



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC  
CENTRO TECNOLÓGICO - CTC  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS -  
PGMAT

Karen Bolis

**Recuperação via Redução Calciotérmica de Resíduos de  
Usinagem de Ímãs de Nd-Fe-B**

Florianópolis

2020

Karen Bolis

**Recuperação via Redução Calcio-térmica de Resíduos de  
Usinagem de Ímãs de Nd-Fe-B**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais  
Orientador: Prof. Paulo Antônio Pereira Wendhausen, Dr.  
Coorientador: Prof. Leonardo Ulian Lopes, Dr.

Florianópolis

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Bolis, Karen

Recuperação via Redução Calciotérmica de Resíduos de Usinagem de Ímãs de Nd-Fe-B / Karen Bolis ; orientador, Paulo Antônio Pereira Wendhausen, coorientador, Leonardo Ulian Lopes, 2020.

91 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Reciclagem. 3. Reaproveitamento de resíduos de usinagem de ímãs. 4. Redução calciotérmica. 5. Ímãs Nd-Fe-B. I. Wendhausen, Paulo Antônio Pereira. II. Lopes, Leonardo Ulian. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Karen Bolis

**Recuperação via Redução Calciotérmica de Resíduos de Usinagem de Ímãs de Nd-Fe-B**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Fabio Antônio Xavier, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Prof. José Domingos Ardisson, Dr

Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

---

Prof. Guilherme Mariz Barra, Dr.

Coordenador do Programa

---

Prof. Paulo Antônio Pereira Wendhausen, Dr.

Orientador

Florianópolis, 2020.

Dedico este trabalho à minha família e ao meu amor Marcus.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao meu orientador professor Dr. Paulo Antônio Pereira Wendhausen pela orientação e pelas oportunidades de crescimento profissional.

Ao meu coorientador professor Dr. Leonardo Ulian Lopes pela coorientação e pelas considerações relacionadas a parte técnica e teórica do trabalho.

À Capes pela concessão da bolsa de estudo.

As instituições relacionadas ao projeto REGINA pelas interações referentes ao escopo do projeto.

Aos alunos de iniciação científica que trabalharam diretamente comigo, a Guília Danielle Giovanni D'ávila e o Rafael Yoshicatsu Odo. A ajuda de vocês tornou este trabalho possível.

Aos meus colegas de mestrado, Valmir da Silva, Jonas Monteiro, Marcelo Rosa e Marina Hoffmann. Esta jornada ficou mais fácil ao lado de vocês. Obrigada pela ajuda com a infraestrutura, com as pessoas, com as análises e com a superação dos momentos difíceis.

A todos os meus colegas de laboratório pelo convívio diário. Gostaria de agradecer principalmente aqueles que, assim como eu, sempre agiram de forma a deixar o ambiente melhor para o grupo.

Aos colegas Erick Cardoso Costa, Ricardo Delgado, Ricardo Knoblauch e ao professor Dr. Fábio Antônio Xavier do Laboratório de Mecânica de Precisão. Obrigada pelos cavacos e pela convivência sempre muito produtiva.

A professora Dra. Marilena Valadares Folgueras e ao Centro Multiusuário do Centro de Ciências Tecnológicas da UDESC (CCT-UDESC) pela realização dos ensaios de difração de raios X.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC (LCME-UFSC) pelo suporte nas caracterizações microestruturais.

Ao Laboratório de Processos Metalúrgicos do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, em especial ao Dr. Maciel Santos Luz pelas análises elementares.

Ao professor Dr. José Domingos Ardisson pelas análises de espectroscopia Mössbauer e por seu interesse em permitir a continuação desta temática em estudos futuros.

Gostaria, também, de agradecer a minha família. O apoio de vocês foi fundamental para que eu acreditasse que seria capaz. Vocês são a minha base e eu sou muito grata por poder contar com vocês.

Meu agradecimento final é para meu namorado Marcus. Obrigada por sonhar comigo e por deixar minha vida mais feliz e confortável. Sem você eu não teria conseguido.

## RESUMO

A demanda de mercado de ímãs permanentes de alta performance, em especial os à base de Nd-Fe-B, está crescendo devido ao importante papel destes materiais para o desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas. O aumento da produção de ímãs implica em alta geração de resíduos na etapa de usinagem, na qual a porcentagem de perda de material na forma de cavacos varia de 5 a 30 % em peso do ímã bruto (sinterizado). A reciclagem destes resíduos é uma atividade estratégica devido ao alto valor agregado dos ímãs e aos altos teores de terras raras contidos em sua composição química. Uma das abordagens de aproveitamento destes resíduos de usinagem consiste na reciclagem de liga ou ímã para ímã, na qual o resíduo do processo produtivo é recuperado como potencial matéria-prima para a produção de um novo ímã. Os resíduos gerados em operações de usinagem, etapa obrigatória para garantir forma final e tolerâncias dimensionais dos ímãs, estão em sua maior parte oxidados devido à sua alta superfície específica, alta reatividade e ao contato com a atmosfera e com o fluido de corte. Ademais, a formação de óxidos de terras raras de elevada estabilidade e a consequente dissociação da fase principal  $\phi$  ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) resultam na impossibilidade de reaproveitamento direto destes resíduos na cadeia produtiva de ímãs. Para viabilizar o reaproveitamento destes resíduos de usinagem, é necessário recuperar a fase  $\phi$  degradada. Resíduos de usinagem de ímãs sinterizados à base de Nd-Fe-B, gerados a partir de operações de corte com fio diamantado contínuo, foram avaliados como insumo para a recuperação da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  via redução calciotérmica. Inicialmente, os resíduos foram caracterizados considerando-se, de maneira preliminar, como ocorrem a remoção de material e a degradação das fases presentes no ímã. Em seguida, foram estudadas etapas de limpeza do resíduo de usinagem para remoção de contaminação orgânica proveniente do fluido lubrificante-refrigerante, buscando redução dos teores de carbono. Posteriormente, os resíduos de usinagem limpos foram submetidos ao processo de redução calciotérmica, no qual se dá a recuperação da fase  $\phi$  degradada. Por meio da aplicação da rota de limpeza adequada e uso de ciclo térmico de redução calciotérmica de 6 horas a 1000 °C em resíduos de usinagem limpos, foi possível recuperar até 97 % de fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Concluiu-se, então, que o processo de redução calciotérmica é tecnicamente viável para a recuperação da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  a partir de resíduos de usinagem oxidados de ímãs à base de Nd-Fe-B.

Palavras-chave: Ímãs sinterizados de Nd-Fe-B. Reciclagem de liga ou ímã para ímã. Resíduo de usinagem. Redução calciotérmica.

## ABSTRACT

The market demand for high performance permanent magnets, especially the ones based on Nd-Fe-B, is increasing due to the importance of this materials to the development of new technological applications. The increasing production implies an increase in waste generation during machining processes in which the material losses in the format of machining sludge varies from 5 to 30 weight percent of the as-sintered magnet. Recycling of these residues is a strategic activity due to its high added value and its high concentration of rare earth elements. An approach to recycle it is a magnet-to-magnet strategy where residues from the production chain are recycled in order to produce new magnets. The machining step is mandatory to ensure final shape and dimensional tolerances to sintered magnets and the machining sludge generated during this process is mostly oxidized due to its high specific surface area, high reactivity and due to the contact with atmospheric air and cooling agent. The oxides formation and the consequent  $\varphi$  phase ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) dissociation prevent the direct reuse of the residues in the sintered magnets production chain. In order to enable the processing residue reuse, it is necessary to recover the  $\varphi$  phase degraded. Machining residues generated during cutting with endless diamond wire saw of Nd-Fe-B based magnets were evaluated as input material for the recovery of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  phase using calciothermic reduction process. Initially, the machining sludge was characterized focusing in describe preliminarily material removal mechanism and the phases degradation mechanism. Then, the machining sludge was recycled via calciothermic reduction in which the oxidized phase fraction is recovered. By applying a proper cleaning route and using a thermal cycle of calciothermic reduction process for 6 hours at  $1000^\circ\text{C}$  in cleaned machining residues, it was possible to recover up to 97 % of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  phase. It was concluded, then, that the calciothermic reduction process is technically feasible for the recovery of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  phase from Nd-Fe-B magnets machining sludge.

Keywords: Nd-Fe-B sintered magnets. Magnet-to-magnet recycling. Machining sludge. Calciothermic reduction.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção e previsão de produção global de ímãs à base de Nd-Fe-B. ....	16
Figura 2 - Linha cronológica da fabricação de ímãs permanentes e seus respectivos valores de produto energia máximo ((BH) máx). ....	21
Figura 3 - Representação esquemática de microestrutura típica de ímãs à base de Nd-Fe-B. .	22
Figura 4 - Representação da célula unitária tetragonal de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . ....	23
Figura 5 - Esquema representativo da rota de produção de ímãs sinterizados à base de Nd-Fe-B.....	24
Figura 6 – Esquema de expansão volumétrica que ocorre durante o processo de HD.....	25
Figura 7 - Esquema representativo do segundo quadrante da curva de histerese genérica. ....	26
Figura 8 - Esquema da oxidação de ímãs de Nd-Fe-B em função da temperatura.....	29
Figura 9 – Esquema de oxidação de ímãs à base de Nd-Fe-B.....	31
Figura 10 - Fenômeno de desprendimento dos grãos da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ quando a corrosão ocorre em ambiente úmido. ....	32
Figura 11 - Esquema de obtenção de ímãs à base de TR evidenciando as possíveis rotas de reciclagem.....	33
Figura 12 - Diagrama de Elingham. ....	38
Figura 13 - Fluxograma da metodologia adotada para desenvolvimento do trabalho.....	41
Figura 14 - Bancada corte com fio diamantado.....	42
Figura 15 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um fio diamantado. Contraste de elétrons secundários. ....	43
Figura 16 - Esquema das rotas de limpeza do resíduo de usinagem avaliadas neste trabalho. ....	44
Figura 17 – Esquema de compactação em camadas alternadas de cálcio metálico e cavaco limpo.....	46
Figura 18 - Ciclo térmico de redução calciotérmica.....	47
Figura 19 - Aspecto do produto da reação de redução calciotérmica.....	47
Figura 20 - Exemplo do procedimento de binarização para contabilização do tamanho de partículas. (a) Imagem original; (b) Imagem binarizada utilizada para contabilização. ....	50
Figura 21 - Imagem de MEV do resíduo de usinagem com contraste de elétrons secundários. ....	54
Figura 22 - Imagem de MEV do resíduo de usinagem mostrando a aglomeração de partículas e o formato irregular. Contraste de elétrons secundários. ....	54

Figura 23 - Imagens de MEV do resíduo de usinagem evidenciando defeitos na superfície das partículas. Contraste de elétrons secundários. ....	55
Figura 24 - Imagem de MEV da morfologia da superfície de ímã usinado com fio diamantado evidenciando crateras na superfície. ....	56
Figura 25 - Gráfico do tamanho de partícula do cavaco em comparação com o tamanho de grão do ímã utilizado nas operações de corte. ....	56
Figura 26 - Padrão de difração de raios X do resíduo de usinagem. ....	58
Figura 27 - Espectro Mössbauer do resíduo de usinagem. ....	60
Figura 28 - Gráfico do teor de oxigênio do ímã e do resíduo de usinagem após o corte com e sem uso de fluido lubrificante-refrigerante. ....	63
Figura 29 - Gráfico do teor de carbono do ímã e do resíduo de usinagem antes e após os processos de limpeza das rotas 1 e 2. ....	65
Figura 30 - Resíduos contidos no reagente após etapa de limpeza referente a rota 1. ....	66
Figura 31 - Padrão de difração do resíduo de usinagem de limpeza referente a rota 1. ....	67
Figura 32 - Espectro Mössbauer do resíduo de usinagem de limpeza referente a rota 1. ....	68
Figura 33 - Padrão de difração de raios X para o resíduo de usinagem de limpeza referente a rota 2. ....	69
Figura 34 - Micrografias do resíduo de usinagem após processo de redução calciotérmica sem lavagem para remoção dos subprodutos da reação com diferentes contrastes (a) SE e (b) BSE. ....	70
Figura 35 - Micrografias com contraste de elétrons retroespalhados após etapa de lavagem de subprodutos da redução calciotérmica com proporção de material a ser lavado e solução de 100 g:1 L. ....	71
Figura 36 - Micrografias com contraste de elétrons retroespalhados evidenciando a presença dos subprodutos da reação no resíduo das etapas de lavagem (a) resíduo da etapa de lavagem com água destilada (b) resíduo da etapa de lavagem com solução de ácido acético. ....	72
Figura 37 - Micrografia com contraste de elétrons retroespalhados do resíduo de usinagem recuperado. Resíduo de usinagem de limpeza referente a rota 1 após redução calciotérmica. ....	73
Figura 38 - Padrão de difração do resíduo recuperado. Resíduo de usinagem de limpeza referente a rota 1 após redução calciotérmica. ....	74
Figura 39 - Padrão de difração do resíduo recuperado com adição de óxido de neodímio. Resíduo de usinagem de limpeza referente a rota 1 após redução calciotérmica. ....	75
Figura 40 - Padrão de difração das etapas do processamento de redução calciotérmica a partir de resíduos de usinagem. (a) Resíduo de usinagem, (b) Resíduo de usinagem limpo – rota 1, (c)	

após redução calciotérmica, (d) após redução calciotérmica com adição de $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Picos de ferro alfa em destaque.....	77
Figura 41 - Espectro Mössbauer das etapas do processamento de redução calciotérmica a partir de resíduos de usinagem, (a) Resíduo de usinagem, (b) Resíduo de usinagem limpo – rota 1, (c) Após redução calciotérmica com adição de $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .....	79
Figura 42 - Padrão de difração do resultado do processo de redução calciotérmica do resíduo de usinagem de limpeza referente a rota 2. ....	81

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades magnéticas de um ímã da classe N42. ....	42
Tabela 2 – Composição química do bloco de Nd-Fe-B e do resíduo de usinagem. ....	57
Tabela 3 - Parâmetros hiperfinos do resíduo de usinagem. ....	61
Tabela 4 – Porcentagem das fases estimadas a partir dos parâmetros do espectro Mössbauer referente ao resíduo de usinagem de limpeza referente a rota 1. ....	68
Tabela 5 - Porcentagem das fases estimadas a partir dos parâmetros do espectro Mössbauer. ....	79

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- B – Indução magnética
- Br – Remanência
- BH<sub>(max)</sub> – Produto energia máximo
- BSE – Elétrons retroespalhados
- CCT - Centro Multiusuário do Centro de Ciências Tecnológicas
- CDTN – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
- cgs - Centímetro-grama-segundo
- CIMM - Centro de Informações Metal-Mecânica
- DRX - Difração de raios X
- EDS – Espectroscopia de energia dispersiva
- ETR – Elementos terras raras
- H – Campo aplicado
- Ha – Campo de anisotropia
- H<sub>cj</sub> – Coercividade
- HD – Decrepitação por hidrogênio
- HDDR - hidrogenação – desproporção - dessorção – recombinação
- ICP-OES - Espectrometria de emissão ótica
- ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database*
- IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas
- LCME – Laboratório de Caracterização Microestrutural
- LMP – Laboratório de Mecânica de Precisão
- MEV - Microscopia eletrônica de varredura
- MGO - Mega-Gauss Oesterds
- Ms – Magnetização de saturação
- MT – Metais de transição
- ppm - Partes por milhão
- PPGMAT - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
- RD – Redução-difusão
- SE – Elétrons secundários
- Tc – Temperatura de Curie
- TR – Terras raras

UDESC – Universidade do Estado de Santa Catarina

UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
<b>1.1</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>19</b>
<b>1.1.1</b>	<b>Objetivo geral.....</b>	<b>19</b>
<b>1.1.2</b>	<b>Objetivos específicos .....</b>	<b>19</b>
<b>1.2</b>	<b>Organização do trabalho.....</b>	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTOS .....</b>	<b>21</b>
<b>2.1</b>	<b>Ímãs permanentes à base de Nd-Fe-B.....</b>	<b>21</b>
<b>2.2</b>	<b>METALURGIA DE ÍMÃS .....</b>	<b>22</b>
<b>2.2.1</b>	<b>Fase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B ou fase φ .....</b>	<b>22</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Fase rica em neodímio .....</b>	<b>24</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Rota de produção de ímãs sinterizados à base de Nd-Fe-B .....</b>	<b>24</b>
<i>2.2.3.1</i>	<i>Usinagem.....</i>	<i>27</i>
<i>2.2.3.1.1</i>	<i>Contaminações.....</i>	<i>28</i>
<b>2.3</b>	<b>Rotas de Reciclagem para Ímãs à base de Nd-Fe-B .....</b>	<b>32</b>
<b>2.3.1</b>	<b>Reciclagem de liga ou de Ímã para Ímã.....</b>	<b>34</b>
<i>2.3.1.1</i>	<i>Reciclagem de resíduos pré consumidor – resíduos maciços .....</i>	<i>35</i>
<i>2.3.1.2</i>	<i>Reciclagem de resíduos pré consumidor – resíduos particulados .....</i>	<i>36</i>
<b>2.4</b>	<b>Redução Metalotérmica .....</b>	<b>37</b>
<b>2.4.1</b>	<b>Agente redutor .....</b>	<b>38</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Redução Calciotérmica .....</b>	<b>38</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>41</b>
<b>3.1</b>	<b>Resíduo de usinagem .....</b>	<b>41</b>
<b>3.2</b>	<b>Limpeza do resíduo de usinagem .....</b>	<b>44</b>
<b>3.3</b>	<b>Processamento - redução calciotérmica.....</b>	<b>45</b>
<b>3.3.1</b>	<b>Lavagem dos subprodutos da redução calciotérmica.....</b>	<b>47</b>

3.4	Caracterizações .....	48
3.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	49
3.4.2	Análise elementar .....	50
3.4.3	Difração de Raios X .....	51
3.4.4	Espectroscopia Mössbauer .....	51
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>53</b>
4.1	Caracterização do resíduo de usinagem .....	53
4.1.1	Morfologia .....	53
4.1.2	Composição química .....	57
4.1.3	Caracterização estrutural .....	58
4.1.4	Contaminantes .....	61
4.2	Processamento – redução calciotérmica .....	64
4.2.1	Resíduo de usinagem - remoção de orgânicos .....	65
4.2.1.1	<i>Carbono</i> .....	65
4.2.1.2	<i>Fases</i> .....	66
4.2.2	Redução Calciotérmica .....	70
4.2.3	Remoção dos subprodutos da reação .....	70
4.3	Recuperação da fase Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B .....	74
4.3.1	Resíduo de usinagem – limpeza referente a rota 1 .....	74
4.3.2	Resíduo de usinagem de limpeza – rota 2 .....	80
5	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>82</b>
6	<b>Sugestões para trabalhos futuros .....</b>	<b>84</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>85</b>

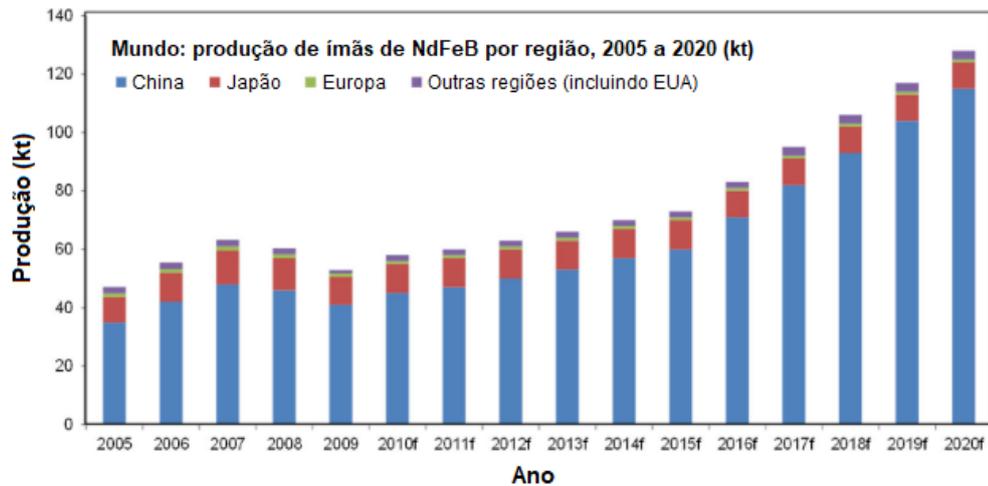
## 1 INTRODUÇÃO

Ímãs à base de terras raras possuem os valores mais elevados de propriedades magnéticas e, por isso, dominam economicamente o mercado de ímãs permanentes. Algumas de suas aplicações são em tecnologias como energia eólica e veículos elétricos, além de máquinas industriais totalmente automatizadas e dispositivos elétricos e eletrônicos. Dentre os ímãs permanentes, os à base de Nd-Fe-B são responsáveis pela maior movimentação de capital do mercado e a demanda destes ímãs de alta performance é crescente (CONSTANTINIDES, 2016).

Atualmente, o mercado de terras raras é dominado pela China e o histórico de estabelecimento de quotas de exportação reduzidas e picos consecutivos de preços levam a temores em relação à segurança do suprimento desses elementos e dos produtos à base de terras raras (TR). Portanto, encontrar alternativas para diminuir a dependência econômica da China é uma atividade de relevância estratégica (KLOSSEK; KULLIK; VAN DEN BOOGAART, 2016). Além dos fatores econômicos, os impactos ambientais e o grande consumo de recursos associados ao processamento mineral, ou seja, a extração e separação dos elementos terras raras, justificam esforços relativos a reciclagem possibilitando a fabricação de produtos a partir de fontes secundárias de matéria-prima, ou seja, sem exploração de recursos naturais.

Para atender a demanda de mercado, há uma ampliação da produção de ímãs à base de Nd-Fe-B, o que ocasiona aumento de resíduos das etapas de processamento como moagem e usinagem, por exemplo. A Figura 1 apresenta a produção global de ímãs à base de Nd-Fe-B por região onde verifica-se tanto a crescente produção ao longo dos anos quanto o domínio chinês (YANG et al., 2017). Os resíduos produzidos na etapa de usinagem possuem a forma de pequenos fragmentos, no formato de particulados, e podem chegar a 30% em peso dos materiais após a sinterização. A porcentagem de perda de material depende do formato do ímã e é maior para formatos com maior complexidade, como anel ou segmentos de arco. Em 2013, por exemplo, a China, teve uma produção de 94 mil toneladas de ímãs de Nd-Fe-B, representando 91% da produção global, e gerou de 20 a 30 mil toneladas de resíduos durante o processamento (YUE et al., 2017).

Figura 1 - Produção e previsão de produção global de ímãs à base de Nd-Fe-B.



Fonte: Traduzido de (YANG et al., 2017)

Para diminuir a dependência da China e para reaproveitar o alto valor agregado dos resíduos gerados no processamento, algumas iniciativas estão em desenvolvimento, como por exemplo, diminuição e substituição do uso de terras raras pesados e mais escassos e reciclagem. O Instituto Öko - instituto para ecologia aplicada, localizado na Alemanha - realizou um estudo em janeiro de 2011, que incluiu o desenvolvimento de uma estratégia europeia para uma economia sustentável de terras raras. Essa estratégia ilustra as iniciativas mundiais dentro deste contexto e aborda a reciclagem, a substituição e o uso eficiente de terras raras e desenvolve uma estratégia para uma economia ‘verde’ de terras raras (MUHAMMED, 2013).

