

**ESTUDO CINÉTICO DA LIXIVIAÇÃO DE METAIS A PARTIR DE ÍMÃS DE NEODÍMIO-FERRO-BORO DESCARTADOS**

**Leonardo G. D. Silva (G)1, Júlia S. Rodrigues (G)1, Thaís S. Soares (PG)1, Maria C. Hespanhol (PQ)1\***

Grupo de Análise e Educação para Sustentabilidade (GAES), Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa, 36570-900, Brasil.

\*mariacarmo@ufv.br\*

**RESUMO**

Ímãs de neodímio-ferro-boro (NdFeB) são essenciais para a produção de energia limpa e por isso sua demanda é crescente. Elementos como Nd, Pr e Dy são fundamentais para a fabricação destes ímãs, porém o abastecimento desses metais é crítico. Como uma alternativa ao suprimento desses metais, este trabalho investiga a cinética de lixiviação dos elementos presentes nos ímãs de NdFeB. Os experimentos cinéticos mostram que Nd, Pr, Dy, Co e B atingem máxima lixiviação a 240 min. Após este tempo, a lixiviação de Fe começa a diminuir. Por outro lado, a lixiviação de Ni é baixa em todo tempo. A avaliação dos modelos cinéticos propostos indicam que a lixiviação de Fe, Dy, Co e B é controlada por reação química na superfície, e Nd e Pr por difusão. Os resultados sugerem que a estrutura multifásica do ímã influencia o mecanismo de lixiviação e que é possível obter um lixiviado rico em ETR com 720 min de lixiviação.

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

*Palavras-chave: Modelagem cinética, ímãs NdFeB descartados, Elementos terras raras*

*\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_*

**Introdução**



Nos últimos anos, os ímãs de neodímio-ferro-boro (NdFeB) têm ganhado destaque devido à sua elevada densidade energética, tornando-se componentes essenciais em diversas tecnologias voltadas à geração de energia limpa, como a energia eólica e em veículos elétricos (1). Em sua composição, é comum a presença dos elementos terras raras (ETRs), como neodímio, praseodímio e disprósio (2). No entanto, a produção e o descarte desses ímãs envolvem impactos ambientais significativos, além de desafios geopolíticos relacionados à comercialização destes ETRs (3). Nesse contexto, a recuperação desses elementos a partir de ímãs obsoletos torna-se uma estratégia promissora para contribuir com o fornecimento de Nd, Pr e Dy para a cadeia produtiva de novos ímãs. Assim, este trabalho tem como objetivo investigar como o tempo influencia a lixiviação dos elementos presentes nos ímãs de NdFeB.

**Experimental**

*Lixiviação*

A lixiviação foi realizada em frasco de vidro com tampa de septo perfurado, contendo uma massa apropriada do pó de ímã de NdFeB e massa apropriada de agente lixiviante (AG). O sistema foi submetido foi aquecido à 79 oC sob agitação magnética (850 rpm). As demais condições experimentais otimizadas previamente em outro trabalho foram: razão sólido/líquido de 1/20 (g mL⁻¹) e concentração do AG de 1,7 mol L⁻¹. A lixiviação foi finalizada após 1, 5, 15, 30, 60, 120, 240, 360, 480 e 720 min. O lixiviado foi diluído apropriadamente e analisado por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MIP-AES).

*Caracterização do sólido formado durante a lixiviação*

O sólido obtido após 720 min de lixiviação foi lavado com água destilada, seco e macerado até a formação de um pó fino. Uma porção foi destinada à análise por espectroscopia de difração de raios-X (DRX). A outra parte do sólido foi dissolvido com água régia para quantificação dos elementos químicos presentes.

*Mecanismos de lixiviação*

A cinética de lixiviação para os elementos presentes no lixiviado foi investigada utilizando o modelo “*shriking core*”. Para isso, os dados experimentais de fração da espécie lixiviada (χ) em função do tempo (t) foram ajustados aos dois modelos principais, controle por reação química (Eq. 1) e por difusão (Eq. 2)

1 – (1 – χ)1/3 = K1t (Eq. 1)

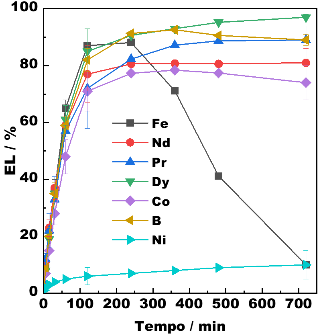
1 – – (1 – χ)2/3 = K2t (Eq. 2)

Em que K1 e K2 são as constantes de velocidade aparente (min-1) (4)

**Resultados e Discussão**

A Figura 1 mostra os resultados obtidos no estudo cinético em um gráfico de eficiência de lixiviação (EL) dos elementos presentes no ímã de NdFeB em função do tempo.

