yao, Y., Azimi, G., 2018. Aerio-metallurgical Extraction of Rare Earth Elements from a NdFeB Magnet Utilizing Supercritical Fluids. ACS Sustain Chem Eng 6, 16713–16725. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03992>

Zhang, Y., Gu, F., Su, Z., Liu, S., Anderson, C., Jiang, T., 2020. Hydrometallurgical recovery of rare earth elements from ndfeb permanent magnet scrap: A review. Metals (Basel). <https://doi.org/10.3390/met10060841>

Zhou, B., Li, Z., Chen, C., 2017. Global potential of rare earth resources and rare earth demand from clean technologies. Minerals. <https://doi.org/10.3390/min7110203>
2022: o melhor ano da energia solar no Brasil. Disponível em: <<https://www.absolar.org.br/noticia/2022-o-melhor-ano-da-energia-solar-no-brasil/>>. Acesso em: novembro 2023.

EUR-Lex - 52017DC0490 - EN - EUR-Lex. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52017DC0490>>. Acesso em: novembro 2023.

distribution ratio. (2019). <https://doi.org/doi:10.1351/goldbook.D01817>

separation factor. (2019). <https://doi.org/10.1351/goldbook.S05615>