Atualmente, o Brasil destaca-se como potencial fornecedor de terras raras e seus produtos por ser a segunda maior reserva de minerais de terras raras do mundo. Neste contexto, diversas ações estão em desenvolvimento, dentre elas destacam-se a criação de um projeto de cooperação Brasil-Alemanha – Projeto REGINA (*Rare Earth Global Industry and New Applications*) no contexto da Ação ETR-BR, originada pela Secretaria de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (Setec) do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovação e Comunicações (MCTIC) e o Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE). Este projeto tem como objetivo a cooperação bilateral para o desenvolvimento de toda cadeia produtiva de ímãs de terras raras, desde a etapa de mineração e extração dos ETRs até a produção de ímãs. Também se destaca a criação do INCT-PATRIA, Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Processamento e Aplicações de Ímãs de Terras Raras para Indústria de Alta Tecnologia, visando viabilizar economicamente a cadeia produtiva, especialmente o setor de metalurgia extrativa e de beneficiamento mineral, transformando o Brasil em um dos maiores *players* mundiais de terras raras especialmente em ímãs permanentes. Estas e outras ações dão suporte

à criação do primeiro laboratório-fábrica brasileiro de ímãs de TR, o LabFab ITR, protagonizado pelo Governo do Estado de Minas Gerais e a Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais (CODEMGE). O LabFab ITR é um laboratório-fábrica que irá desenvolver soluções inovadoras em ímãs permanentes à base de terras raras desde a liga até o produto final. Com previsão de inauguração em 2020, o empreendimento é inovador e de grande importância para o país. A operação do LabFab ITR, da mesma maneira que ocorrem em toda fábrica de ímãs, irá gerar resíduos de usinagem que servirão como matéria-prima para operações de reaproveitamento e reciclagem. Além disto, as operações de comissionamento dos equipamentos também irão gerar resíduos de alto valor agregado com potencial para reaproveitamento. Portanto, iniciativas como a desta dissertação e dos projetos citados anteriormente são importantes para o desenvolvimento da cadeia produtiva de ímãs permanentes no Brasil.

Dentro dos esforços relativos a reciclagem, existem duas categorias de acordo com a origem do material a ser reciclado: pré consumidor e pós consumidor. Reciclagem pré consumo envolve a reciclagem de fragmentos de ímãs, de ímãs fora do padrão de qualidade ou de resíduos do processamento e, portanto, os materiais estão disponíveis para reciclar antes de serem utilizados pelo consumidor. Já a reciclagem pós consumo consiste em reciclar ímãs após o final de ciclo do produto, ou seja, após o uso dos consumidores. Há diversos estudos sobre a quantificação do potencial de reciclagem de elementos terras raras (ETRs) a partir de ímãs de Nd-Fe-B pós-consumo, porém, o potencial para reciclar resíduos de ímã pré consumo tem recebido menos atenção (SCHULZE; BUCHERT, 2016).

Dentre as opções citadas, os resíduos do processamento de ímãs de Nd-Fe-B são uma alternativa promissora devido ao volume gerado e à composição química, com alto teor de terras raras, adequada para produção de novos ímãs. A reciclagem pré consumo, também conhecida como reciclagem de ligas – onde o resíduo para reciclagem é oriundo de um ímã (ou resíduos de produção) e o produto de reciclagem é a liga ferromagnética - é um processo curto e eficiente quando comparado com processo de reciclagem indireta – no qual o ímã é reciclado e tem como produto a recuperação dos elementos terras raras. Além disso, o reaproveitamento dos resíduos da produção de Nd-Fe-B, especialmente os provenientes de operações de usinagem, permite que a produção seja retroalimentada e diminui assim a necessidade de uso de matéria-prima virgem (YUE et al., 2017).

Atualmente, a reciclagem de resíduos sólidos provenientes do processo produtivo de ímãs, ou seja, sucatas oriundas de lascamento ou fratura do componente final e componentes

rejeitados pelo controle de qualidade já é aplicada. Em contraste, a pesquisa e desenvolvimento da reciclagem dos resíduos gerados em operações de usinagem de ímãs sinterizados à base de Nd-Fe-B apresenta poucos progressos uma vez que as propriedades magnéticas deste resíduo são afetadas devido ao alto teor de contaminantes (fluido de corte, água e resíduos da ferramenta de corte) e à oxidação severa o que impossibilita sua reutilização direta.

Atualmente, o resíduo de usinagem é utilizado para reciclagem indireta em um processo de diversa etapas, o qual possui alta porcentagem de recuperação de elementos terras raras, porém apresenta alto custo de processamento além de gerar resíduos líquidos e emissão de CO<sub>2</sub> que são prejudiciais ao meio ambiente.

A reciclagem de liga ou de ímã para ímã desses resíduos por meio de processos de redução calciotérmica pode ser uma alternativa com menor custo e consumo de energia. Yue et. al. (2008) relataram a produção de ímãs sinterizados a partir de reciclagem de resíduos de usinagem (*sludge*) de Nd-Fe-B de maneira eficiente e sustentável. O processo de redução-difusão foi utilizado para produzir pós de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B monocristalinos e ímãs sinterizados anisotrópicos foram produzidos com matéria-prima reciclada e com nanopartículas de NdH<sub>x</sub> ou DyH<sub>x</sub> como dopantes. Como resultado, foram obtidos ímãs com valores de propriedades magnéticas comparáveis aos valores dos ímãs que geraram o resíduo (YUE et al., 2018).

Para o reaproveitamento dos resíduos de usinagem na cadeia produtiva de ímãs, faz-se necessária a recuperação das fases do resíduo - fase rica em neodímio e fase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B - que foram oxidadas durante os processos de usinagem. Neste contexto, o foco do presente trabalho é a verificação da viabilidade técnica da reciclagem dos resíduos de usinagem de ímãs à base de Nd-Fe-B mediante utilização de processos de redução calciotérmica para recuperação da fase ferromagnética Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B.

## 1.1 OBJETIVOS

Nas seções abaixo estão descritos o objetivo geral e os objetivos específicos desta dissertação de mestrado.

### 1.1.1 Objetivo geral

Avaliação de fatores relevantes para a aplicação do processo de redução calciotérmica em resíduos de usinagem de ímãs à base de Nd-Fe-B visando a recuperação da fase ferromagnética  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

### 1.1.2 Objetivos específicos

- ✓ Caracterizar o resíduo de usinagem proveniente da etapa de corte com fio diamantado de ímãs sinterizados à base de Nd-Fe-B;
- ✓ Definir os principais contaminantes provenientes do processo de usinagem e estabelecer rotas de limpeza efetivas para remoção destes;
- ✓ Utilizar o processo de redução calciotérmica para a recuperação da fase ferromagnética  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  a partir de resíduo de usinagem de ímãs à base de Nd-Fe-B;
- ✓ Estabelecer um método de remoção dos subprodutos da reação de redução calciotérmica que preserve o material recuperado.

## 1.2 Organização do trabalho

A organização deste trabalho consiste em cinco capítulos. O primeiro contém a introdução e os objetivos da pesquisa. No capítulo dois, são apresentados os fundamentos da literatura para fornecer ao leitor subsídios para o entendimento do trabalho. O foco está direcionado para ímãs permanentes e conceitos referentes a reciclagem destes materiais além de detalhamento de técnica de processamento para reaproveitamento de resíduos de produção de ímãs.

No terceiro capítulo serão descritos detalhes sobre a parte experimental, incluindo o material utilizado e os parâmetros de cada etapa do processamento. Além disso, as técnicas de caracterizações utilizadas serão brevemente descritas.

No capítulo quatro, os resultados obtidos serão apresentados e devidamente discutidos. No quinto e último capítulo são apresentadas as conclusões do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

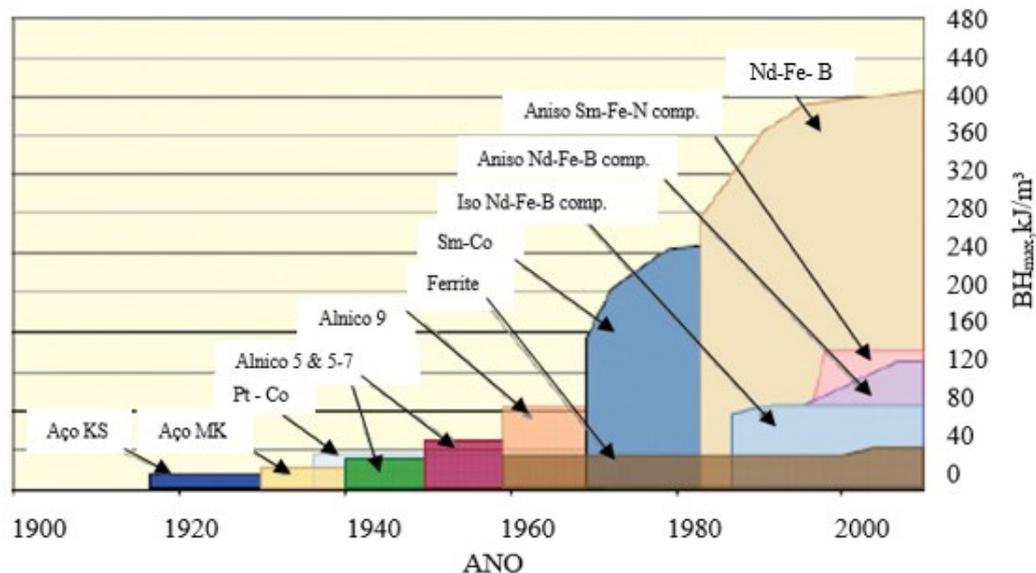
## 2 FUNDAMENTOS

Este capítulo tem como objetivo a apresentação de conceitos básicos importantes para o entendimento do trabalho. Tais conceitos serão utilizados para fundamentação e interpretação dos resultados obtidos.

### 2.1 Ímãs permanentes à base de Nd-Fe-B

A descoberta dos ímãs de terras raras em meados dos anos 60 possibilitou o desenvolvimento de soluções que envolvem dispositivos mais leves, menores e mais eficientes. Um cronograma histórico dos valores de produto-energia máximo  $(BH)_{\text{máx}}$  - figura de mérito dos ímãs uma vez que esta propriedade está relacionada com a quantidade de energia que pode ser armazenada dentro de um volume - é apresentado na Figura 2. Nesta figura é possível verificar que os ímãs à base de terras raras (Sm-Co, Sm-Fe-N e Nd-Fe-B) apresentam valores mais elevados de produto-energia máximo. Estes ímãs permanentes são compostos por elementos terras raras (ETRs), os quais são os responsáveis pela anisotropia magnetocristalina - propriedade que confere a coercividade aos ímãs - e por metais de transição (MT) que contribuem com a magnetização ou remanência dos ímãs (HERBST, 1991).

Figura 2 - Linha cronológica da fabricação de ímãs permanentes e seus respectivos valores de produto energia máximo  $((BH)_{\text{máx}})$ .



Fonte: Adaptado da revista eletrônica *Magnetics Magazine*.

Os tipos de ímãs permanentes possuem características bastante distintas em diversos aspectos, como propriedades magnéticas, preço, processamento, resistência à corrosão,

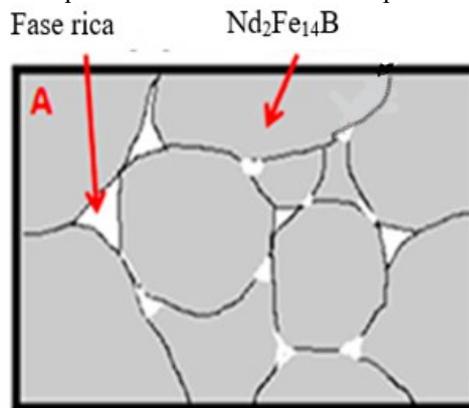
estabilidade térmica, entre outras. Com relação as propriedades magnéticas, o destaque fica para o ímã sinterizado de Nd-Fe-B, os quais são responsáveis pela maior movimentação financeira dentre os ímãs permanentes (CONSTANTINIDES, 2016).

Existem diversas rotas de fabricação de ímãs permanentes à base de Nd-Fe-B e estas são escolhidas de acordo com os requisitos de propriedades magnéticas, complexidade de forma, situação de uso, dentre outros fatores relacionados ao produto final desejado. Atualmente, mais de 90% dos ímãs permanentes à base de Nd-Fe-B são produzidos mediante metalurgia do pó, cuja rota de fabricação será descrita a seguir (DIEHL et al., 2018).

## 2.2 METALURGIA DE ÍMÃS

A composição química ideal para produção destes ímãs é  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{14}\text{B}_8$ , em porcentagem atômica, o que resultará, majoritariamente, em duas fases:  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , também conhecida como fase  $\phi$  e fase rica em neodímio. A microestrutura desses ímãs é formada por grãos de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  envoltos pela fase rica em neodímio, conforme exemplificado na Figura 3.

Figura 3 - Representação esquemática de microestrutura típica de ímãs à base de Nd-Fe-B.

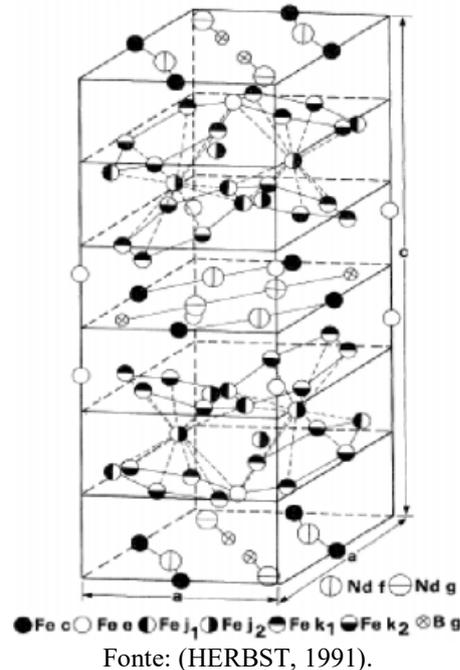


Fonte: Adaptado de (SHERIDAN; HARRIS; WALTON, 2016)

### 2.2.1 Fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ou fase $\phi$

A fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ou fase  $\phi$ , apresenta estrutura cristalina tetragonal contendo 68 átomos por célula unitária, exemplificada na Figura 4. Existem 6 sítios cristalográficos diferentes para o ferro, dois para o neodímio, e um para o boro. Esta célula cristalina apresenta uma única direção de fácil magnetização ao longo do eixo c (direção [001]). Desta forma, mediante controle da texturização da microestrutura é possível obter materiais anisotrópicos com elevados valores de propriedades magnéticas.

Figura 4 - Representação da célula unitária tetragonal de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .



As propriedades magnéticas intrínsecas, ou seja, propriedades que independem da microestrutura, de materiais magnéticos duros a base de Nd-Fe-B podem ser atribuídas a fase ferromagnética  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Em princípio, as propriedades magnéticas intrínsecas desta fase são determinadas pela estrutura eletrônica dos átomos de ferro e neodímio e pelo ambiente cristalográfico de seus diferentes locais na célula unitária. As propriedades intrínsecas são temperatura de Curie ( $T_c$ ), magnetização de saturação ( $M_s$ ) e campo de anisotropia magnetocristalina ( $H_a$ ). Cada uma destas propriedades possui relação com as propriedades de máxima temperatura de uso, remanência e coercividade, respectivamente.

A temperatura de Curie é a temperatura na qual os materiais ferromagnéticos sofrem mudança acentuada de comportamento magnético. Acima da  $T_c$  o material muda seu comportamento de ferromagnético para paramagnético. A magnetização de saturação refere-se ao limite superior de magnetização de um material ferromagnético. Esta propriedade depende somente da contribuição do momento magnético de cada átomo e do número de átomos por unidade de volume. A anisotropia magnetocristalina refere-se ao fenômeno de relação entre propriedades magnéticas e da direção cristalográfica (HOLC; BESENIČAR; KOLAR, 1990). Ou seja, na rede atômica de um material ferromagnético existem direções cristalográficas preferenciais conhecidas como direções de fácil magnetização na qual a magnetização de saturação é atingida com menor campo externo aplicado ( $H$ ). O nível de menor energia é quando o momento de cada átomo está na direção fácil. O alinhamento dos momentos em outra direção

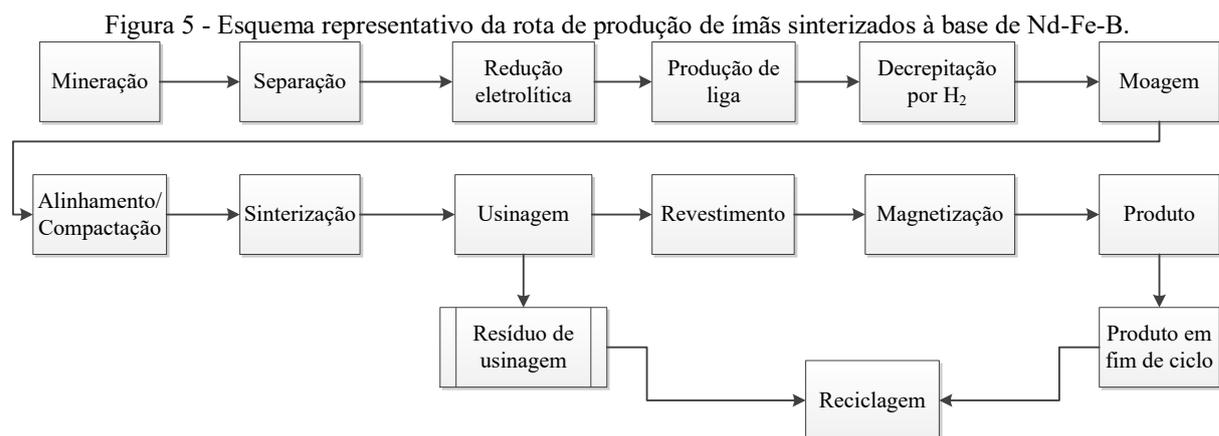
é possível, mas envolverá a aplicação de mais energia, uma vez que eles estarão saindo de sua direção mais estável (LOPES, 2009). Este fenômeno de estados de magnetização de menor energia em direções cristalográficas preferenciais é conhecido como anisotropia magnetocristalina.

### 2.2.2 Fase rica em neodímio

A fase rica em neodímio tem um papel importante no processamento de ímãs sinterizados visto que serve como auxiliar de sinterização em fase líquida no processo de metalurgia do pó. Esta fase é encontrada como uma fina camada envolvendo os grãos da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , localizada principalmente em junções triplas, e atua benéficamente aumentando a coercividade do ímã sinterizado. O mecanismo responsável é o fato de que esta fase rica paramagnética atua promovendo um desacoplamento magnético da interação de troca entre os grãos da fase  $\phi$  vizinhos. Isto significa que, se houver nucleação de domínios reversos em um grão de  $\phi$ , o que é possível pela presença de precipitados não magnéticos, eles serão impedidos por esta fase de afetar o grão vizinho (SAGAWA et al., 1984).

### 2.2.3 Rota de produção de ímãs sinterizados à base de Nd-Fe-B

A rota de fabricação de ímãs via metalurgia do pó está exemplificada na Figura 5.



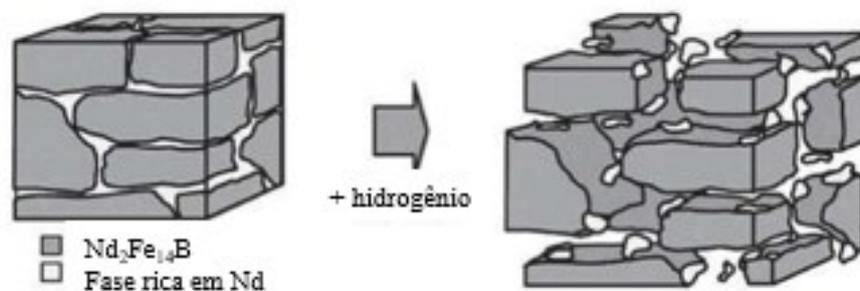
Fonte: da autora.

Esta rota inicia com a mineração e separação dos elementos terras raras na forma de óxidos. Em seguida após a redução destes óxidos é realizada a obtenção da liga ferromagnética, a qual é feita usualmente mediante técnica de lingotamento de tiras. Nesta técnica, a matéria-prima é fundida em um forno de indução e é vazada em uma roda de cobre refrigerada por um sistema de circulação de água. Por meio deste método, é possível obter taxas de resfriamento

elevadas, evitando assim a formação de ferro alfa, fase magneticamente mole que prejudica a obtenção de ímãs de elevada coercividade.

O próximo passo refere-se ao processamento da liga via decrepitação por hidrogênio (HD) cujo objetivo é fragilizar a liga diminuindo assim os tempos necessários para moagem. Neste processo, a liga absorve hidrogênio causando uma expansão do retículo cristalino tanto da fase rica em Nd quanto da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , produzindo trincas intra e intergranulares, fragilizando o material, conforme o esquema apresentado na Figura 6. A partir desta etapa, os processos devem ser realizados em atmosfera inerte devido a reatividade com oxigênio.

Figura 6 – Esquema de expansão volumétrica que ocorre durante o processo de HD.



Fonte: Adaptado (Williams, 1994).

Esse processo é seguido de moagem mecânica, a qual visa obter partículas monocristalinas, e da etapa de compactação com aplicação de campo magnético, para promover o alinhamento das partículas na direção de fácil magnetização, e obter assim uma peça anisotrópica – isto é, que possui propriedades magnéticas dependentes da direção.

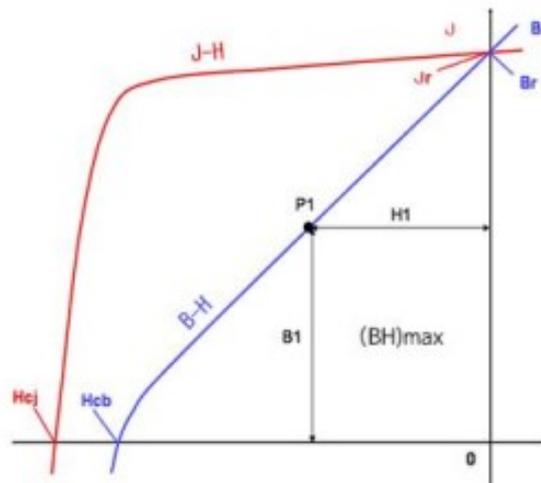
O próximo passo é a sinterização, que ocorre assistida por fase líquida, a qual penetra entre as partículas, produz um rearranjo destas e contribui para a densificação do material. A sinterização é seguida por tratamento térmico, com o objetivo de melhorar a distribuição de fase rica e que resulta no aumento dos valores das propriedades magnéticas (FARIA e LIMA, 2005).

Por fim, é realizada uma etapa de usinagem para corrigir variações de tamanho que podem ter ocorrido durante a sinterização e para obter a peça no formato desejado. As operações de usinagem em ímãs sinterizados variam desde retificações para suavização de superfície e correção de paralelismo, retificação de furos internos e externos até corte de ímãs menores partindo de blocos maiores. Devido a relevância desta etapa do processamento para este trabalho, mais detalhes serão abordados na subseção seguinte. Os resíduos gerados nesta etapa são encaminhados para processos de reciclagem.