Observa-se que os elementos ferro (Fe), neodímio (Nd), praseodímio (Pr), disprósio (Dy), cobalto (Co) e boro (B) apresentam um aumento na EL atingindo um valor máximo aos 240 min. Depois dos 240 min de reação não foi possível observar um aumento ou diminuição na EL dos elementos Nd, Pr, Dy, Co e B, indicando que esse é o tempo ideal para a lixiviação desses elementos. Nota-se também que as condições experimentais adotadas não foram adequadas para a

lixiviação de Ni, pois nem mesmo com 12 h foi possível alcançar uma EL apreciável.

**Figura 1.** Eficiência de lixiviação dos elementos presentes no ímã de NdFeB em função do tempo.



A diminuição da EL de Fe, observada a partir de 240 min é atribuída ao processo de formação de um composto pouco solúvel no meio. O mecanismo proposto é que inicialmente, o ferro é lixiviado como a espécie de Fe2+. No entanto, a agitação constante no meio reacional em presença de oxigênio atmosférico promove a oxidação do Fe2+ a Fe3+. Este, último, é hidrolisado no pH do lixiviado formando o óxi-hidróxido de ferro (III) (5). Este fenômeno explica a queda nos valores de EL observados.

A obtenção do óxi-hidróxido de ferro (III) foi confirmada por meio da análise por DRX, como pode ser visto no difratograma apresentado na Figura 2. Adicionalmente, a análise química do sólido, realizada por MIP-AES revela que a pureza de Fe no sólido é 96,5 % (m/m).

**Figura 2.** Difratograma do sólido obtido após 720 min de lixiviação.

O ajuste dos modelos foi avaliado pelo coeficiente de determinação R2, enquanto K1 e K2 foram obtidos a partir do valor da inclinação da reta das Equações 1 e 2. A Tabela 1 mostra esses valores para cada um dos elementos em cada modelo proposto.

O modelo que melhor se ajustou para a cinética de lixiviação de Fe, Dy, Co e B foi o modelo de reação química na superfície, esses resultados sugerem que a velocidade do processo é limitada pela velocidade com que a reação química ocorre na interface sólido-líquido. Já a lixiviação de Nd e Pr é Desenho de um círculo

O conteúdo gerado por IA pode estar incorreto.governada pela difusão. Este resultado é consistente com a microestrutura heterogênea do ímã,

onde fases inter-granulares ricas em Nd e Pr, se mostram mais reativas e podem sofrer o ataque ácido primeiro. No entanto, a fase do núcleo não reagido, contendo majoritariamente Fe, pode dificultar o transporte de massa, tornando a difusão dos íons através desta barreira a etapa lenta, no caso de Nd e Pr (6).

**Tabela 1.** Constante K e coeficiente de correlação R2 referente aos modelos cinéticos de lixiviação propostos: reação química na superfície e por difusão

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Elemento | Reação química na superfície | | Difusão | |
| K1 / (min-1) | R2 | K2 / (min-1) | R2 |
| Fe | 0,0041 | 0,991 | 0,0014 | 0,979 |
| Nd | 0,0031 | 0,973 | 0,00094 | 0,992 |
| Pr | 0,0028 | 0,963 | 0,00078 | 0,986 |
| Dy | 0,0039 | 0,995 | 0,0013 | 0,975 |
| Co | 0,0028 | 0,993 | 0,00073 | 0,972 |
| B | 0,0036 | 0,992 | 0,00113 | 0,979 |
| Ni | 0,00011 | 0,755 | -0,0000006 | 0,857 |

**Conclusões**

Os diferentes mecanismos cinéticos de lixiviação observados para os elementos do ímã são um resultado da sua complexa composição e estrutura multifásica. O estudo cinético mostra que a EL máxima dos ETRs ocorre em 240 min. Entretanto, após 720 min de lixiviação é possível separar Fe pela formação de um sólido. Logo, 720 min é o tempo de reação adequado para a obtenção de um lixiviado rico em ETRs.

**Agradecimentos**

FAPEMIG, CNPq, PIBIC/CNPq, CAPES

**Referências**

1. Heim, J.W., Vander Wal, R.L., *Minerals* **2023**, *13*, 1274.
2. 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., *Frontiers in Materials* **2022**, 9.
3. Xiao, F., Hu, W., Zhao, J., Zhu, H., *Metals* **2023**, *13*, 779.
4. Kumari, A., Sinha, M.K., Pramanik, S., Sahu, S.K., *Waste Management* **2018**, *75*, 486–498.
5. Belfqueh, S., Seron, A., Chapron, S., Arrachart, G., Menad, N., *Journal of Rare Earths* **2023**, *41*, 621–631.
6. Niskanen, J., Lahtinen, M., Perämäki, S., *Clean Eng Technol* **2022**, *10*, 100544