As duas etapas finais do processo produtivo são o recobrimento para proteção contra corrosão e a magnetização, na qual o ímã é submetido à campo magnético para ativar as propriedades magnéticas. Com isso, o produto está pronto para ser aplicado e, após o fim de ciclo deste produto, o ímã pode ser encaminhado para reciclagem.

A representação das propriedades magnéticas dos materiais ferromagnéticos é frequentemente feita a partir do segundo quadrante das curvas de histerese, Figura 7. Estas curvas podem ser obtidas por meio da correlação entre a indução magnética (B) para diversos valores de campo aplicado (H).

Figura 7 - Esquema representativo do segundo quadrante da curva de histerese genérica.



Fonte: Adaptado de (ARNOLD MAGNETIC, 2015)

A medida que o campo magnético externo (H) é aplicado no material, (demonstrado pelo eixo das coordenadas da curva de histerese), os domínios magnéticos vão se alinhando, até um momento que todos estejam direcionados em um mesmo sentido, o que chamamos de magnetização de saturação. Ao diminuir gradativamente a aplicação de campo externo no material até o momento que este seja nulo, percebe-se que este retém ainda assim certa quantidade de densidade de fluxo magnético (B). Ou seja, mesmo quando o campo magnético externo aplicado ao material é nulo, este apresenta capacidade de manter fluxo magnético (B) em seu interior. O nome dado a essa propriedade é remanência (Br).

A fim de transformar a propriedade de fluxo magnético (B) no material até o valor nulo, ou seja, até o momento em que a soma vetorial dos domínios seja zero, deve-se aplicar um campo magnético externo no sentido oposto até que a amostra fique desmagnetizada no ponto  $H_{cj}$ ; denominado coercividade intrínseca do material e representa resistência à desmagnetização dos materiais magnéticos duros (FARIA e LIMA, 2005).

O maior quadrilátero inscrito graficamente na curva  $B \times H$  corresponde ao produto-energia máximo  $(BH)_{\text{máx}}$ , propriedade que sugere a quantidade de energia que pode ser armazenada dentro de um volume. Sendo assim, altos valores desta propriedade possibilitam a produção de pequenos ímãs com elevado desempenho magnético (ÖCHSNER, 2017).

### 2.2.3.1 Usinagem

Usinagem é definida como uma operação que confere formas, acabamentos e dimensões apropriadas à peça. Essas operações produzem resíduos, chamados popularmente de cavacos, os quais são definidos pelo Centro de Informações Metal-Mecânica (CIMM) como todo material que é removido de peças com o auxílio de uma ferramenta (CIMM, 2018).

Apesar do elevado interesse na produção de ímãs com formato próximo ao desejado, do inglês *near-net-shape*, a qual visa otimizar o uso de materiais com alto valor agregado, existem casos em que as operações de usinagem são obrigatórias. Alguns exemplos são quando a aplicação do ímã exige recursos como formas especiais, furos cegos, cones e roscas ou para conferir tolerâncias dimensionais necessárias ao produto final, especialmente quando as tolerâncias são estreitas (Duramagnetics INC, 2019). Além disso, operações de usinagem podem ser utilizadas com o objetivo de conferir características funcionais à superfície dos ímãs. Como ímãs à base de Nd-Fe-B podem ser recobertos com o objetivo de proteção contra corrosão, operações de usinagem podem ser aplicadas para preparar a superfície para a aplicação de revestimentos.

Devido as suas propriedades mecânicas, como baixa resistência à flexão e tenacidade à fratura, os ímãs de Nd-Fe-B pertencem à classe de materiais de difícil usinabilidade (LI et al., 2015a). Isto significa que existem alguns desafios e particularidades na usinagem destes materiais. Além do caráter duro e frágil da liga em questão, outra particularidade específica deste material é a piroforicidade, ou seja, a tendência de reagir com o ambiente quando em formato de partículas finas. Isto significa que o material atinge a temperatura de autoignição a temperatura ambiente, portanto, o uso de fluidos de lubrificação-refrigerantes é obrigatório na usinagem de ímãs à base de Nd-Fe-B.

A quantidade do pedido, o formato, o tamanho e a complexidade da peça contribuem para a decisão sobre qual método de fabricação é preferível. Rebolos diamantados são utilizados com frequência para corrigir dimensões quando o formato do ímã é propício, como arcos e *bread loafs*. Para fabricação de peças com formato complexo, técnicas de eletroerosão a fio são empregadas (Arnold Magnetic Technologies, 2019). Ímãs cilíndricos podem ser perfurados a

partir de blocos mediante uso de ferramentas diamantadas, como serra copo, por exemplo. Estes cilindros podem ser fatiados mediante o uso de técnicas de corte com fio diamantado para produção de ímãs de seção circular e com espessura fina.

Na eletroerosão a fio, o processo de usinagem ocorre por meio de descargas elétricas e os mecanismos de remoção de material de Nd-Fe-B são fusão e evaporação, craqueamento térmico e fragmentação de grãos inteiros (LI; NIU; ZHANG, 2007). Para fio diamantado e retificação a remoção de material ocorre por meio do desgaste entre dois corpos, ou seja, envolve a interação direta dos grãos abrasivos de diamante e a superfície do material para remoção de material (KLOCKE,2008).

A porcentagem de geração de resíduo na etapa de usinagem depende do formato do final do ímã e da técnica de usinagem escolhida. Esta perda é menor para ímãs compactados com formato próximo do formato final da peça e maior para blocos de ímãs que são cortados no formato de interesse. No último caso, a porcentagem de perda depende da razão superfície-massa do ímã e é maior para ímãs menores. Asabe e colaboradores reportaram a geração de mais de 40 % de resíduo na produção de ímãs no Japão em 1983 (ASABE et al., 2001). Atualmente, os teores de perda são menores devido a ajustes no processamento, porém ainda variam de 5 a 30 % do total produzido. A porcentagem de perda de material depende do formato do ímã e é maior para formatos com maior complexidade, como anéis ou segmentos de arco.

Os resíduos de usinagem de ímãs são compostos por partículas e fluido de corte e, portanto, estão no formato de resíduos úmidos (*sludge*). Em termos de composição química, o cavaco gerado tem composição diferente e menos homogênea do que o ímã original sendo o contato com atmosfera ambiente e o fluido lubrificante as maiores fontes de contaminação. A utilização de fluidos lubrificantes geralmente resulta em contaminação com carbono e a falta de controle de atmosfera resulta em contaminação com oxigênio.

Processos de usinagem envolvem geração de calor e apesar do uso do fluido lubrificante, a temperatura no local de contato entre a peça e a ferramenta de usinagem pode ser elevada.

#### **2.2.3.1.1 Contaminações**

O oxigênio é a substância mais reativa no ambiente de processamento de ímãs e, portanto, é muito facilmente introduzida na liga durante as etapas do processo produtivo (KIM, 1988). Além disso, uma vez que este elemento, quando na forma de óxidos, é prejudicial para as propriedades magnéticas de ímãs sinterizados à base de Nd-Fe-B, sua presença deve ser

controlada. Para isso, um dos testes de controle de qualidade aplicado após cada etapa do processo produtivo de ímãs é a verificação de teores de oxigênio.

A contaminação com oxigênio em ímãs pode resultar na geração diversos óxidos. Edgey et. al. (1997) estudaram a oxidação em amostras maciças de Nd-Fe-B em atmosfera de oxigênio puro, acima de 500 °C, e ao ar para temperaturas entre 350 °C e 600 °C. Em atmosfera de oxigênio puro, ocorrem três reações exotérmicas, correspondendo à oxidação das regiões intergranulares ricas em Nd, da fase matriz  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , e do ferro alfa que se forma durante a oxidação da fase  $\phi$ . Ao invés da oxidação proceder ao longo dos contornos de grão, a fase matriz se dissocia para formar uma camada superficial cinza, aderente, e que cresce transgranulamente. Isto é devido, provavelmente, a uma reação que ocorre nas regiões ricas em Nd, a qual evita difusão rápida de oxigênio ao longo dos contornos de grão.

A principal reação que ocorre é a dissociação da matriz  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  em nanocristais de Fe- $\alpha$ , os quais contêm pequenos precipitados de óxidos de neodímio. Os produtos finais de oxidação da fase matriz mostraram ser  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , NdO e  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . A fase rica em neodímio se oxida para formar  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  e não há mudança observável na composição da fase  $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ . No entanto, os produtos de óxido mostraram variar dependendo da temperatura. A Figura 8 mostra a diferença nos produtos de óxido que são formados dependendo da temperatura à qual o material foi oxidado (EDGLEY et al., 1997).

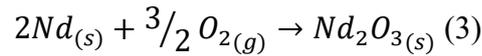
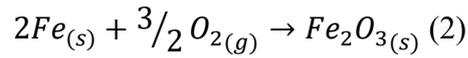
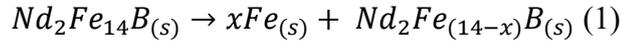
Figura 8 - Esquema da oxidação de ímãs de Nd-Fe-B em função da temperatura.

T < 500°C			T > 500°C		
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	→ $\alpha\text{-Fe}$ Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	→ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	→ $\alpha\text{-Fe}$ Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	→ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> FeNdO <sub>3</sub>
Nd-rich (NdO <sub>x</sub> )	→ c-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	→ c-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd-rich (NdO <sub>x</sub> )	→ NdO <sub>x</sub>	→ c-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$	→ $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$	→ $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$	$\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$	→ $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$	→ ?

Fonte: Adaptado de (MÜLLER, 2013).

Firdaus et. al. avaliaram a evolução microestrutural e o mecanismo de oxidação em ímãs à base de (Nd,Pr)-Fe-B maciços e em pó (150  $\mu\text{m}$ ) em temperaturas entre 427 a 1227 °C. O mecanismo de oxidação proposto pelos autores está apresentado na Figura 9 e pode ser descrito nas equações a seguir. Em temperaturas entre 500 e 700 °C, na frente de oxidação, ocorrem três reações, expressas nas equações 1, 2 e 3. A reação 1 mostra que a fase  $\phi$  sofre dissociação parcial resultando em ferro livre o qual posteriormente oxida, equação 2, formando  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Edgley et. al. mostraram que essa dissociação da fase  $\phi$  ocorre quando exposta ao

oxigênio, porém, Fridaus et. al. mostraram que a dissociação da fase  $\varphi$  ocorre tanto no ar quanto na atmosfera de argônio/hélio, o que indica que este fenômeno está associado à dissociação térmica devido ao aumento da temperatura sob pressão parcial de oxigênio muito baixa (FIRDAUS et al., 2018). A fase rica em neodímio é oxidada formando  $Nd_2O_3$ , equação 3.



Em temperaturas entre de 727 e 1227 °C há diversos processos microscópicos que ocorrem na superfície como por exemplo difusão, reação, reconstrução e ordenamento de estruturas. A fase  $\varphi$  sofre completa dissociação em ferro, neodímio e boro. Além das reações descritas nas equações 1, 2 e 3 há formação de  $NdBO_3$  e  $NdFeO_3$ , além de  $Fe_3O_4$  e  $FeO$ , conforme apresentado nas reações descritas nas equações 4, 5, 6 e 7, respectivamente (FIRDAUS et al., 2018).

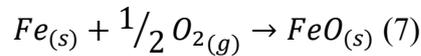
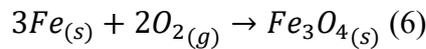
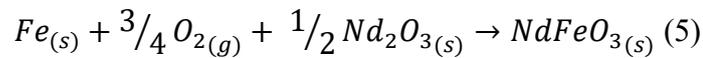
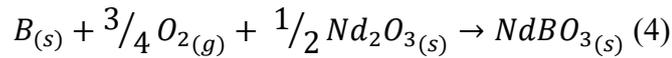
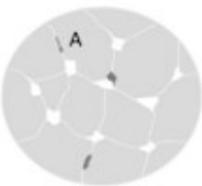
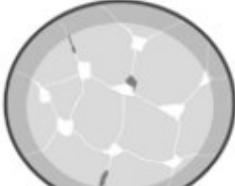
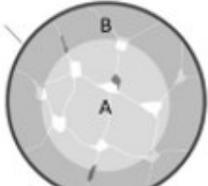
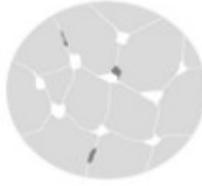
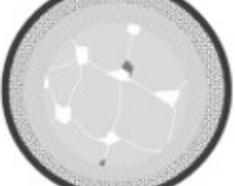
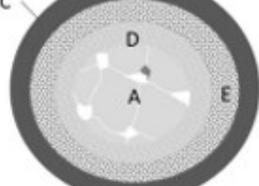
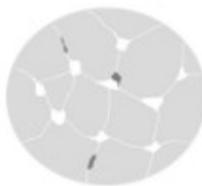
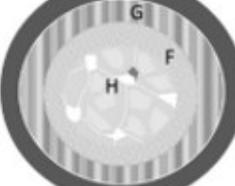
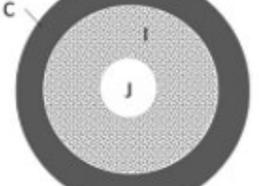


Figura 9 – Esquema de oxidação de ímãs à base de Nd-Fe-B.

Temperatura	Substância original	Oxidação em tempo intermediário	Oxidação em tempo estendido	
I 427–727 °C				
II 727-1027 °C				
III 1027-1227 °C				
A: Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B, Nd, Fe	B: Nd <sub>2</sub> Fe <sub>(14-x)</sub> B, α-Fe, Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	D: α-Fe, Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NdBO <sub>3</sub>	E: FeO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NdFeO <sub>3</sub>
F: α-Fe, NdBO <sub>3</sub>	G: FeO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NdFeO <sub>3</sub>	H: Fe <sub>2</sub> B, α-Fe, Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	I: NdFeO <sub>3</sub>	J: NdBO <sub>3</sub>

Fonte: Adaptado de (FIRDAUS et al., 2018).

Em resumo, o mecanismo de oxidação proposto pelos autores está apresentado na Figura 9. Percebe-se que em entre 427 e 1027 °C, mesmo com o tempo estendido de oxidação, ainda há regiões com a microestrutura preservada. Ou seja, no centro das amostras, a microestrutura não sofreu alterações.

Quando as ligas de Nd-Fe-B estão na forma de pó, a oxidação é observada a uma taxa acelerada em comparação com materiais maciços. Ou seja, existe uma relação entre o tamanho de partícula e a determinação dos parâmetros cinéticos de dissociação da fase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (OLIVEIRA, 2004). Este aumento da oxidação é devido à maior área de superfície do pó exposta, permitindo que ocorra reação com o oxigênio na atmosfera (SKULJ; EVANS; HARRIS, 2008). Presume-se que, além do aumento da taxa, o modo de oxidação e os produtos de oxidação serão similares àqueles para amostras maciças (FARR, 2013).

Tokuhara e Hirosawa (1991) investigaram o mecanismo de corrosão de ímãs de Nd-Fe-B em ambientes de alta umidade. Estes autores notaram uma mistura de Nd(OH)<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B

e  $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ , na camada de pó formada pelo ímã que foi testado com revestimento. Eles atribuíram o mecanismo de corrosão do ímã revestido à oxidação seletiva nos contornos de grão da fase rica em Nd, para a forma de  $\text{Nd}(\text{OH})_3$ , conforme equação 8. A dissolução seletiva nos contornos de grão fez com que os grãos de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e  $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$  se desprendessem sem sofrer oxidação significativa (MCCAIN, 2011). McCain apresentou um esquema, Figura 10, do fenômeno de desprendimento dos grãos da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  quando a corrosão ocorre em ambiente úmido (MCCAIN, 2011).

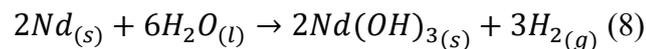
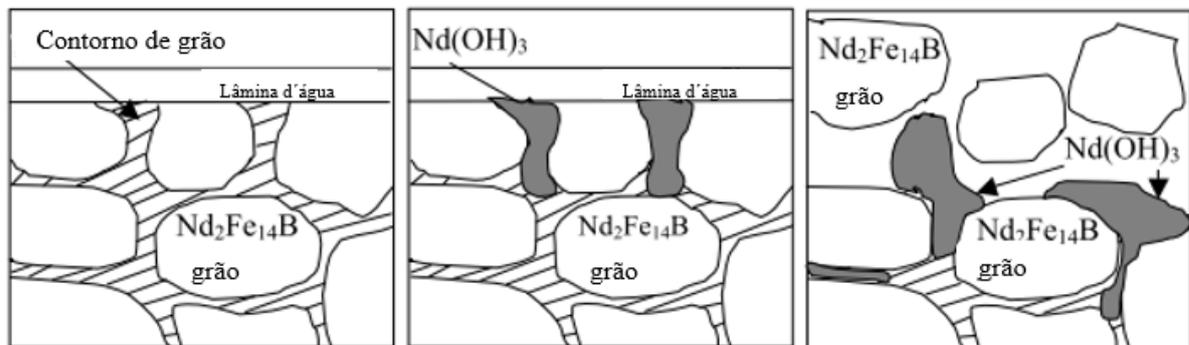


Figura 10 - Fenômeno de desprendimento dos grãos da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  quando a corrosão ocorre em ambiente úmido.



Fonte: Adaptado de (MCCAIN, 2011).

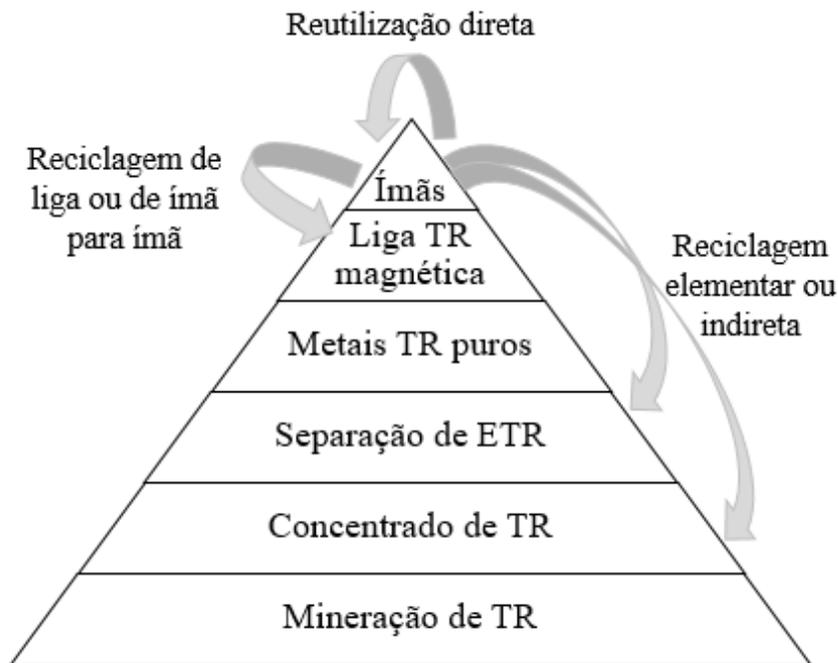
### 2.3 ROTAS DE RECICLAGEM PARA ÍMÃS À BASE DE Nd-Fe-B

Devido ao alto teor de terras raras, ímãs são ótimas opções de fontes secundárias de terras raras e, portanto, são produtos estratégicos para processos de reciclagem. Ímãs à base de Nd-Fe-B são constituídos de aproximadamente 30 a 40% em peso de metais de terras raras e 60 a 70% de outros elementos, como ferro, boro e alguns elementos de liga os quais variam de acordo com o fabricante. Esta composição química pode ser ajustada dependendo da temperatura e do ambiente de aplicação do ímã além da disponibilidade dos constituintes (ÖNAL et al., 2017).

Os processos de reciclagem estão categorizados de acordo com a origem do material a ser reciclado e de acordo com o produto da reciclagem. De acordo com a origem do material a ser reciclado, existem duas grandes categorias: reciclagem pré consumidor e pós consumidor. A reciclagem pós consumidor consiste em reciclar ímãs em seu final de ciclo de vida, ou seja, após o uso dos consumidores. Já a reciclagem pré consumo envolve a reciclagem materiais antes de serem utilizados pelo consumidor, ou seja, resíduos e materiais rejeitados durante o processamento.

De acordo com o produto da reciclagem as três opções mais comuns aplicadas para ímãs de Nd-Fe-B são: reutilização direta, reciclagem de liga ou de ímã para ímã, e reciclagem indireta, conforme exemplificado na Figura 11. Nesta figura podemos ver as etapas de produção de ímãs à base de TR a partir da mineração e as possíveis rotas de reciclagem, de acordo com os materiais de entrada e saída do processo, que estão indicadas pelas setas (DIEHL et al., 2018). O formato de pirâmide está relacionado com o valor agregado do produto de cada etapa o que, por sua vez, está intimamente relacionado com a quantidade de etapas a qual o produto foi submetido. Dito isto, as estratégias de reciclagem de ímãs que envolvem produtos do topo da pirâmide possuem elevada importância econômica. Além disso, os produtos das estratégias de reciclagem também possuem relevância econômica e ambiental uma vez que, quanto maior e mais longa a rota de reaproveitamento desde o ímã descartado até a produção de um ímã reciclado, maior serão os custos e, provavelmente, os impactos ambientais.

Figura 11 - Esquema de obtenção de ímãs à base de TR evidenciando as possíveis rotas de reciclagem.



Fonte: Adaptado de (DIEHL et al., 2018).

A reutilização direta consiste em utilizar o ímã, após o fim do ciclo de vida, em outra aplicação após submetê-lo a remagnetização. Essa é a opção com menor impacto ambiental, porém, as diversas aplicações de ímãs exigem especificações restritas quanto a formato, dimensão, composição química e propriedades magnéticas fazendo com que essa opção não seja, em sua maioria, economicamente viável.

A reciclagem indireta consiste em recuperar os ETRs na forma metálica ou na forma de óxidos e é realizada, geralmente, por processos hidrometalúrgicos, os quais são complexos, com alto consumo de energia e de produtos químicos, além de possuir uma elevada pegada ambiental (WALACHOWICZ et al., 2014). Atualmente, a reciclagem indireta de sucata de ímãs já é praticada na China e é economicamente viável (ERECON, 2015), como por exemplo, a empresa japonesa Hitachi, que recicla 95% da sucata proveniente de seu processo de fabricação (Hitachi, 2014).

A reciclagem de liga ímã para ímã consiste em obtenção da liga para produção de ímã permanente por meio da utilização de resíduos provenientes de um ímã ou de etapas do processamento. Essa opção de reciclagem é uma alternativa atrativa em termos de energia, de sustentabilidade e custo de matérias-primas uma vez que é possível manter as ligas magnéticas e usá-las diretamente para um novo circuito de produção de ímãs (DIEHL et al., 2018).

### **2.3.1 Reciclagem de liga ou de Ímã para Ímã**

Algumas das categorias de resíduos suscetíveis a reciclagem de liga ou de ímã para ímã são resíduos de moagem, resíduos de usinagem, sucatas oriundas de lascamento ou fratura do componente final e componentes rejeitados pelo controle de qualidade. A principal vantagem desse tipo de reciclagem é a composição química conhecida e com teores de ETRs mais próxima da relação desejada na produção de novos ímãs do que os minérios, permitindo que o processo seja mais eficiente, curto e benéfico de uma perspectiva ambiental e econômica. Além disso, as fontes de contaminação são previsíveis e o material está prontamente disponível para reprocessamento interno. Um dos desafios está associados à variação composicional dos ímãs devido a existência de ímãs de diferentes classes, ou seja, ímãs com diferentes elementos terras raras e diferentes teores de elementos de liga (DEGRI, 2014).

Além da influência do oxigênio, o carbono também é considerado uma impureza em ímãs à base de Nd-Fe-B uma vez que influencia consideravelmente as propriedades magnéticas destes ímãs. Portanto, para o reprocessamento de material reciclado na cadeia produtiva de ímãs é necessário controlar o teor destes contaminantes.

No caso da contaminação com o carbono, o maior efeito refere-se ao decréscimo dos valores da coercividade nos ímãs. Altos teores de carbono, acima de 1500 ppm, ocasionam a formação de carboneto de neodímio e, portanto, a redução da fração volumétrica de fase rica nas junções triplas (MINOWA; SHIMAO; HONSHIMA, 1991). Devido a essa redução, os valores de coercividade são afetados negativamente (SASAKI et al., 2015). Os carbonetos

formados podem subtrair o neodímio da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  se não houver fase rica suficiente ou elementos em que os carbonetos sejam mais estáveis, isto resultará em decomposição da fase  $\phi$  afetando as propriedades magnéticas (LOPES et al., 2012).

Kim (1998) avaliou o efeito do oxigênio nas propriedades magnéticas de ímãs à base de Nd-Fe-B e verificou que as propriedades magnéticas descessem gradualmente com o aumento no teor de oxigênio (KIM, 1988). A degradação ocorre devido a deterioração da fase rica (OLIVEIRA, 2004). Já que esta é a fase mais suscetível a oxidação, pós que contém altos teores de oxigênio possuem quantidades reduzidas de fase rica e, portanto, apresentam baixa densidade e isolamento insuficiente dos grãos da fase magneticamente dura, resultando em crescimento anormal de grãos (NAMKUNG; KIM; JANG, 2011).

### **2.3.1.1 Reciclagem de resíduos pré consumidor – resíduos maciços**

A reciclagem de resíduos sólidos provenientes do processo produtivo, ou seja, sucatas oriundas de lascamento ou fratura do componente final e componentes rejeitados pelo controle de qualidade, já está sendo aplicada.

Zaktonik et. al. (2009) produziram ímãs de Nd-Fe-B sinterizados reciclados em rota convencional de fabricação usando pós anisotrópicos obtidos via processo de HD em ímãs sinterizados. Este estudo concluiu que a adição de 1% atômico de hidreto neodímio foi suficiente para manter a densidade e o produto energia máximo  $(\text{BH})_{\text{máx}}$  dos ímãs iniciais (ZAKOTNIK; HARRIS; WILLIAMS, 2009).

Gutfleisch et. al. (2013) relataram a reciclagem de sucata de ímãs sinterizados à base de Nd-Fe-B para a produção de ímãs compósitos de Nd-Fe-B mediante processos de decrepitação por hidrogênio e de hidrogenação – desproporção - dessorção – recombinação (HDDR). Os ímãs compósitos produzidos com material reciclado otimizado apresentaram propriedades magnéticas comparáveis com ímãs compósitos produzidos a partir de matéria-prima virgem, ou seja, não reciclada (GUTFLEISCH et al., 2013).

Li et. al. (2015b) reportaram produção em massa (500 kg/batelada) de ímãs de Nd-Fe-B reciclados por meio da técnica de modificação de contornos de grão. Os ímãs reciclados apresentaram propriedades magnéticas e estabilidade térmica comparáveis aos ímãs que originaram os resíduos (LI et al., 2015b).

### 2.3.1.2 Reciclagem de resíduos pré consumidor – resíduos particulados

A pesquisa e desenvolvimento da reciclagem dos resíduos gerados em operações de usinagem de ímãs sinterizados à base de Nd-Fe-B apresenta poucos progressos. Estes resíduos são severamente oxidados e contaminados com fluido lubrificante e resíduos sólidos das ferramentas de usinagem, por isso perderam a maior parte de suas propriedades magnéticas e não podem mais ser utilizados diretamente como matéria-prima nos ímãs sinterizados Nd-Fe-B (YUE et al., 2018).

A estratégia de reciclagem de liga ou de ímã para ímã é uma alternativa interessante para o reaproveitamento de resíduos de usinagem em comparação com a estratégia de reciclagem indireta visto que possui menos estágios resultando em possível redução custos de fabricação e menor impacto ambiental.

A reciclagem de resíduos pré consumidor está se tornando uma atividade economicamente viável e com crescente demanda (SCHULZE; BUCHERT, 2016). Hoje em dia, a maioria das soluções de reciclagem tem sido restrita à escala laboratorial (produções menores do que 200 g) e em condições ideais que não reproduzem as incertezas inerentes à reciclagem de sucata magnética. Além disso, todos os processos publicados resultam em produtos que possuem propriedades magnéticas reduzidas quando comparados ao material de partida particularmente, no que diz respeito à coercividade. Uma vez que o objetivo final da reciclagem é criar sistemas de "circuito fechado" onde a entrada de material virgem no processo de reciclagem é mínima, a perda de potencial magnético representa um problema sério (ZAKOTNIK; TUDOR, 2015).

Os resíduos magnéticos na forma de pó (ou resíduo úmido, pó mais fluido de corte) são formados em operações de usinagem, como corte e lixamento, e contém altos teores de carbono, maior que 1,5 % em massa, e oxigênio maior do que 5 % em massa (ASABE et al., 2001). O carbono pode afetar a coercividade e a microestrutura de grãos finos dos ímãs sinterizados de Nd-Fe-B e a contaminação é proveniente do fluido lubrificante e do material de corte, constituído de diamante e material aglutinante (FIRDAUS et al., 2016).

Yue et. al. (2008), relataram o uso de enxágue com acetona para remoção da contaminação orgânica seguido de um processo de destilação em evaporador rotativo (YUE et al., 2018). Segundo Asabe et. al. (2001), é possível reduzir ou eliminar a contaminação de carbono mediante o uso de fonte de oxigênio a altas temperaturas e é possível eliminar o oxigênio por meio da utilização de cálcio como agente redutor devido a maior afinidade com o

oxigênio (ASABE et al., 2001). Esta abordagem resulta em oxidação completa da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

Machida et. al. (2003) relataram a utilização de resíduos de usinagem de ímãs sinterizados de Nd-Fe-B para produção de matéria-prima para ímãs compósitos isotrópicos via processo de redução calciotérmica e *melt-spun* (MACHIDA et al., 2003).

Yue et. al. (2008) relataram a produção de ímãs sinterizados a partir de reciclagem de resíduos (*sludge*) de Nd-Fe-B utilizando o processo de redução-difusão. Neste trabalho, o cavaco de usinagem foi submetido a uma etapa de preparação antes de ser submetido ao RD com o objetivo de remover impurezas. Para remoção de orgânicos, foi realizada etapa de limpeza mediante o uso de acetona em ultrassom e destilação utilizando um evaporador rotativo. As impurezas não ferromagnéticas foram removidas por meio do uso de um dispositivo magnético e após etapa de secagem, o resíduo contém as fases  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Para o processo de RD, Yue et. al. (2018) utilizaram complementação de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  além dos resíduos para garantir proporção molar de ferro para terra rara igual 6,4 a 6,8, de ferro para boro igual a 14 e de cálcio para oxigênio igual a 1,5. O processo de redução calciotérmica foi realizado durante 3h, em atmosfera de argônio e com temperatura entre 1050 – 1150 °C. A etapa de lavagem de subprodutos não foi descrita com detalhes (YUE et al., 2018).

## 2.4 REDUÇÃO METALOTÉRMICA

Conforme dito anteriormente, os resíduos de usinagem são oxidados devido ao aumento da temperatura no local de contato entre ferramenta de corte e peça e também devido ao contato com a atmosfera ambiente e com fluido de corte. Como a presença de oxigênio é prejudicial as propriedades magnéticas dos ímãs à base de Nd-Fe-B, é necessário realizar um processamento no resíduo antes de reinseri-lo na cadeia produtiva. Uma alternativa consiste na fusão destes resíduos para fabricação de ligas à base de Nd-Fe-B, porém, este processo não é viável devido à alta estabilidade dos óxidos formados o que exige o uso de altas temperaturas para fusão completa dos óxidos. Portanto, faz-se necessária a redução dos óxidos presentes e a difusão dos elementos para formação da estequiometria desejada por meio de um processo mais adequado. O processo de redução metalotérmica é uma técnica que pode ser aplicada para este objetivo.

Redução metalotérmica é uma das técnicas aplicada para produzir ligas à base de terras raras-metais de transição. Este processo consiste em utilizar um metal com maior afinidade com o oxigênio para reduzir óxidos. Na produção da liga ternária Nd-Fe-B, os elementos terras raras

são utilizados na forma de óxidos, a qual é a forma mais comum e de mais baixo custo para esses elementos, o que torna este processo atrativo em termos econômicos.

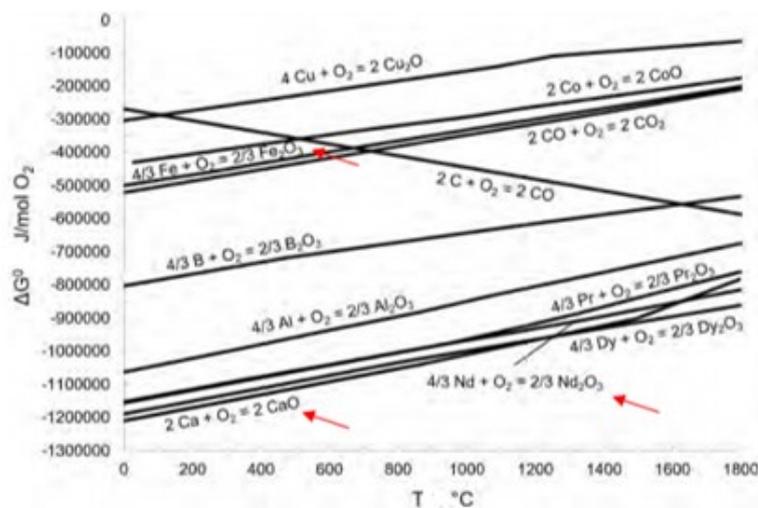
Redução metalotérmica de terras raras foi empregada com sucesso para produção de ligas à base de Sm-Co mas apresenta algumas dificuldades para a produção da liga ternária Nd-Fe-B. Essas dificuldades estão relacionadas com a etapa de remoção dos subprodutos da reação a qual pode resultar em oxidação do neodímio provocando desvio composicional.

Dentro do processo de redução metalotérmica, o mais utilizado na produção da liga ternária Nd-Fe-B é a redução calciotérmica, a qual consiste na redução dos óxidos de terras raras (TR) juntamente com os metais de transição (MT), ambos na forma de pó, utilizando o cálcio (Ca) como agente redutor.

#### 2.4.1 Agente redutor

O processo de redução está baseado na redução de óxidos de TR e MT por um elemento químico que não venha a ser incorporado na liga, mas que tenha uma energia livre de formação de óxido mais baixa do que a do elemento a ser reduzido. Segundo o diagrama de Elingham, Figura 12, observa-se que o cálcio se enquadra nessa condição. Outras características que devem ser levadas em consideração na escolha do agente redutor são o custo, o manuseio simples, a elevada pureza e a facilidade de separação do produto de reação de redução da liga.

Figura 12 - Diagrama de Elingham.

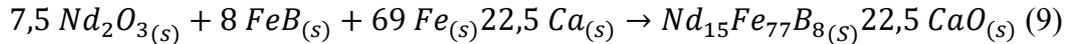


Fonte: Adaptado de (KRUSE et al., 2017).

#### 2.4.2 Redução Calciotérmica

Redução calciotérmica ou redução-difusão (RD) é um processo de formação da liga in situ na qual, além da etapa de redução (R) dos óxidos há uma etapa de difusão (D) para a

formação da liga. Esse processo passou a ser utilizado em escala piloto para produção da liga de Nd-Fe-B em 1974 (Herget, C., Domazer, H. G., 1975). Para produção de  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  via redução calciotérmica, ocorre a seguinte reação 8:

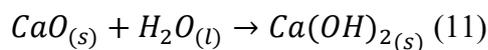
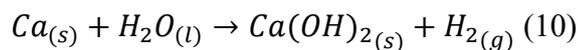


A reação foi projetada para ocorrer no estado sólido e resultar num pó o mais fino possível, para sua aplicação direta na fabricação dos ímãs. Para que isto ocorra, é necessário que os pós iniciais tenham um tamanho de partícula o mais fino possível, e que a mistura destes com o agente redutor seja bastante homogênea (RISTOW JUNIOR, 1991).

Além da fase  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ , a reação de redução calciotérmica resulta em formação de um subproduto: o óxido de cálcio. Portanto, faz-se necessária uma etapa de remoção deste a qual é uma etapa crítica, uma vez que o neodímio apresenta elevada susceptibilidade a oxidação.

Esse passo no processamento é a chave para obter-se a liga via RD, sem provocar corrosão da fase rica e, conseqüentemente, desvio de composição. A literatura não comenta com clareza como é realizada essa lavagem, mas é unânime quanto ao cuidado que deve ser tomado.

O processo de lavagem consiste em utilizar água para que o óxido de cálcio seja eliminado na forma de  $Ca(OH)_2$ , as reações que ocorrem estão descritas nas equações 10 e 11. Posteriormente, uma etapa de lixívia ácida é utilizada para remoção de óxidos da superfície das partículas (RISTOW JUNIOR, 1991). Essa lixívia deve ser feita com um ácido de pH não muito baixo e com tempo o menor possível para evitar desvio de composição (GUILHERME, E.G., PASCHOAL, J. O. A., 1990).



As etapas do processo de redução calciotérmica consistem na seleção e mistura dos componentes, nas quais os pós são misturados juntamente com o cálcio e colocados em um cadinho de aço. O cadinho é então transferido para um forno, sob atmosfera controlada. A mistura é levada diretamente à temperatura de reação e após o resfriamento, a massa reduzida tem a forma esponjosa, devido aos contatos (*'necks'*) criados durante a reação de fusão do cálcio. Os valores de tempo e temperatura de tratamento variam entre 3 e 6 horas e 1000 e 1200 °C, respectivamente (RISTOW JUNIOR, 1991). O próximo passo consiste em desintegração da massa reduzida, realizado primeiramente de forma manual com o uso de almofariz e pistilo e, posteriormente com adição de água destilada. A desintegração ocorre devido à reação do

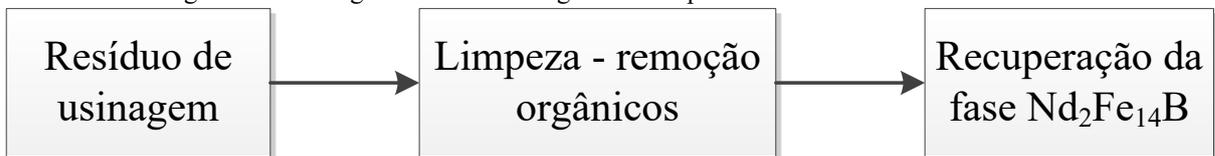
cálcio metálico residual presente na massa com a umidade e a hidratação do CaO. Após esse passo, a massa desintegrada é transferida para um recipiente onde é removido o CaO hidratado. O remanescente é retirado num passo seguinte de lixiviação em ácido acético diluído, o qual também promove a remoção de óxidos da superfície das partículas. O pó resultante é enxaguado com água e álcool e seco sob vácuo.

Saguchi et. al. (2002) reportam que a etapa de lavagem é realizada com água ou soluções aquosas e, mediante controle do pH da solução é possível garantir que a concentração de oxigênio e cálcio sejam, respectivamente, menor do que 0,4% em massa e menor do que 0,7% em massa além de minimizar a remoção de ETRs (SAGUCHI et al., 2002).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo contém a descrição dos procedimentos de preparação e de análise dos materiais utilizados e das amostras produzidas. As principais etapas do trabalho estão indicadas no fluxograma da Figura 13 e serão descritas com mais detalhes nas seções seguintes.. A primeira etapa consiste na coleta do resíduo de usinagem (cavaco) após operações de corte com fio diamantado. Em seguida é realizada uma limpeza para remoção da contaminação orgânica proveniente do fluido de corte. A metodologia é finalizada com a aplicação do processo de redução calcio-térmica para recuperação da fase  $\varphi$  ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ).

Figura 13 - Fluxograma da metodologia adotada para desenvolvimento do trabalho.



Fonte: da autora.

Esta seção está dividida em duas partes: (i) a caracterização do resíduo de usinagem – a qual abrange tanto a coleta quanto a limpeza para remoção de contaminação orgânica do resíduo de usinagem - e (ii) a recuperação da fase  $\varphi$  a partir destes resíduos de usinagem de ímãs. Este capítulo abordará inicialmente os procedimentos utilizados para produção das amostras e posteriormente as técnicas de caracterizações realizadas.

#### 3.1 RESÍDUO DE USINAGEM

O resíduo de usinagem utilizado neste projeto foi coletado a partir de operações de corte com fio diamantado - o qual será descrito a seguir - realizados em blocos de ímãs à base de Nd-Fe-B da classe N42. Nesta classificação, a letra N refere-se a ímãs à base de neodímio-ferro-boro, o número que segue representa o produto energia máximo ( $\text{BH}_{(\text{máx})}$ ) em Mega-Gauss Oesterds (MGO) – unidade de campo magnético aplicado (H) no sistema centímetro-grama-segundo (cgs). A Tabela 1 demonstra os valores mínimos e máximos para essa classe de ímã. Uma das aplicações dessa classe de ímãs é em turbinas eólicas.

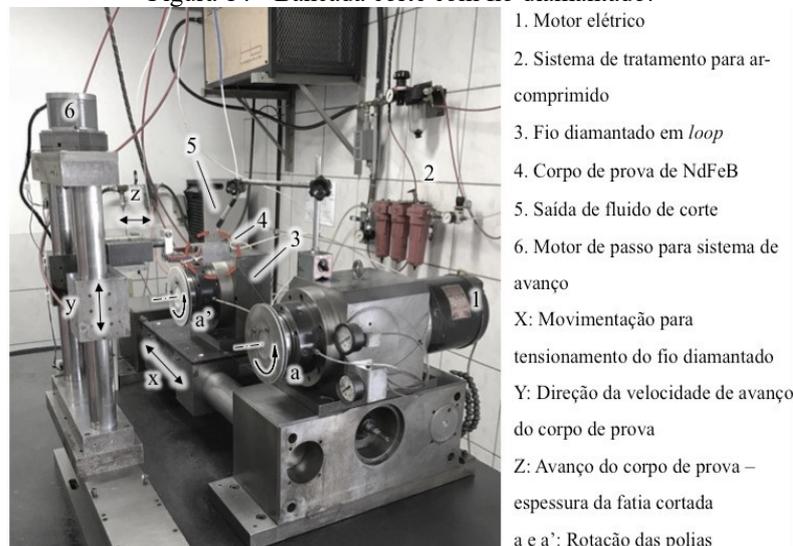
Tabela 1 - Propriedades magnéticas de um ímã da classe N42.

	Br (T)	H <sub>cj</sub> (kA/m)	H <sub>cb</sub> (kA/m)	BH <sub>(max)</sub> (MGOe)	BH <sub>(max)</sub> (kJm <sup>3</sup> )	Máxima temperatura de trabalho (°C)
N42	1,28 – 1,32	≥955	≥915	40 - 43	318 - 342	80

Fonte: Adaptado de First4Magnets.

As operações de corte foram realizadas no Laboratório de Mecânica de Precisão – LMP/UFSC, e a máquina-ferramenta utilizada foi uma bancada de corte com fio diamantado, conforme mostrado na Figura 14. Esta bancada, diferentemente do que é realizado na indústria, permite a utilização de um fio diamantado contínuo, o qual teve suas pontas unidas por meio de um processo de soldagem de topo por resistência (SOUZA, R. D., 2019). Uma das vantagens dessa configuração é a maior facilidade de variação de fios em comparação com as máquinas convencionais, as quais utilizam cortes com múltiplos fios mediante o movimento recíproco de carretéis com fios de comprimento na ordem de quilômetros. Isto permite maior flexibilidade na realização de estudos de validação de diferentes fios diamantados e torna a máquina adequada para estudos de validações de fornecedores e de lotes.

Figura 14 - Bancada corte com fio diamantado.

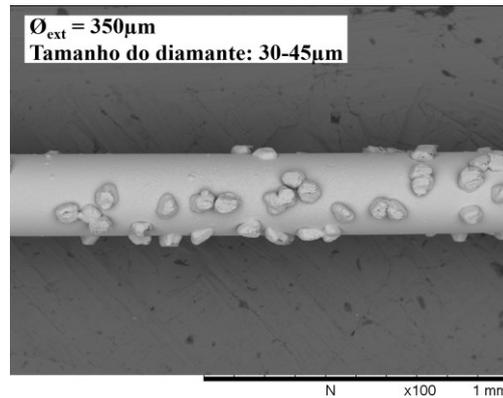


1. Motor elétrico
  2. Sistema de tratamento para ar comprimido
  3. Fio diamantado em loop
  4. Corpo de prova de NdFeB
  5. Saída de fluido de corte
  6. Motor de passo para sistema de avanço
- X: Movimentação para tensionamento do fio diamantado  
 Y: Direção da velocidade de avanço do corpo de prova  
 Z: Avanço do corpo de prova – espessura da fatia cortada  
 a e a': Rotação das polias

Fonte: (COSTA, 2019).

A ferramenta de corte utilizada consiste em um fio diamantado eletrodepositado com diâmetro externo nominal de 350  $\mu\text{m}$  e com comprimento de 1 metro, Figura 15. Os grãos abrasivos de diamante possuem tamanhos na ordem de 30 a 45  $\mu\text{m}$  e são eletrodepositados aleatoriamente sobre a superfície da alma de um fio de aço usando níquel como metal de recobrimento.

Figura 15 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um fio diamantado. Contraste de elétrons secundários.



Fonte: (COSTA, 2019).

O fluido lubrificador utilizado nas operações de corte foi uma solução de água e 5 % em volume de óleo mineral com agente emulsionável da Marca Motor's Solúvel 100. Esse fluido possui aditivos que evitam a oxidação da peça e melhoram a lubrificação. O fluido foi aplicado com jorro convencional intermitente, com alta frequência de jatos.

Para a geração do resíduo de usinagem foram realizados diversos cortes no bloco de Nd-Fe-B com variação de parâmetros de processo e com alteração na direção do bloco. Foram geradas peças com formato de paralelepípedo e com espessuras variadas de modo a permitir a realização de estudos multidisciplinares de colaboração entre o Grupo de Magnetismo e Materiais Magnéticos (MAGMA) e o LMP. Estes estudos estão em andamento e são de grande importância para a determinação do efeito das técnicas de usinagem na superfície dos ímãs - informação relevante para a etapa de revestimento, posterior a usinagem - bem como para o entendimento do efeito do corte nas propriedades magnéticas de ímãs com dimensões reduzidas.

Os resíduos das operações de corte - também chamados de cavacos - foram coletados em um dispositivo adaptado a máquina de corte. Visto que a saída do fluido lubrificador localiza-se na região superior da máquina permitindo que o fluido seja jorradado sobre a peça, o dispositivo de coleta foi posicionado na parte inferior da máquina e a maior parte do cavaco foi recuperado com o auxílio de um ímã.

Além disso, outra adaptação realizada na máquina de corte visando proporcionar a coleta de todo o resíduo gerado foi a colocação de um dispositivo de proteção localizado após as polias onde está posicionado o fio diamantado. Este dispositivo tem a função de reter borrifos de fluido de corte os quais são direcionados para fora da polia devido a força centrífuga. Ao

final dos processos de corte, o resíduo de usinagem que ficou retido no dispositivo foi removido mediante limpeza deste com água.

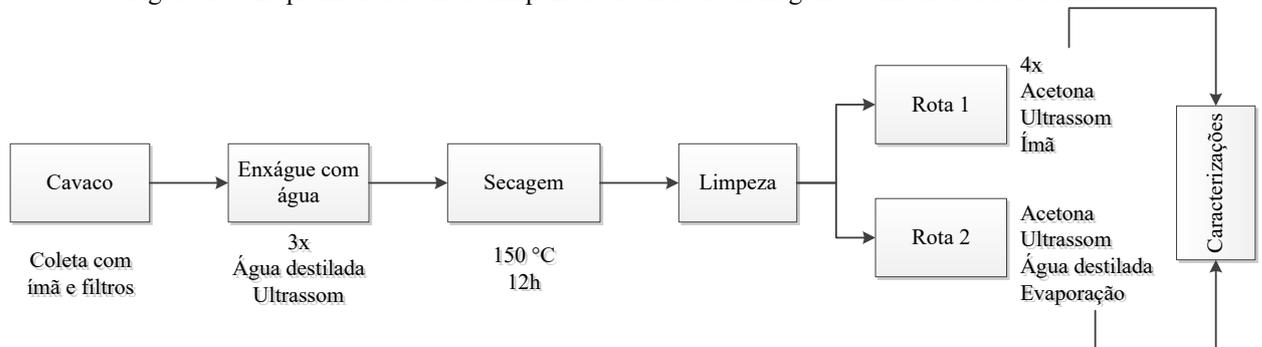
O recipiente utilizado na coleta foi limpo com água visando a remoção dos resíduos de usinagem que aderiram as paredes, fato que ocorreu devido à alta viscosidade do fluido. A coleta foi finalizada por meio da filtragem do fluido de corte, onde todo conteúdo que não foi atraído pelo ímã é recuperado no filtro, o qual foi então lavado em ultrassom e todo o cavaco foi encaminhado para caracterização e processamento. Desta forma, foi possível coletar todo o material removido nas operações de corte.

### 3.2 LIMPEZA DO RESÍDUO DE USINAGEM

Para remoção inicial do fluido de corte, foi realizada uma etapa de enxágue com água em ultrassom. Esse processo foi repetido 3 vezes com quantidade de água suficiente para cobrir os resíduos. Entre os processos, um ímã foi utilizado para reter todo o lodo, ou seja, as partículas úmidas. Novamente, todo conteúdo que não foi atraído pelo ímã foi recuperado com o uso de um filtro, o qual foi então lavado em ultrassom. Para finalizar o cavaco foi submetido a secagem em 150 °C durante 12h. Após esse processo, o resíduo de usinagem recebe o nome de cavaco seco.

Em seguida, para a remoção de contaminação orgânica proveniente do fluido de corte, foram realizados dois procedimentos de limpeza, rota 1 e rota 2. A metodologia aplicada segue o fluxo apresentada no esquema da Figura 16, o qual é finalizado com caracterizações. A etapa de limpeza é realizada após a coleta, o enxágue com água e a secagem do resíduo de usinagem de operações de corte com fio diamantado de ímãs à base de Nd-Fe-B.

Figura 16 - Esquema das rotas de limpeza do resíduo de usinagem avaliadas neste trabalho.



Fonte: da autora.

Um dos procedimentos, chamado a partir de agora de limpeza rota 1, foi realizada no ultrassom por 15 minutos repetindo o processo por 4 vezes. Após cada etapa no ultrassom, um

ímã foi utilizado para reter o resíduo de usinagem limpo. Após finalizar o processo, a secagem foi realizada em dessecador sob vácuo. Posteriormente, o resíduo de usinagem limpo foi encaminhado para a etapa de recuperação da fase de  $\varphi$ .

O segundo procedimento utilizado, foi adaptado de Yue (2018). Neste trabalho, Yue e colaboradores relatam uma etapa de destilação, na qual o resíduo úmido foi enxaguado com acetona durante 10 minutos em banho de ultrassom. Em seguida, o resíduo foi misturado com água destilada e colocado em um evaporador rotativo. O processo de destilação, visando a remoção da maioria das impurezas orgânicas restantes, foi realizado durante 30 minutos com temperatura de 90 °C. Novamente, um enxágue com acetona foi realizado. Enquanto isso, um retentor magnético caseiro foi utilizado para separar as impurezas não magnéticas, como materiais abrasivos. Finalmente, a secagem foi realizada a 85 ° C por 4 h ao ar (YUE et al., 2018).

Para este trabalho, a rota 2 consiste em uma limpeza de evaporação adaptada e realizada conforme descrição a seguir. A primeira etapa é feita com acetona por 10 minutos no ultrassom. Com auxílio de um ímã, separa-se a acetona e os resíduos não magnéticos do cavaco. Em seguida, o resíduo é colocado em agitador magnético em banho maria com água destilada aquecida a 90 °C. O conjunto é agitado a cada 5 minutos e o processo é finalizado após evaporação da água. Por fim, um enxágue com acetona é realizado para acelerar a secagem que é realizada em dessecador sob vácuo.

Outra maneira de remover a contaminação de carbono é a oxidação em altas temperaturas. Devido a completa oxidação da fase  $\varphi$  resultante deste processo, esta abordagem não foi avaliada neste trabalho.

### **3.3 PROCESSAMENTO - REDUÇÃO CALCOTÉRMICA**

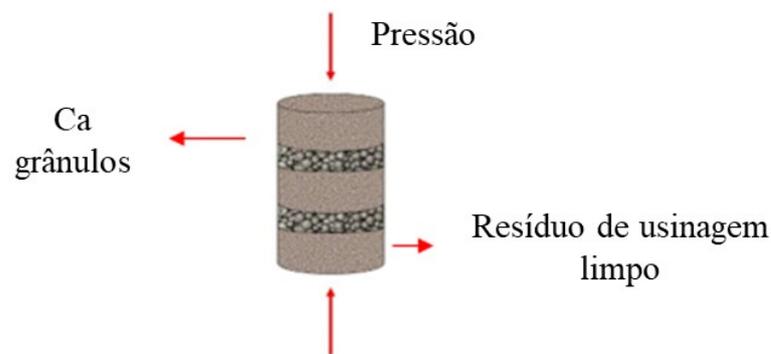
O processo de redução calcotérmica é composto por quatro etapas: (i) seleção das matérias-primas; (ii) mistura e compactação; (iii) tratamento térmico e (iv) lavagem dos subprodutos.

Os componentes selecionados foram os resíduos de usinagem limpo e cálcio metálico em grânulos (Alfa Aesar, 99,5 % de pureza). Considera-se que o resíduo de usinagem já possui os elementos de interesse uma que é proveniente de operações de corte de um bloco de Nd-Fe-B. Portanto, a pesagem dos componentes foi realizada para o agente redutor e utilizou-se 100 % em excesso de cálcio, com o objetivo de forçar a reação a ocorrer no sentido dos produtos.

A quantidade foi determinada com base no resultado de teor de oxigênio do resíduo de usinagem.

Na etapa de mistura e compactação o cavaco limpo e o agente redutor, cálcio metálico em grânulos, são compactados em prensa uniaxial em camadas alternadas, conforme mostrado no esquema da Figura 17. Os parâmetros utilizados foram pressão de 60 MPa durante 60 segundos. Este processo é realizado para aumentar a área de contato entre as partículas oxidadas e o agente redutor.

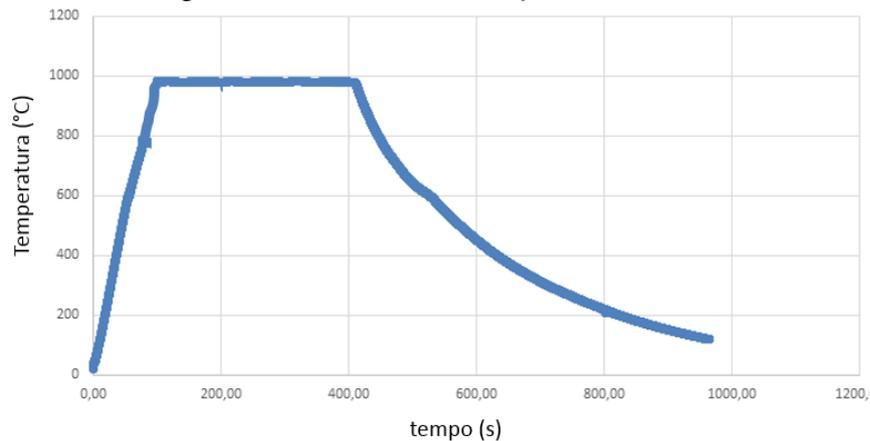
Figura 17 – Esquema de compactação em camadas alternadas de cálcio metálico e cavaco limpo.



Fonte: da autora.

Para a realização do tratamento térmico, o compactado foi inserido em um cadinho de aço inoxidável e o conjunto foi colocado em uma retorta para ser conectada ao um forno tubular. Foram realizadas 3 purgas com argônio para purificar a atmosfera dentro da retorta. O tratamento foi executado sob vácuo, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, temperatura de 1000 °C e tempo de patamar de 6 horas e o resfriamento foi realizado lentamente, com a retorta dentro do forno. A Figura 18 mostra o perfil térmico de um dos tratamentos realizados, onde o resfriamento lento é evidenciado.

Figura 18 - Ciclo térmico de redução calciotérmica.



Fonte: da autora.

Ao finalizar o tratamento térmico, o cadinho foi aberto mecanicamente após aplicar pressão na lateral da tampa visto que ocorre vedação devido a evaporação de cálcio durante o processo. A massa reduzida apresenta aparência esponjosa e tem maior resistência mecânica do que o estado inicial devido à formação de *necks* devido à fusão do cálcio, conforme mostrado na Figura 19. Para facilitar a etapa de remoção dos subprodutos, a amostra foi desintegrada com o auxílio de um almofariz e pistilo até os pós apresentarem tamanhos menores do que 200  $\mu\text{m}$ .

Figura 19 - Aspecto do produto da reação de redução calciotérmica.



Fonte: da autora.

### 3.3.1 Lavagem dos subprodutos da redução calciotérmica

Os produtos da reação de redução calciotérmica são, além da liga, o óxido de cálcio e um excesso de cálcio metálico que não reagiu durante o processo. O óxido de cálcio e o cálcio são considerados subprodutos da reação, visto que estes devem ser removidos ao final do processo. Para isso é realizada uma etapa de lavagem dos subprodutos da reação, a qual consiste em três partes: a hidratação, a lixívia ácida e a secagem.

A primeira etapa trata-se de uma hidratação do Ca e CaO, que formará  $\text{Ca(OH)}_2$ , de acordo com a reação descrita na equação 10. Assim, uma maneira de controlar esta reação é mediante medição do pH pois, ao fim da hidratação o pH deve ser básico devido a formação de  $\text{Ca(OH)}_2$ . Essa etapa da lavagem foi realizada pela imersão do produto da reação em água destilada por 15 minutos no ultrassom e esse processo é repetido três vezes.

A lixívia ácida foi realizada por meio da adição de uma solução de 5% de ácido acético glacial (Neon, pureza 99,8 %) em água destilada, também no ultrassom. Essa etapa tem como objetivo a remoção dos hidróxidos formados na etapa anterior bem como a remoção de óxidos da superfície das partículas. Ao final do processo, o ácido foi neutralizado com água destilada. Adicionou-se acetona para remoção da água e a secagem foi realizada sob vácuo em dessecadora.

A proporção de material a ser lavado e de solução foi avaliada. Iniciou-se com a proporção 100 g:1 L e 100 g:2 L, ou seja, 100 g de material a ser lavado para 1 e 2 litros de solução, respectivamente.

### 3.4 CARACTERIZAÇÕES

A etapa de caracterização da matéria-prima, ou seja, do resíduo de usinagem, é fundamental para definir a correlação entre material de entrada e parâmetros de processo e, portanto, as técnicas utilizadas com este intuito serão apresentadas inicialmente.

Para o resíduo de usinagem, as caracterizações necessárias envolvem, principalmente, informações estruturais, de composição química e de morfologia. Os principais objetivos são a determinação do nível de degradação das fases, a presença e o teor de contaminantes e o mecanismo de remoção de material durante as operações de corte.

A técnica de difração de raios X foi empregada para caracterização estrutural, análise elementar e espectroscopia de energia dispersiva foram utilizadas para determinação da presença e dos teores de contaminantes; e microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para análise microestrutural.

Cada etapa do processamento de redução calciotérmica também foi submetida as caracterizações citadas anteriormente. Nesta etapa, o principal objetivo é a verificação da efetividade do processo tanto na recuperação da fase  $\phi$  quanto na redução dos teores de contaminantes. Por fim, a técnica de espectroscopia Mössbauer será apresentada, com o intuito de realizar um comparativo entre o estado inicial do resíduo de usinagem e as etapas de processamento.

A seguir estão detalhadas as técnicas utilizadas juntamente com a finalidade das caracterizações e detalhes das medições.

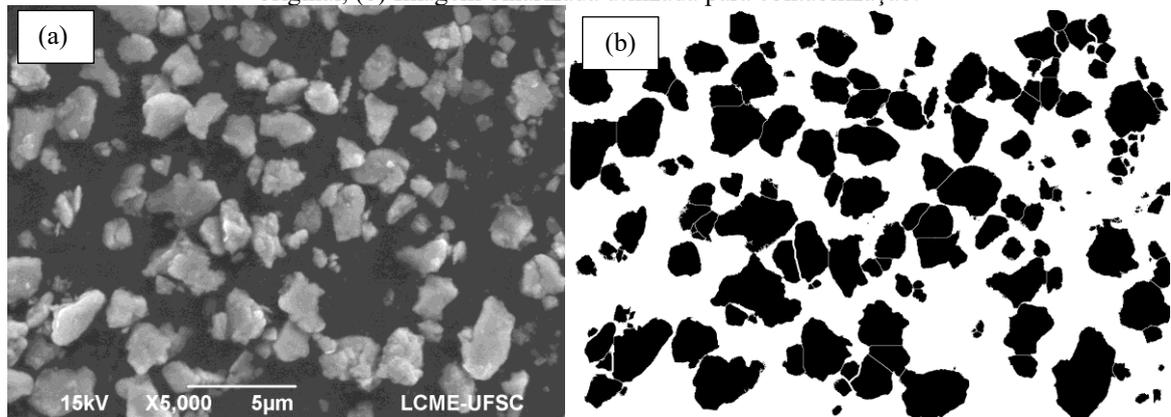
### 3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para visualizar tanto a morfologia e o tamanho das partículas do resíduo de usinagem quanto para avaliar as etapas e, principalmente, o produto da redução calciotérmica. A partir dessa análise é possível caracterizar como ocorre o fenômeno de remoção de material durante a operação de corte com fio diamantado, bem como, verificar a possibilidade de reinserção do resíduo recuperado na cadeia produtiva de ímãs. Para isso, foram analisadas todas as etapas do processo, desde o resíduo de usinagem até o resíduo recuperado.

O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura convencional com filamento de tungstênio JEOL® modelo JSM-6390LV do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME-UFSC). Os modos de contraste de imagem utilizado foram o de elétrons secundários (SE) e de elétrons retroespalhados (BSE). Além disso, o sistema de espectrometria de raios X por dispersão de energia (EDS) foi utilizado para análises de composição química.

Micrografias do resíduo de usinagem e do ímã foram utilizadas para determinação de tamanho de partícula e de grão via análise de imagem. A contabilização foi realizada utilizando o ImageJ, software para processamento e análise de imagens, desenvolvido por Wayne Rasband no *National Institute of Mental Health*, Estados Unidos. O procedimento é realizado após binarização de uma cópia da imagem a partir da qual o software identifica e realiza a contagem da área ocupada pela partícula, obtendo desta forma informações quanto ao tamanho, Figura 20. Partículas parcialmente visíveis nas regiões limites da imagem são excluídos da contabilização devido à impossibilidade de precisar seu tamanho total.

Figura 20 - Exemplo do procedimento de binarização para contabilização do tamanho de partículas. (a) Imagem original; (b) Imagem binarizada utilizada para contabilização.



Fonte: da autora.

Optou-se pela utilização do diâmetro de Ferret, visto que este descreve um diâmetro equivalente de maneira assertiva para partículas com formatos diversos como as oriundas encontradas no resíduo de usinagem. O diâmetro de Ferret calculado a partir da distância entre duas linhas paralelas tangentes a projeção da partícula em um plano bidimensional (MERKUS, 2009).

Utilizando os valores de diâmetro de Ferret e modelando as partículas como esferas é possível utilizar o conceito de “D-valor”, amplamente utilizado na indústria farmacêutica, para caracterizar a distribuição em torno do tamanho do particulado. No presente estudo serão abordados os seguintes “D-valores” (HORIBA SCIENTIFIC, 2017). Os D-valores utilizados neste trabalho, estão descritos a seguir:

- D10 representa o valor limite do diâmetro equivalente de Ferret ao qual 10% do total de particulados analisados é inferior.
- D50 representa valor limite do diâmetro equivalente de Ferret ao qual 50% do total de particulados analisados é inferior.
- D90 representa valor limite do diâmetro equivalente de Ferret ao qual 90% da massa total de particulado analisado é inferior.

### 3.4.2 Análise elementar

Neste trabalho foram realizadas análises elementares para determinar os teores de contaminação com carbono e oxigênio. O teor de oxigênio foi medido utilizando o método de fusão com gás inerte e o teor de carbono foi determinado mediante o método de combustão, ambos em equipamento da marca LECO do Laboratório de Processos Metalúrgicos do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).

O teor de carbono foi avaliado com o objetivo de verificar a efetividade da limpeza de remoção de orgânicos e, portanto, o resíduo de usinagem e os resíduos de usinagem limpos foram caracterizados.

O teor de oxigênio foi analisado no resíduo de usinagem para determinar o aporte de oxigênio e para determinar o teor de agente redutor necessário para o processo de recuperação deste resíduo.

### 3.4.3 Difração de Raios X

A difração de raios X foi de extrema importância para este trabalho pois permitiu avaliar a efetividade do processo de reciclagem por meio da análise das fases presentes na etapa final do processamento além de permitir a caracterização do resíduo de usinagem e das etapas de limpeza

As amostras em formato de pó foram peneiradas abaixo de 200  $\mu\text{m}$  e foram submetidas a análises com radiação  $K\alpha$  do cobre. O intervalo de análise foi de 20 a 85  $^\circ$  e a velocidade foi de 1,5 graus por minuto. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X, modelo 6000, de fabricação da SHIMADZU, do Centro Multiusuário do Centro de Ciências Tecnológicas da UDESC (CCT-UDESC).

As cartas utilizadas para indexação das fases dos padrões de difração de raios X foram retiradas da base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). O número de identificação do cartão (i.e. *collection code*) de cada uma das fases identificadas nas análises está descrito a seguir.  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  código 41393,  $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$  código 614071,  $\text{NdFeO}_3$  código 78587,  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  código 399,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  código 614071,  $\text{B}_2\text{O}_3$  código 16021,  $\text{Fe-}\alpha$  código 53802,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  código 291494,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  código 50567.

### 3.4.4 Espectroscopia Mössbauer

A técnica de espectroscopia de Mössbauer consiste no uso do efeito Mössbauer na identificação de espécies químicas usando radiação gama. Este efeito envolve a emissão ressonante e sem recuo e absorção de fótons de radiação gama por átomos ligados em uma estrutura sólida.

O embasamento do efeito está relacionado a conservação de momento quando da absorção de raios gama por um núcleo. Em um cristal sólido núcleos que absorvem radiação não possuem liberdade de recuo quando emitem radiação gama, portanto, dispersam a energia

de recuo na forma de vibrações de conjuntos de átomos (fônons). Parte da energia de recuo é emitida como um movimento do cristal como um todo, com perda praticamente nula de energia.

A espectroscopia baseada nesse efeito consiste na irradiação de uma amostra com raios gama do mesmo isótopo e a medição da quantidade de fótons transmitidos a um detector. Como os ambientes químicos ao redor de cada núcleo são diferentes para cada composto, a energia absorvida é diferente para diferentes espécies atômicas.

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica que pode dar informações específicas das ligações e estruturas, propriedades elétricas e magnéticas, dependência temporal e dinâmica de vários sistemas, e por isso, é aplicada em muitas áreas da ciência. O efeito Mössbauer também é importante para obtermos informações sobre as interações fracas entre o núcleo e sua vizinhança. Este efeito, observado em sólidos, é usado principalmente nas áreas de física e química (GÜTLICH, 2011).

O que caracteriza um espectro Mössbauer são as formas, intensidade, posição e número das várias linhas de absorção que constituem o espectro. Estes fatores dependem do tipo de interação hiperfina que está ocorrendo. A intensidade, por exemplo, depende da concentração dos núcleos Mössbauer do absorvedor. Interações hiperfinas nucleares são as perturbações causadas nos níveis de energia nucleares devido as interações entre momentos nucleares e campos elétricos e magnéticos, criados por cargas próximas do núcleo.

Os espectros foram coletados à temperatura ambiente na geometria de transmissão em um espectrômetro convencional de aceleração constante usando uma fonte de  $^{57}\text{Fe}$ , localizado no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN).

A espectroscopia Mössbauer no  $^{57}\text{Fe}$  fornece informações relevantes com relação à identificação de fases que contém ferro, mesmo que a proporção deste com relação à amostra como um todo seja muito pequena, sendo assim muito mais sensível na identificação das mesmas do que a maioria das técnicas de caracterização estrutural (MORETO et al., 2007).

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os resultados estão organizados em 2 partes referentes a cada uma das etapas do trabalho. A primeira parte contempla os resultados referentes a caracterização do resíduo de usinagem gerado em operações de corte com fio diamantado e a segunda parte refere-se aos resultados do processamento de redução calciotérmica para obtenção da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  a qual contempla também a etapa de limpeza do resíduo de usinagem para remoção da contaminação orgânica.

### **4.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE USINAGEM**

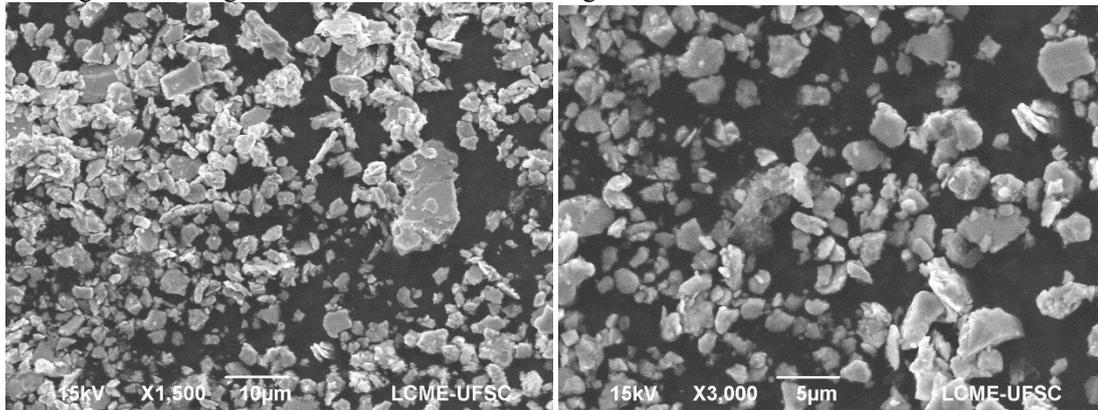
A caracterização do resíduo de usinagem é etapa fundamental para o correto reaproveitamento deste resíduo. O processo de redução calciotérmica depende fortemente da determinação do teor de contaminação com oxigênio, visto que a quantidade de agente redutor é estimada a partir deste valor. Além disso, mediante análise do resíduo de usinagem é possível estimar o nível de degradação das fases e o mecanismo de remoção de material durante a operação de corte.

Portanto, o foco desta seção do capítulo é a avaliação microestrutural, estrutural e de composição química de resíduos de usinagem de ímãs sinterizados da classe N42 via corte com fio diamantado.

#### **4.1.1 Morfologia**

Por meio da avaliação da morfologia do resíduo de usinagem é possível estimar, de maneira preliminar, o mecanismo de remoção de material durante o corte. Além disso, informações a respeito da morfologia e do tamanho das partículas fornecerão dados a respeito da degradação de fases. A Figura 21 apresenta micrografias de microscopia eletrônica de varredura do resíduo de usinagem.

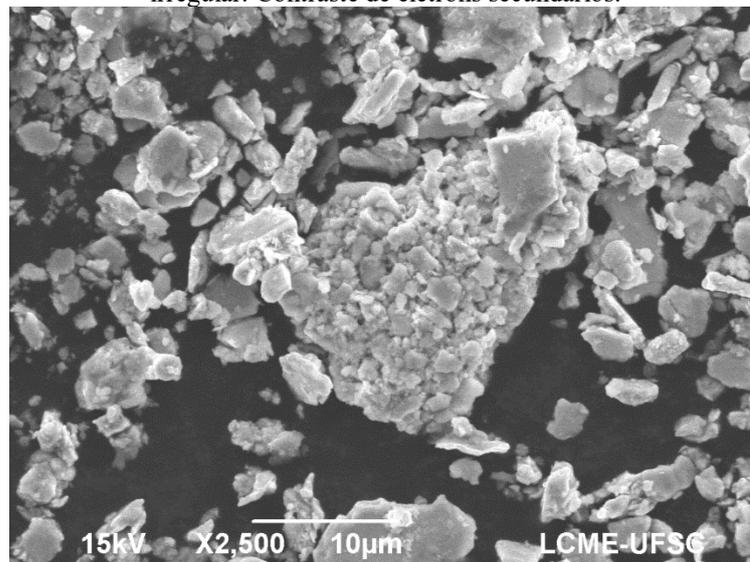
Figura 21 - Imagem de MEV do resíduo de usinagem com contraste de elétrons secundários.



Fonte: da autora.

Percebe-se que a maioria das partículas do cavaco possuem morfologia com formato irregular e que há uma tendência a formação de aglomerados sugerindo interação entre as partículas. Essa interação ocorre devido ao caráter ferromagnético e ao reduzido tamanho das partículas, o que provoca aglomeração. A Figura 22 mostra com maior detalhes a aglomeração de partículas de tamanho reduzido bem como o formato irregular das partículas. A morfologia irregular e os cantos vivos de algumas partículas do resíduo de usinagem são provenientes de fraturas frágeis, o que era esperado devido ao comportamento mecânico frágil da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

Figura 22 - Imagem de MEV do resíduo de usinagem mostrando a aglomeração de partículas e o formato irregular. Contraste de elétrons secundários.

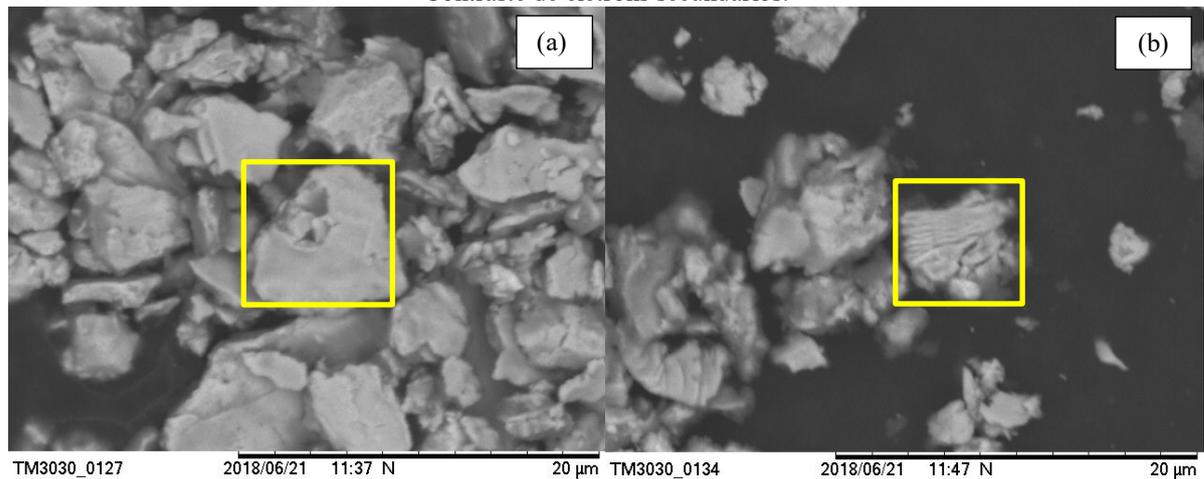


Fonte: da autora.

Ao analisar a morfologia do resíduo de usinagem, percebeu-se que algumas partículas apresentaram irregularidades na superfície. A Figura 23 (a) evidencia uma partícula com arrancamento ocasionado pela penetração de um dos grãos de diamantes do fio diamantado. A

Figura 23 (b) demonstra uma partícula deformada com uma espécie de amassamento. A presença de partículas com irregularidades na superfície evidencia que além dos danos provocados pelo contato com a atmosfera ambiente e com o fluido de corte, podem haver danos referente a esforços mecânicos do contato do grão de diamante com a peça.

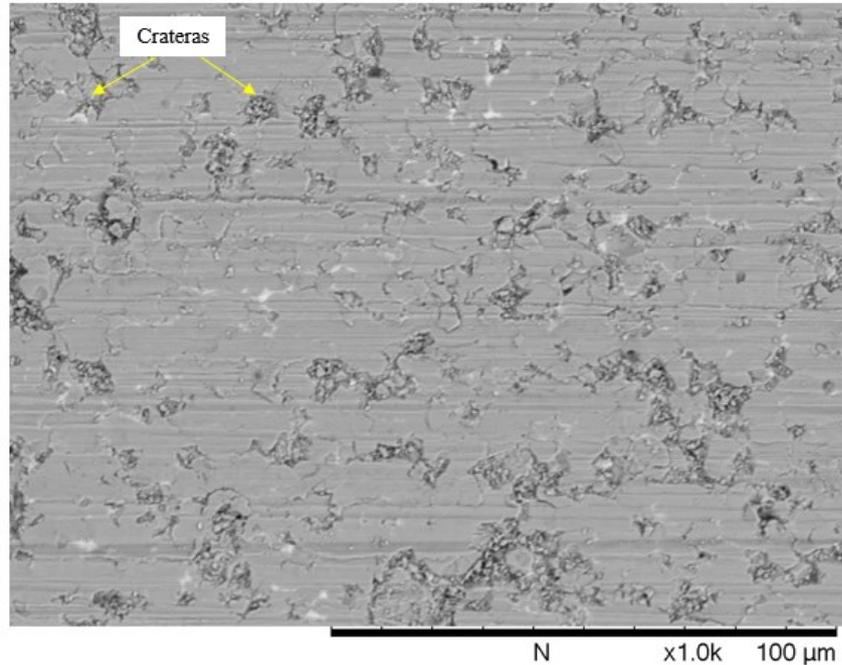
Figura 23 - Imagens de MEV do resíduo de usinagem evidenciando defeitos na superfície das partículas.  
Contraste de elétrons secundários.



Fonte: da autora.

A interação dos grãos de diamante abrasivos com os grãos do ímã pode ser verificada também no estudo da morfologia de peças cortadas com fio diamantado. A Figura 24 mostra um exemplo da morfologia da superfície de um ímã de Nd-Fe-B após corte com fio diamantado onde é evidenciado o arrancamento de material devido a esta interação. A imagem de microscopia eletrônica de varredura mostra a presença de lascas e crateras – características para cortes em regime frágil – também é possível perceber a presença de regiões com aspecto mais liso – característica de cortes em regime dúctil (BIFANO et al. 1991). A presença dos dois regimes de corte é um indicativo de que o processo de corte pode ter gerado danos mecânicos na superfície da peça e no cavaco produzido.

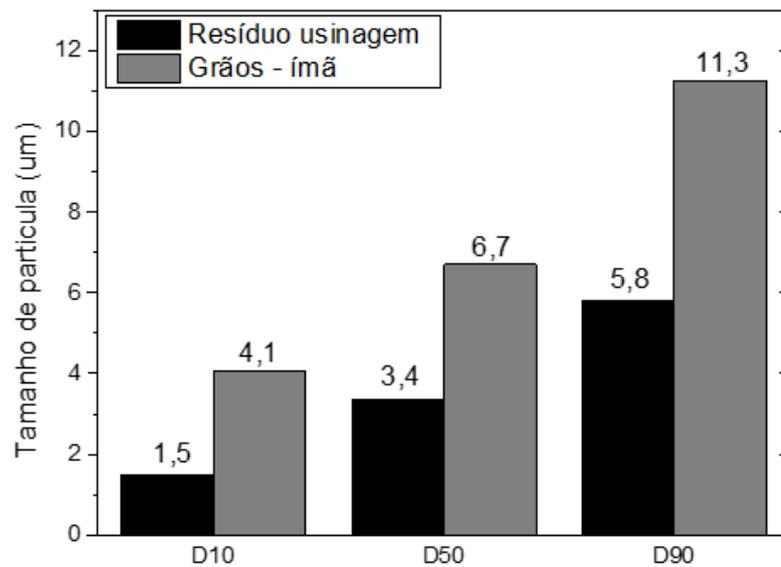
Figura 24 - Imagem de MEV da morfologia da superfície de ímã usinado com fio diamantado evidenciando crateras na superfície.



Fonte: da autora.

Por meio de análise de imagens foi possível determinar o tamanho de partícula do resíduo de usinagem. O resultado, apresentado na Figura 25, foi comparado com os valores de tamanho de grão do ímã utilizado para as operações de corte com o objetivo de verificar como ocorre o mecanismo de remoção de material durante o corte com fio diamantado.

Figura 25 - Gráfico do tamanho de partícula do cavaco em comparação com o tamanho de grão do ímã utilizado nas operações de corte.



Fonte: da autora.

O tamanho médio (D50) das partículas do resíduo de usinagem é de 3,35  $\mu\text{m}$ . Este valor é menor do que o tamanho médio de grão do ímã utilizado para as operações de corte, o

qual apresenta tamanho médio de 6,70  $\mu\text{m}$ . Uma vez que o resíduo de usinagem possui tamanho de partícula médio menor do que o tamanho de grão do ímã, é possível que, durante as operações de corte com fio diamantado, os grãos do ímã sofreram danos mecânicos provocados pela interação dos grãos abrasivos, desta forma, o corte ocorreu de maneira intragranular. Com este tipo de fenômeno ocorrendo, espera-se que o teor de oxigênio do resíduo seja mais elevado do que em casos onde o arrancamento dos grãos é intergranular, uma vez que há a criação de novas superfícies, aumentando assim, a reatividade do resíduo.

O resíduo de usinagem possui algumas partículas da mesma ordem de grandeza do que alguns grãos do ímã e isto sugere que também houve arrancamento de grãos inteiros. Esse arrancamento pode ter sido causado devido a interação das fases do ímã com a água do fluido de corte. Essa interação resulta em absorção de hidrogênio, a qual provoca expansão da rede e, com isso, faz com que a fase rica em neodímio se descole. Esta remoção do material de contorno de grão causa um afrouxamento progressivo dos grãos da fase  $\phi$ . Este resultado está de acordo com o previsto para a corrosão de ímãs em ambientes úmidos, descrito por McCain e abordado neste trabalho na seção de fundamentação teórica (MCCAIN, 2011).

#### 4.1.2 Composição química

A análise da composição química do resíduo de usinagem foi realizada com o objetivo de verificar se o resíduo de usinagem apresenta contaminantes uma vez que os cortes foram realizados em bancada de corte de uso geral. Para isso, a composição química ímã à base de Nd-Fe-B e do resíduo de usinagem foram estimadas mediante análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). O resultado está apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição química do bloco de Nd-Fe-B e do resíduo de usinagem.

% em peso	Nd	Pr	Fe	B	Al	Cu	Si	C	O
Ímã	25 ( $\pm 2$ )	7, ( $\pm 1$ )	55 ( $\pm 2$ )	11 ( $\pm 1$ )	> 0,5	> 0,6	-	-	-
Cavaco	28 ( $\pm 3$ )	6 ( $\pm 1$ )	45 ( $\pm 2$ )	4 ( $\pm 0,6$ )	> 0,5	> 0,6	> 0,5	8 ( $\pm 0,3$ )	3 ( $\pm 0,2$ )

Fonte: da autora.

Ao analisar o resultado percebe-se que o bloco de Nd-Fe-B e o resíduo de usinagem contém aproximadamente 30 % em peso de terras raras, em uma proporção de 0,8:0,2 de neodímio e praseodímio. Durante a análise, diversas amostras de resíduo de usinagem foram avaliadas e todas apresentaram teor de terras raras médio de 30 % em peso. Uma vez que está

quantidade é indicada para produção de ímãs com fase  $\phi$  e com fase rica a diferença de teores não representará danos ao processo de reciclagem e o resíduo foi considerado adequado para a aplicação do processo de reaproveitamento.

Há presença de alumínio e cobre como elementos de liga no ímã. Os teores de alumínio e cobre no ímã são baixos, menor do que 0,5 % em peso, o que indica que não houve contaminação de níquel, material de base do fio diamantado.

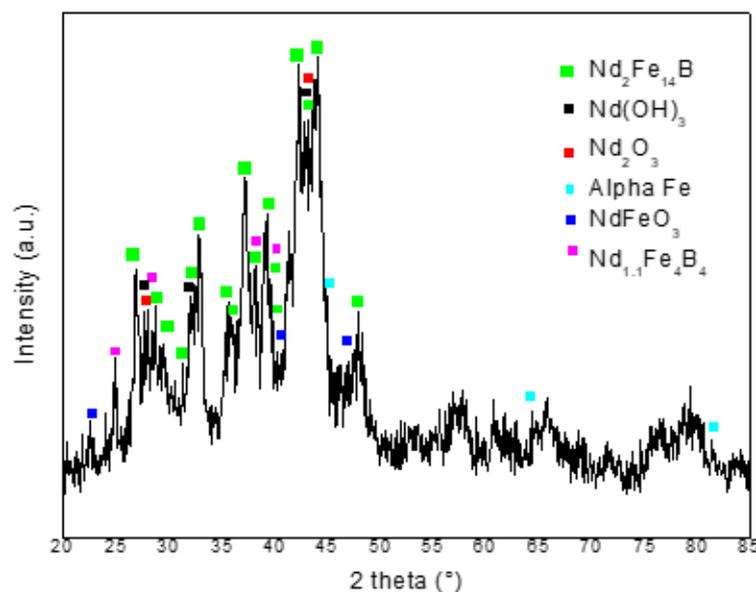
A presença do baixo teor de silício no resíduo de usinagem provavelmente é oriunda de contaminação durante o corte, uma vez que a máquina de corte por fio diamantado foi utilizada para cortar materiais à base de Si.

Apesar de os valores não serem precisos devido ao caráter semi-quantitativo da técnica de EDS e devido a análise do resíduo de usinagem ter sido feito sob uma fita de carbono, é possível notar que, além da pequena contaminação de silício, há presença de carbono e oxigênio somente no resíduo de usinagem. Isto indica que a contaminação prevista de fato ocorreu.

#### 4.1.3 Caracterização estrutural

Além da morfologia e da composição química, o resíduo de usinagem foi submetido a análise de difração de raios X e o resultado está apresentado na Figura 26.

Figura 26 - Padrão de difração de raios X do resíduo de usinagem.



Fonte: da autora.

O padrão de difração do resíduo de usinagem mostra a presença das seguintes fases: fase  $\phi$ , ferro alfa,  $Nd_{1,1}Fe_4B_4$ , óxido de neodímio, hidróxido de neodímio e óxido de ferro e neodímio.

A presença da fase  $\varphi$ , indica que sua degradação foi parcial e que algumas partículas do resíduo de usinagem possuem a fase intacta em seu interior com camada de óxidos ao redor. Além disso, a presença de ferro alfa corrobora a degradação parcial da fase  $\varphi$ , conforme equação 1. Estes resultados estão de acordo com a teoria apresentada por Fridaus e descrita na seção de fundamentação teórica, referente a oxidação de ímãs maciços e de particulados à base de Nd-Fe-B.

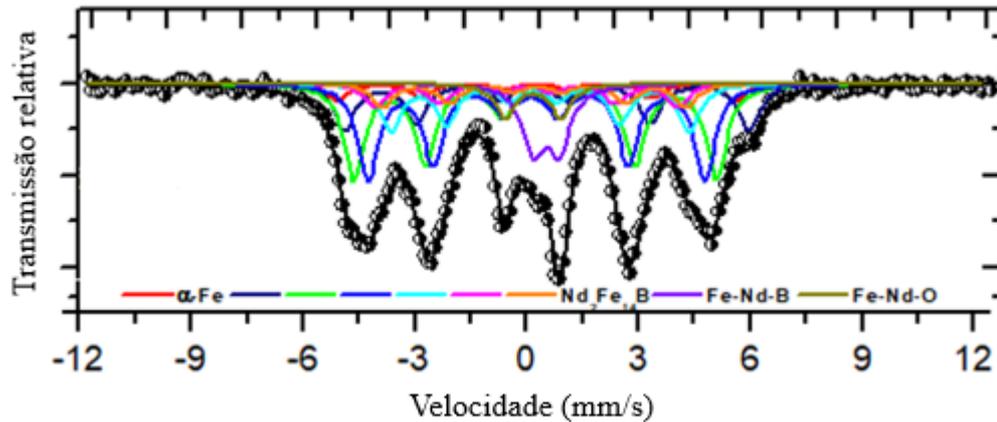
A partir da análise das fases via difração de raios X, é possível confrontar os dados com as hipóteses a respeito do mecanismo de degradação das fases do ímã. A presença de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  sugere que a degradação da fase rica ocorreu devido a oxidação do neodímio devido ao contato com a atmosfera ambiente e devido ao contato desta fase com a água do fluido de corte, conforme as equações 3 e 8, respectivamente.

A presença do óxido de ferro e neodímio ( $\text{NdFeO}_3$ ) indica que em alguns momentos, a temperatura foi superior a  $727\text{ }^\circ\text{C}$  visto que este é encontrado em reações de oxidação em temperaturas entre  $727$  e  $1027\text{ }^\circ\text{C}$  a partir da reação de ferro livre com óxido de neodímio e oxigênio, conforme apresentado na equação 5.

Este aumento de temperatura é possível visto que o fluido de corte é aplicado de maneira intermitente, o que pode ter causado um aumento de temperatura momentâneo no local de contato entre peça e ferramenta. É provável que este aumento de temperatura tenha sido local e momentâneo, pois, caso contrário, a fase  $\varphi$  seria totalmente degradada.

Para determinar a quantidade de fases à base de ferro, foi realizada análise de espectroscopia Mössbauer, cujo espectro está apresentado na Figura 27. O espectro Mössbauer da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  pode ser descrito com modelo de seis sextetos correspondentes aos seis sítios possíveis do Fe desta fase:  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $j_1$ ,  $j_2$ , e, c. Os átomos de neodímio ocupam os sítios f e g e um tipo de sítio g é ocupado por átomos de boro.

Figura 27 - Espectro Mössbauer do resíduo de usinagem.



Fonte: da autora.

Segundo o modelo de espectro Mössbauer dos compostos  $TR_2Fe_{14}B$ , existem seis sítios de ferro não equivalentes, como cada sítio é ajustado com um sexteto e cada sexteto tem 4 variáveis (área relativa, desvio isomérico, desvio quadrupolar, campo hiperfino), há um total de 24 variáveis ajustáveis. Ao analisar o espectro Mössbauer do resíduo de usinagem, pode-se verificar que o espectro corrobora o resultado encontrado na análise de difração de raios X, visto que as fases que contém ferro – fase  $\phi$ , ferro alfa, Nd-Fe-B e Nd-Fe-O - são detectadas. As fases  $Nd(OH)_3$  e  $Nd_2O_3$  não são detectadas devido a características da técnica, mais especificamente, devido a fonte de radiação utilizadas, conforme detalhado na seção materiais e métodos. A quantidade das fases encontradas é de 84 % de fase  $\phi$ , 3 % de ferro alfa, 9 % de fase  $Nd_{1,1}Fe_4B_4$  e 4 % de fase  $NdFeO_3$ .

A partir dos ajustes realizados no espectro, foi possível determinar os campos hiperfinos da amostra, Tabela 3.  $\delta$  é o desvio isomérico relativo ao ferro alfa,  $\varepsilon$  é o desdobramento quadrupolar,  $B_{hf}$  é campo hiperfino. Segundo o modelo os campos hiperfinos dos compostos  $R_2Fe_{14}B$  decrescem na seguinte ordem:  $8j_2 > 16k_2 > 16k_1 > 4e > 8j_1 > 4c$

Tabela 3 - Parâmetros hiperfinos do resíduo de usinagem.

Sítio	$\delta \pm 0,05$ (mm/s)	$2\varepsilon/\Delta Q \pm$ 0,05 (mm/s)	BHF $\pm 0,5$ (Tesla)	Área $\pm 1$ (%)
8j2	0,08	0,34	33,6	12
16k2	-0,09	0,14	30,1	24
16k1	-0,09	-0,31	28,0	24
8j1	-0,01	0,16	24,8	12
4e	-0,15	0,18	25,1	6
4c	-0,015	0,34	25,2	6
Fe- $\alpha$	0,0	0,0	33,1	3
Fe-Nd-B	0,27	0,69	-	9
Fe-Nd-O	-0,09	1,29	-	4

Fonte: da autora.

Os campos hiperfinos a temperatura ambiente são similares aos de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B descritos pelo modelo de ajuste usado por Budzynski e colaboradores, sendo 27,1 Tesla o valor médio do campo hiperfino relatado e 27,3 T o valor médio encontrado para o resíduo de usinagem (BUDZYŃSKI et al., 2015). Isto indica que a fase  $\varphi$  presente no resíduo de corte não teve sua rede cristalina alterada pela contaminação de oxigênio e carbono.

#### 4.1.4 Contaminantes

Os fluidos lubrificadorantes utilizados nas operações de usinagem de ímãs de Nd-Fe-B são, geralmente, a base de compostos orgânicos. A não utilização do meio lubrificante, ocasiona um aumento do atrito entre a ferramenta, a peça e o cavaco, e conseqüentemente uma maior quantidade de calor é gerada pelo processo. Isto resulta em menor vida útil da ferramenta e o maior aporte térmico pode acarretar efeitos negativos na peça usinada. Além disso, quanto maior a quantidade de calor em contato com os resíduos de usinagem pirofóricos, maior a probabilidade de explosão. Esse efeito é ponto de atenção, principalmente em operações industriais visto que a quantidade de resíduo gerada é maior do que a quantidade gerada em escala laboratorial e, portanto, o risco é maior.

A utilização de fluidos lubrificantes resulta em contaminação com carbono. Esta contaminação é prejudicial para as propriedades magnéticas de ímãs permanentes à base de Nd-Fe-B. Visando o reaproveitamento do resíduo recuperado na cadeia produtiva de ímãs

sinterizados, faz-se necessária a aplicação de uma etapa de limpeza com o objetivo de redução dos teores e remoção desta contaminação.

Dito isso, o resultado da análise de teor de carbono do resíduo de usinagem após o corte é de 18.900 ppm, este teor é superior ao teor de carbono do ímã usinado, o qual está em torno de 600 ppm.

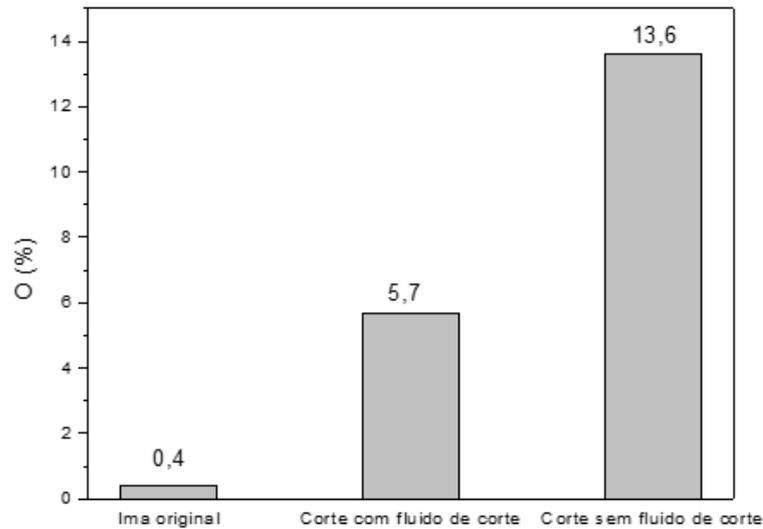
Conforme descrito na seção de revisão da literatura, ímãs sinterizados à base de Nd-Fe-B apresentam tipicamente teores de 4.500 ppm de oxigênio. No caso de resíduos de ímãs no formato particulado, o teor de oxigênio pode atingir valores mais elevados e pode, até, degradar completamente as fases presentes. Isso ocorre devido a maior área de superfície, o que resultam em maior reatividade deste material quando em formato particulado. A diferença no teor de oxigênio dos resíduos de ímãs de Nd-Fe-B suscetíveis ao reaproveitamento, determinará os processos de reciclagem.

No caso de resíduos particulados, há um valor de teor de oxigênio limite para reprocessamento direto na cadeia produtiva de ímãs. Este limite depende de diversos fatores como, por exemplo, o tipo de ímã (sinterizado ou compósito), a classe do ímã que está sendo produzido, a composição química e o teor de terras raras. Acima desse valor, há um decréscimo nas propriedades magnéticas e, portanto, o resíduo só poderá ser reinserido no processo produtivo após remoção e/ou eliminação deste contaminante.

No processo de usinagem de ímãs, há duas principais fontes de oxigênio: (i) a atmosfera ambiente, visto que as operações de corte não são realizadas em ambiente com controle de atmosfera; e (ii) a água contida no fluido lubrificante-refrigerante, o qual é responsável pelo arrefecimento da região de contato entre peça e ferramenta e pelo transporte dos resíduos.

A correta determinação da quantidade de agente redutor depende diretamente da determinação do teor de oxigênio do resíduo de usinagem. Dito isso, o resultado da análise de teor de oxigênio do resíduo de usinagem utilizado neste trabalho está apresentado na Figura 28.

Figura 28 - Gráfico do teor de oxigênio do ímã e do resíduo de usinagem após o corte com e sem uso de fluido lubrificante.



Fonte: da autora.

O teor de oxigênio do ímã original é de 4.000 ppm, o que está de acordo com os valores típicos para ímãs sinterizados à base de Nd-Fe-B. No caso do resíduo de usinagem de corte sem a presença de fluido lubrificante, esse teor é de 136.000 ppm. Esse valor indica que a degradação das fases foi intensa devido ao calor gerado durante a operação de corte. Este dado reforça a necessidade da utilização do fluido lubrificante.

O teor de oxigênio do resíduo de usinagem realizado com uso de fluido lubrificante é reduzido para 57.000 ppm de O<sub>2</sub>. Portanto, além dos benefícios da utilização de fluido de corte já citados, seu uso também é importante também para controlar a degradação das fases do resíduo de usinagem. Este controle permite que não sejam formados óxidos complexos evitando aumento na complexidade do processo de redução.

Utilizando o valor de massa molecular dos elementos das fases detectadas na análise de difração de raios X, ou seja, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, Fe-α, Nd<sub>1,1</sub>Fe<sub>4</sub>B<sub>4</sub>, Nd(OH)<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NdFeO<sub>3</sub> e Nd<sub>1,1</sub>Fe<sub>4</sub>B<sub>4</sub> o teor de oxigênio previsto é de 61.000 ppm, ou seja, o teor de oxigênio do resíduo de usinagem é da mesma ordem de grandeza do que o teor previsto em cálculos químicos. Baseado em um conteúdo de 30 % de elementos terras raras no resíduo, é necessário aproximadamente 45.000 ppm de oxigênio para oxidar completamente os ETRs (SAGUCHI et al., 2002). Portanto, o teor de oxigênio medido é superior ao teor esperado para oxidação completa dos elementos de terras raras. Além disso, é necessário cerca de 5.000 ppm de oxigênio para oxidar completamente a fase rica, considerando 3 % em peso desta fase. O teor de oxigênio do resíduo de usinagem indica que a fase rica foi completamente oxidada e

corroborar o fato de que a fase  $\phi$  sofreu degradação o que resultou em aumento no teor de oxigênio.

Além disso, o teor de oxigênio encontrado no resíduo de usinagem é menor do que o valor de 279.000 ppm previsto para oxidação total das fases presentes no ímã formando  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Estes fatos comprovam a hipótese de que as partículas do resíduo de usinagem contêm ainda algum teor de fase  $\phi$  preservada.

Com base nos resultados apresentados na seção de caracterização do resíduo de usinagem foi possível descrever o mecanismo de remoção de material e de degradação das fases presentes.

Segundo as informações referente ao tamanho de partícula do resíduo de usinagem e do tamanho de grão do ímã e referente a morfologia da peça usinada, a remoção de material ocorre intragranularmente. Isto significa que, em alguns momentos, o esforço mecânico que os grãos de diamante exercem sobre a peça é suficientemente grande para provocar quebra dos grãos do ímã. Ao expor novas superfícies, o resíduo de usinagem apresenta maior susceptibilidade a oxidação. Além da fratura intragranular, algumas partículas do resíduo de usinagem possuem tamanho da mesma ordem de grandeza do que os grãos do ímã. Isto significa que há partículas no resíduo com menor nível de degradação da fase  $\phi$ .

Referente a degradação das fases, é possível verificar que esta ocorre de maneira total para a fase rica em neodímio, devido a sua alta reatividade, e de maneira parcial para a fase  $\phi$ . Isto impede a reutilização direta do resíduo de usinagem como matéria-prima para a produção de ímãs sinterizados. A alteração na fase rica afetará a densificação de ímãs; o alto teor de contaminante, principalmente oxigênio e carbono, afetam as propriedades magnéticas do resíduo e impossibilitam sua reutilização direta.

Conclui-se então que o elevado nível de contaminantes, principalmente carbono e oxigênio, impossibilita a reutilização direta do resíduo de usinagem na cadeia produtiva de ímãs sinterizados. Desta forma, para possibilitar o reaproveitamento destes resíduos, faz-se necessária a aplicação de processos para redução dos teores de contaminantes.

#### **4.2 Processamento – redução calciotérmica**

Os resultados da seção de processamento estão divididos em: (i) caracterização da etapa de limpeza de orgânicos, ou seja, dos resíduos de usinagem limpos e (ii) caracterização das etapas do processo de redução calciotérmica, ou seja, da etapa após tratamento térmico e da etapa de lavagem de subprodutos.

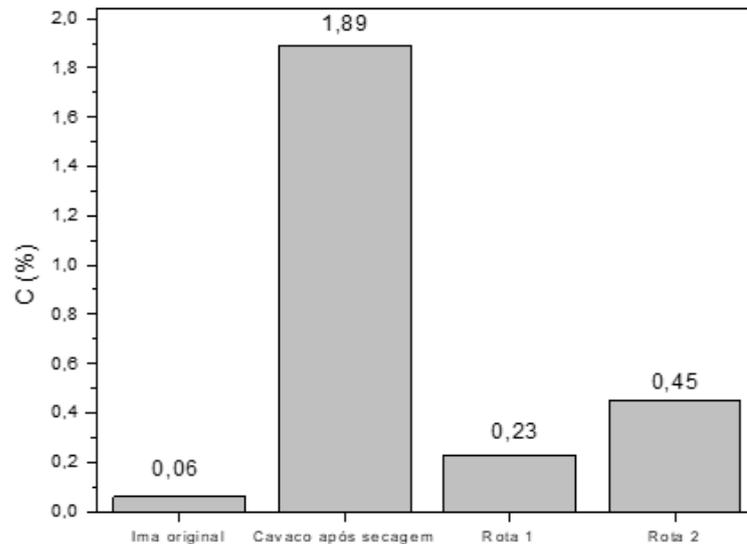
#### 4.2.1 Resíduo de usinagem - remoção de orgânicos

Conforme detalhado na seção de materiais e métodos, o resíduo de usinagem foi submetido a dois processos de limpeza para remoção de orgânicos. Para avaliação desta etapa, foram realizadas análises de teor de carbono e de difração de raios X para determinação das fases presentes.

##### 4.2.1.1 Carbono

Visando reduzir o teor de contaminação com carbono, as duas estratégias de limpeza para remoção de orgânicos, proveniente principalmente do fluido lubrificador, foram avaliadas. Os principais parâmetros analisados foram o teor de carbono e as fases do resíduo de usinagem após a limpeza. O resultado da análise de teor de carbono do resíduo de usinagem antes e após a etapa de limpeza da rota 1 e da rota 2, estão apresentados na Figura 29.

Figura 29 - Gráfico do teor de carbono do ímã e do resíduo de usinagem antes e após os processos de limpeza das rotas 1 e 2.



Fonte: da autora.

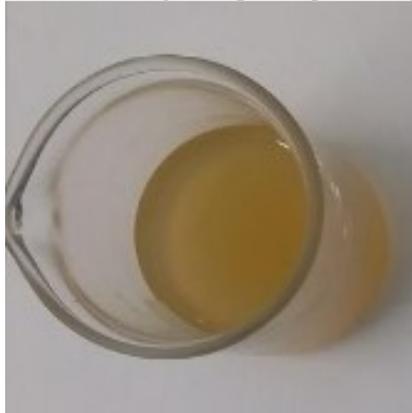
O teor de carbono do ímã original é de 600 ppm e o resíduo de usinagem, após etapa de secagem no forno, apresenta teor de carbono de 18.900 ppm. Esse valor elevado impossibilita a reutilização do resíduo sem aplicação de etapa de limpeza visando redução de contaminação com carbono.

O teor de carbono do resíduo de usinagem de limpeza da rota 1 é de 2.300 ppm. Para o resíduo de usinagem de limpeza da rota 2, o teor de carbono encontrado foi de 4.500 ppm. Os

procedimentos de limpeza de orgânicos avaliados neste trabalho resultaram em diminuição de aproximadamente 88 % do teor de carbono do resíduo de usinagem no caso da limpeza da rota 1 e de aproximadamente 76 % no caso da limpeza da rota 2. Isto significa que, a rota 1 foi mais eficiente em termos da diminuição do teor de carbono.

Durante a realização dos procedimentos de limpeza foi possível observar que o reagente utilizado na rota 1 ficou com a coloração bastante alterada no final do processo, conforme apresentado na Figura 30. Isto indica que esta rota 1 resultou em perda de material, o qual não foi retido pelo ímã e justifica o menor teor de carbono do resíduo de usinagem limpo por meio desta rota. Por outro lado, o material perdido na rota 1 pode resultar em alterações na composição química do resíduo de usinagem e este fato pode ser prejudicial para o processo de reciclagem. Na rota 2, devido ao fato da remoção do reagente utilizado na limpeza ter sido realizada via evaporação, o carbono não foi removido totalmente, porém a composição química do cavaco potencialmente permaneceu inalterada.

Figura 30 - Resíduos contidos no reagente após etapa de limpeza referente a rota 1.



Fonte: da autora.

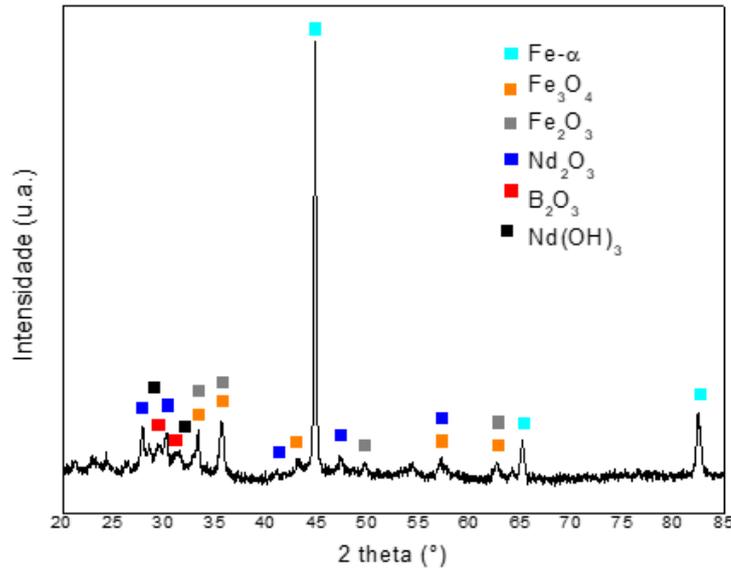
O teor de carbono de ambos os resíduos de usinagem limpos ainda está elevado para o reaproveitamento do resíduo na cadeia produtiva de ímãs sinterizados, porém, é possível utilizar este material para fabricação de ímãs compósitos e, portanto, os resíduos limpos foram encaminhados para processamento.

#### 4.2.1.2 Fases

Conforme citado na seção de materiais e métodos, durante a etapa de limpeza da rota 1 houve perda de material, o qual não foi atraído pelo ímã e, portanto, ficou contido no reagente utilizado para remoção do fluido de corte. Essa perda de material resultou em alteração nas fases presentes no resíduo de usinagem limpo. Com o objetivo de avaliar as fases presentes no

resíduo limpo, foi realizada análise de difração de raios X, cujo resultado está apresentado na Figura 31.

Figura 31 - Padrão de difração do resíduo de usinagem de limpeza referente a rota 1.

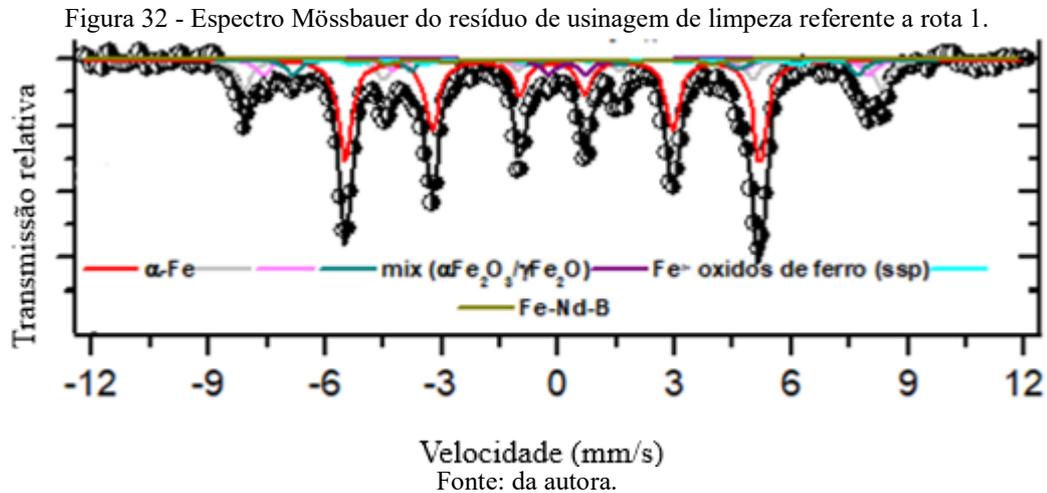


Fonte: da autora.

O padrão de difração da amostra após limpeza da rota 1 difere bastante do padrão de difração do resíduo de usinagem, o que indica que a etapa de limpeza causou danos as fases presentes no resíduo.

Ao analisar o padrão de difração do cavaco limpo podemos observar que a fase  $\varphi$ , anteriormente presente no resíduo de usinagem, foi consumida pelo contato prolongado com acetona. Após esta etapa, o resíduo de usinagem é composto majoritariamente de ferro alfa e de óxidos de ferro, além de óxido e hidróxido de neodímio e óxido de boro. Com o objetivo de

quantificar as fases à base de ferro, uma análise de espectroscopia Mössbauer foi realizada e o resultado está apresentado na Figura 32.



O espectro Mössbauer apresentado na Figura 32, correspondente ao cavaco de limpeza rota 1, corrobora o resultado da difração de raios X indicando que o resíduo de usinagem foi degradado resultando, majoritariamente, em fases a base de ferro – ferro alfa e óxidos de ferro – com apenas 3 % de fase  $\phi$ , conforme apresentado na Tabela 4. Esta fase foi detectada na técnica de espectroscopia Mössbauer e não na difração de raios X devido a diferença na sensibilidade entre as técnicas.

Tabela 4 – Porcentagem das fases estimadas a partir dos parâmetros do espectro Mössbauer referente ao resíduo de usinagem de limpeza referente a rota 1.

	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B (%)	Fe alfa (%)	NdFeO <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (%)
Resíduo de usinagem de limpeza referente a rota 1	3	61	4	32

Fonte: da autora.

Estes resultados indicam que, apesar de eficiente para diminuição do teor de carbono, este procedimento de limpeza da rota 1 para remoção dos orgânico foi excessiva, ou seja, resultou em degradação ainda maior do resíduo de usinagem. Porém, uma vez que os elementos necessários para formação da fase  $\phi$  ainda estão presentes no cavaco limpo, existe a possibilidade de recuperação da fase mediante a redução dos óxidos e posterior difusão dos elementos.

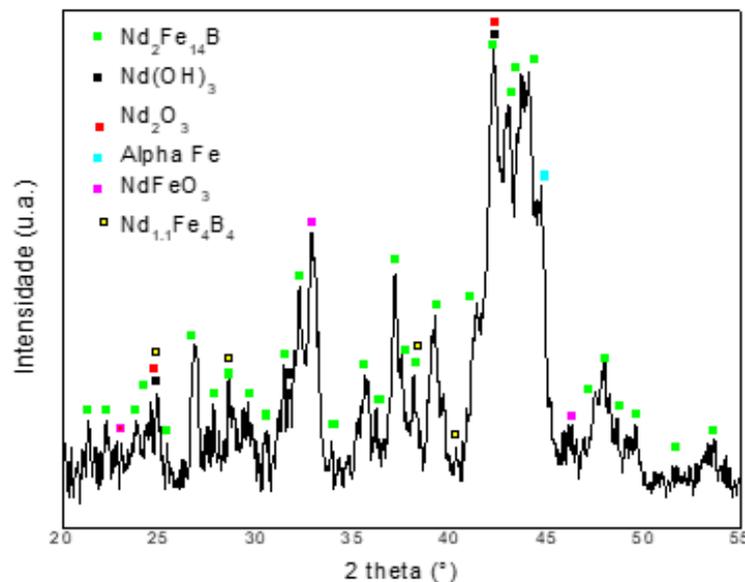
Mediante determinação da proporção de ferro e neodímio é possível verificar o potencial de recuperação da fase  $\phi$  quando este resíduo de usinagem limpo for submetido ao processo de redução calciotérmica. De maneira simplificada e considerando que a quantidade

de boro é fixa, para formação de 100 % de fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  esta proporção de ferro para neodímio deve ser 7. A proporção de fases foi estimada mediante aplicação do método de Rietveld com o intuito de comparar valores antes e após o tratamento de redução calciotérmica. É importante ressaltar que o uso de um padrão de difração obtido por meio de uma varredura de maior qualidade resultará em maior precisão destes valores.

A proporção de ferro e neodímio para o resíduo de usinagem limpo com a rota 1 foi estimada em 8,5. Este valor é maior do que o esperado para a formação da fase  $\phi$  e, portanto, após aplicar o processo de redução calciotérmica haverá presença de ferro livre. Esta estimativa indica que a perda de material que ocorreu na limpeza da rota 1 afeta negativamente o processo de reciclagem, visto que impossibilita a recuperação total da fase.

Já para o caso do resíduo de usinagem de limpeza da rota 2, cujo padrão de difração está apresentado na Figura 33, percebe-se a presença das mesmas fases encontradas no padrão de difração do resíduo de usinagem. Isto significa que este procedimento de limpeza para remoção dos orgânicos não afetou drasticamente a estrutura cristalina do resíduo de usinagem. Este resíduo também foi submetido ao processo de redução calciotérmica e os resultados estão apresentados na seção a seguir.

Figura 33 – Padrão de difração de raios X para o resíduo de usinagem de limpeza referente a rota 2.



Fonte: da autora.

Em termos da eficiência do processo de limpeza para remoção de orgânicos, a limpeza da rota 1 mostrou-se mais eficiente em termos de redução do teor de carbono visto que o teor de carbono resultante foi menor do que para a limpeza da rota 2. Porém, a perda de material

desta limpeza resultou em maior degradação de elementos de interesse o que afeta negativamente a estratégia de reciclagem. Desta forma, a limpeza da rota 2 pode ser mais adequada visando a recuperação dos resíduos de usinagem via redução calciotérmica. Esta conclusão poderá ser confirmada após a aplicação do processo de recuperação.

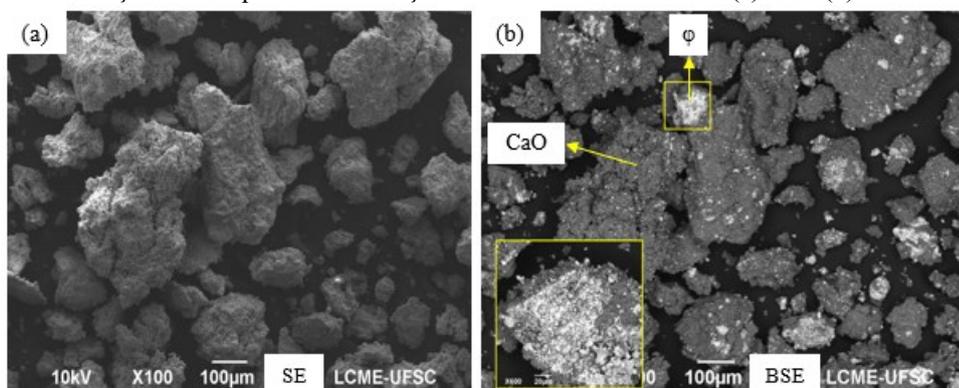
#### 4.2.2 Redução Calcio térmica

Os resíduos de usinagem limpos foram submetidos ao processo de redução calcio térmica seguindo os passos apresentados na seção de materiais e métodos. Os resultados estão descritos da seguinte maneira: inicialmente serão apresentados os resultados do processo de lavagem para remoção dos subprodutos, os quais valem para todos os processos de redução calcio térmica, ou seja, independem do material de entrada. Em seguida serão apresentados os resultados do processo de redução calcio térmica para os cavacos de limpeza da rota 1 e este capítulo será finalizado com o processo de redução calcio térmica para os resíduos de usinagem de limpeza da rota 2.

#### 4.2.3 Remoção dos subprodutos da reação

Conforme citado anteriormente, a etapa de lavagem para remoção dos subprodutos da reação de redução calcio térmica é uma etapa crítica do processo visto que pode consumir os teores da fase recuperada. Para avaliar a efetividade do processo de lavagem de remoção dos subprodutos, foram realizadas caracterizações de microscopia de varredura. A Figura 34 mostra a morfologia das partículas após o processo de redução calcio térmica.

Figura 34 - Micrografias do resíduo de usinagem após processo de redução calcio térmica sem lavagem para remoção dos subprodutos da reação com diferentes contrastes (a) SE e (b) BSE.



Fonte: da autora.

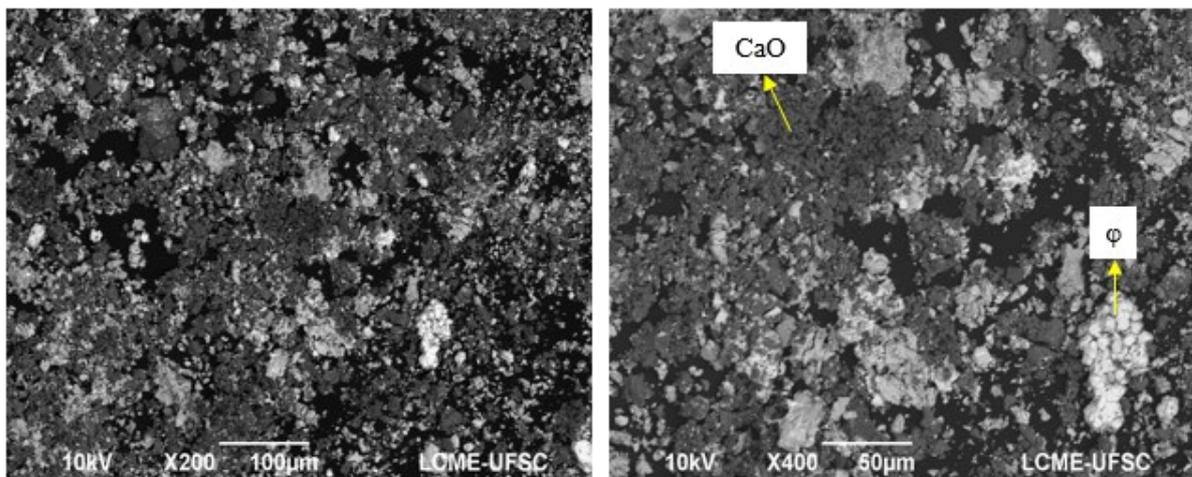
Na Figura 34 (a), com contraste de elétrons secundários (SE), pode-se observar a presença de aglomerados com tamanho superior ao tamanho de resíduo de usinagem. Na Figura

34 (b), mesma região da amostra porém, com contraste de elétrons retroespalhados (BSE), pode-se perceber que há diferença de composição química, sendo os aglomerados maiores, com coloração cinza escuro, formados pelos subprodutos da reação ou seja, óxido de cálcio (CaO) e os aglomerados menores, de coloração cinza claro, formados por partículas da fase  $\phi$  formada durante o processo.

Por meio da análise qualitativa da Figura 34 (b) é possível observar que a quantidade de subprodutos é superior a quantidade da fase  $\phi$ . Isto ocorre devido a quantidade de agente redutor cálcio metálico utilizada, a qual foi definida como 100 % em excesso em relação a quantidade indicada em cálculos estequiométricos. Além disso, percebe-se que há diferença no tamanho, sendo os aglomerados de subprodutos maiores do que as partículas da fase de interesse. Estas constatações indicam que os subprodutos estão envolvendo as partículas da fase de interesse e, portanto, é necessário removê-lo para avaliar corretamente a morfologia das partículas da fase formada após o processamento de redução calciotérmica.

Ao aplicar o processo de lavagem de subprodutos com 1 litro de solução para cada 100 gramas de resíduo recuperado, observou-se que a remoção dos subprodutos não foi efetiva. As micrografias apresentadas na Figura 35 mostram que após esta etapa houve um aumento na proporção da fase  $\phi$  (coloração cinza claro) mas que ainda há presença dos subprodutos da reação, CaO e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (coloração cinza escuro).

Figura 35 - Micrografias com contraste de elétrons retroespalhados após etapa de lavagem de subprodutos da redução calciotérmica com proporção de material a ser lavado e solução de 100 g:1 L.

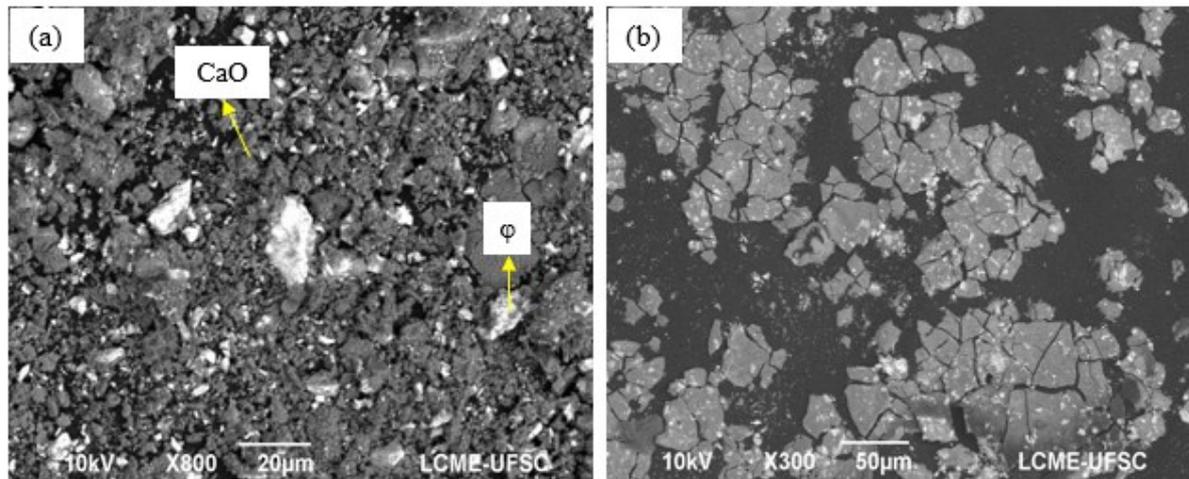


Fonte: da autora.

Os resíduos das etapas de lavagem dos subprodutos foram avaliados. A Figura 36 apresenta micrografias com contraste de elétrons retroespalhados dos resíduos das etapas, sendo

a Figura 36 (a) o resíduo da etapa de lavagem com água destilada, e Figura 36 (b) o resíduo da etapa de lavagem com solução de ácido acético.

Figura 36 - Micrografias com contraste de elétrons retroespalhados evidenciando a presença dos subprodutos da reação no resíduo das etapas de lavagem (a) resíduo da etapa de lavagem com água destilada (b) resíduo da etapa de lavagem com solução de ácido acético.



Fonte: da autora.

É possível perceber que, ambos os resíduos são formados por partículas de coloração cinza escuro, as quais correspondem aos subprodutos da reação,  $\text{CaO}$  e  $\text{Ca(OH)}_2$ , evidenciando a efetividade das etapas de lavagem. Porém, percebe-se também a presença de partículas com coloração cinza claro, sendo a quantidade e o tamanho das partículas maiores para o resíduo da etapa de água destilada do que para o resíduo da etapa de solução de ácido acético. Essas partículas são formadas por óxido de neodímio  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

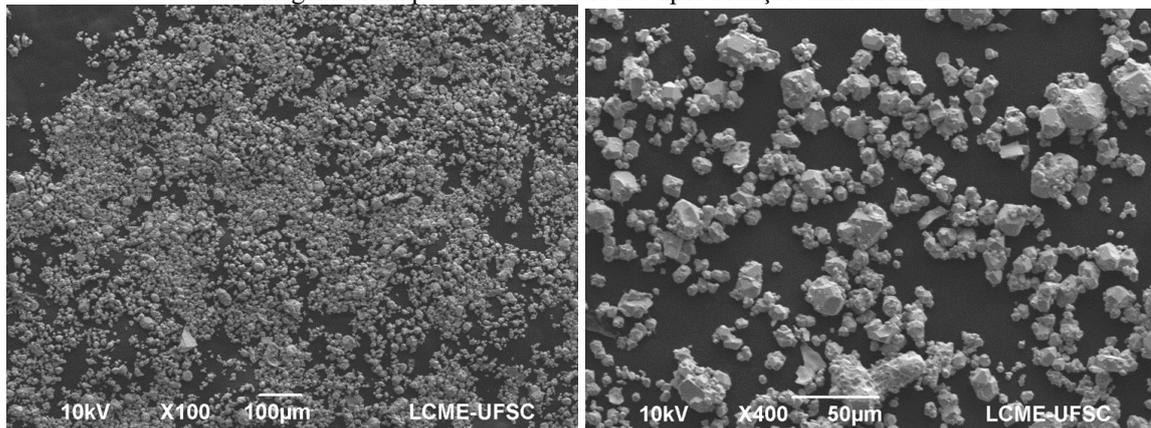
No caso do resíduo da etapa de água destilada, a perda pode referir-se ao neodímio que não reagiu completamente durante o processo de redução calciotérmica. Já no resíduo da solução de ácido acético, as partículas de neodímio removidas são as partículas com menores tamanhos de partícula. Em ambos os casos, as micrografias indicam a presença de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , mesmo a perda podendo ter ocorrido com o elemento neodímio na forma metálica e sendo oxidado após o contato com os fluidos utilizados na lavagem.

Devido as perdas observadas nos resíduos de lavagem dos subprodutos e a ineficiência do processo com proporção de resíduo recuperado para solução de 100 g:1 L, otimizações no processo de lavagem foram realizadas de forma a diminuir o tempo de permanência do resíduo recuperado nas etapas de lavagem dos subprodutos. Para isso, foram ajustadas as proporções de resíduo recuperado e de fluido – água destilada e solução de ácido acético. A proporção

otimizada foi 100 gramas de resíduo recuperado para cada 200 litros de fluido, ou seja, 100 g:2 L.

A Figura 37 mostra a morfologia das partículas do resíduo recuperado após a remoção dos subprodutos com a proporção de fluido de lavagem e de resíduo recuperado otimizada.

Figura 37 – Micrografia com contraste de elétrons retroespalhados do resíduo de usinagem recuperado. Resíduo de usinagem de limpeza referente a rota 1 após redução calciotérmica.



Fonte: da autora.

Nota-se que, diferentemente do resíduo de usinagem, a morfologia das partículas do resíduo recuperado é regular, com formatos semelhantes a tetrágonos. Uma vez que a fase  $\phi$  possui célula cristalina tetragonal, a análise da morfologia das partículas sugere que houve formação desta fase. O processo de recuperação da fase ocorreu por meio da difusão entre os elementos após a redução destes devido a presença do agente redutor. Essa informação sugere que o processo de redução calciotérmica é viável para recuperação da fase  $\phi$  a partir de resíduos com diferentes níveis de degradação desta fase desde que haja reagentes com quantidades compatíveis para a formação da estequiometria desejada. No caso de reaproveitamento de resíduos de usinagem, esta informação é relevante pois permite que, em operações industriais, os resíduos de usinagem provenientes de diferentes técnicas sejam reciclados de maneira conjunta. A possibilidade de armazenamento conjunto dos resíduos de diferentes técnicas de usinagem resulta em vantagens econômicas, uma vez que a armazenagem destes resíduos classificados como resíduos perigosos, resíduos da classe I, é feita em recipientes especiais, de acordo com normas de segurança.

É importante ressaltar que para garantir que houve completa remoção dos subprodutos da reação faz-se necessário a quantificação dos teores de cálcio no resíduo de usinagem recuperado, o que pode ser realizado em trabalhos futuros. Esta quantificação pode ser realizada

com técnicas de espectrometria como a de emissão ótica (ICP-OES) e não será abordada no presente trabalho.

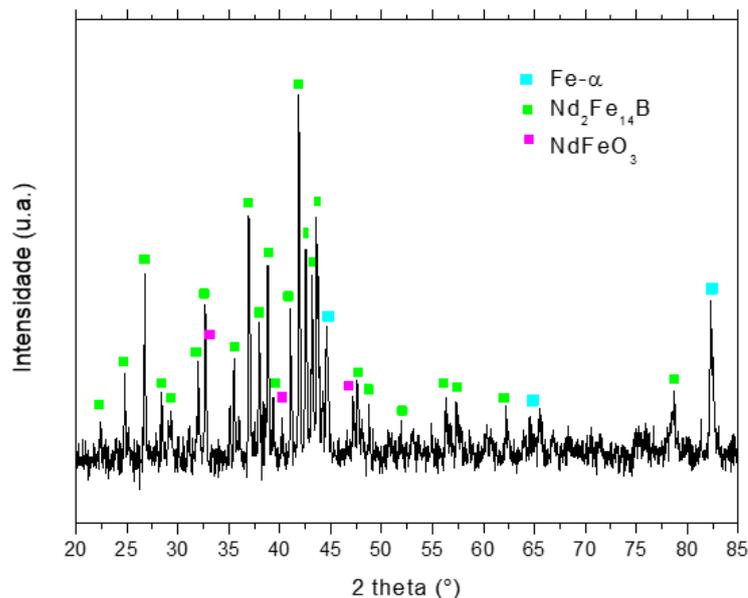
### 4.3 Recuperação da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Nesta subseção serão apresentados os resultados referente ao processamento de redução calciotérmica dos resíduos de usinagem limpos com as rotas 1 e 2.

#### 4.3.1 Resíduo de usinagem – limpeza referente a rota 1

A análise da estrutura das fases formadas no processo de redução calciotérmica foi realizada após a etapa de remoção dos subprodutos da reação. O produto da redução calciotérmica do resíduo de usinagem de limpeza da rota 1 foi submetido a esta limpeza de remoção de subprodutos e o padrão de difração está apresentado na Figura 38.

Figura 38 - Padrão de difração do resíduo recuperado. Resíduo de usinagem de limpeza referente a rota 1 após redução calciotérmica.



Fonte: da autora.

Este resultado indica que o processo de redução calciotérmica foi efetivo na recuperação da fase  $\phi$  visto que o padrão de difração apresenta a fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Também se verifica a presença da fase  $\text{NdFeO}_3$  e de ferro alfa.

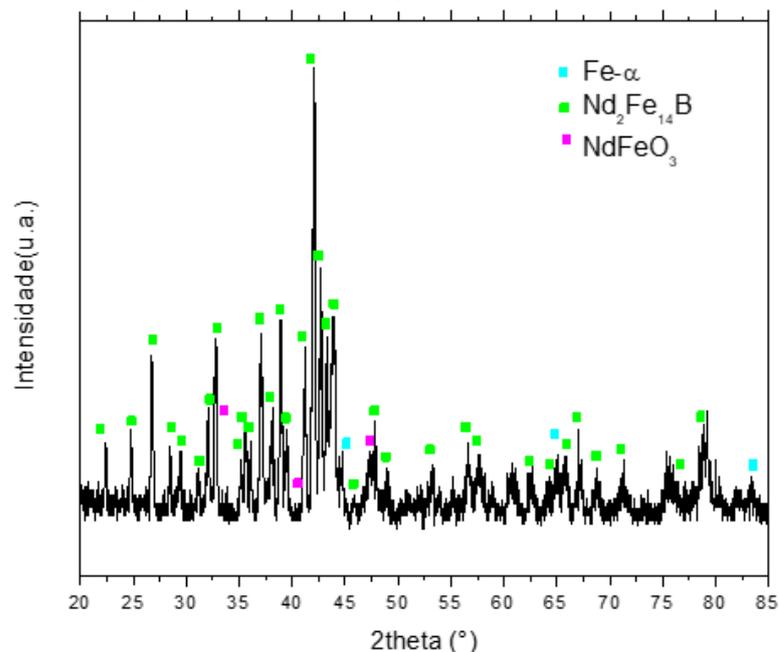
Além disto, este resultado demonstra que a etapa de remoção dos subprodutos da reação foi efetiva, visto que picos correspondentes aos subprodutos,  $\text{CaO}$  e  $\text{Ca(OH)}_2$ , não estão presentes. A presença de ferro alfa indica que não houve formação completa da fase de interesse. Como o resíduo de usinagem de limpeza da rota 1 sofreu perda de material e, portanto,

alterações na sua composição, a falta de neodímio pode ser uma das causas para que a reação ocorra de forma incompleta.

Novamente o método de Rietveld foi utilizado para determinar a proporção das fases após o processo de redução calciotérmica. Foi possível estimar que houve formação de 34 % de fase  $\varphi$  e 62 % de ferro alfa e 4 % de  $\text{NdFeO}_3$ . A proporção de fase  $\varphi$  recuperada é baixa e este resíduo recuperado não pode ser utilizado como matéria-prima para fabricação de novos ímãs. É importante ressaltar que a proporção de ferro neodímio foi mantida em comparação com o resíduo de usinagem limpo, o que demonstra que durante o processo de redução calciotérmica não houve perda de material.

Visando aumentar o rendimento de fase  $\varphi$  recuperada e compensar a perda de material ocorrida na etapa de limpeza de orgânicos de comprovar a hipótese de que a baixa proporção de fase  $\varphi$  formada está diretamente relacionada a esta perda, o mesmo resíduo de limpeza da rota 1 foi submetido ao processo de redução calciotérmica com adição de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . O resíduo limpo foi misturado com  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  na proporção de cavaco limpo e óxido de neodímio de 1:0,19 em peso, durante 30 minutos em misturador em Y. O padrão de difração do produto da reação de redução calciotérmica após a remoção dos subprodutos está apresentado na Figura 39.

Figura 39 - Padrão de difração do resíduo recuperado com adição de óxido de neodímio. Resíduo de usinagem de limpeza referente a rota 1 após redução calciotérmica.



Fonte: da autora.

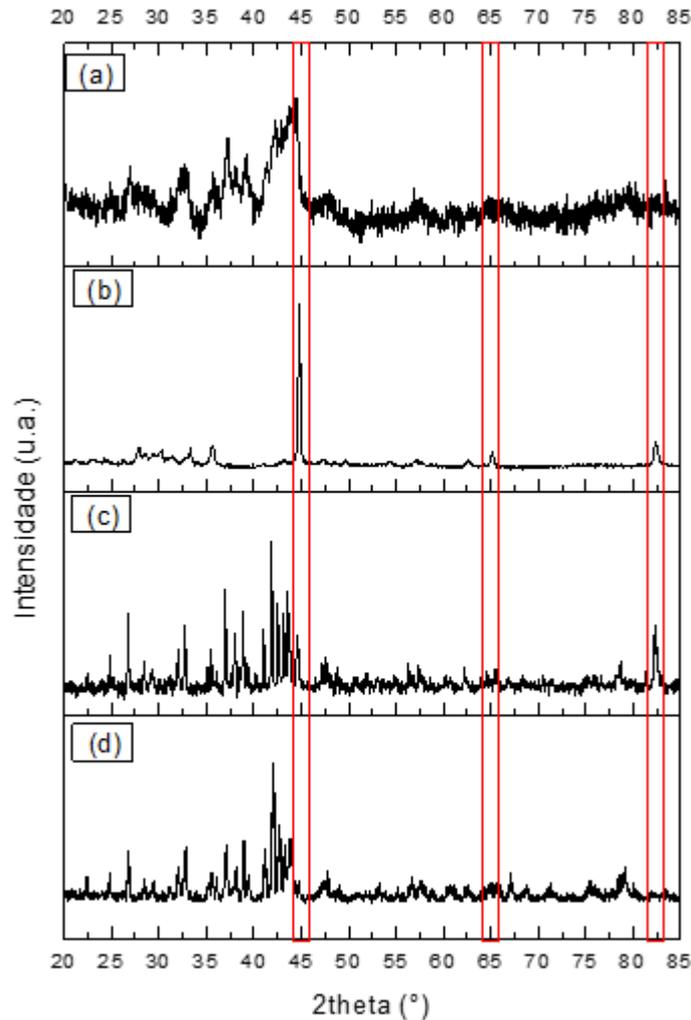
Nota-se que o padrão de difração também apresenta as três fases,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , a fase  $\text{NdFeO}_3$  e ferro alfa. Porém, o teor de ferro alfa diminuiu consideravelmente, indicando que o

excesso de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  foi benéfico. É preciso ressaltar que a utilização de material virgem apresenta problemas para a estratégia de reciclagem visto que esta tem como objetivo ser fonte secundária de matéria-prima, eliminando os custos e impactos ambientais associados à extração mineral. Desta forma, conclui-se que a perda de material na etapa de limpeza da rota 1 afetou negativamente o processo de reciclagem resultando em baixa recuperação da fase  $\phi$ .

Para permitir uma melhor visualização dos resultados, a Figura 40 apresenta os resultados dos padrões de difração de todos os estágios do processo de redução calciotérmica aplicado ao resíduo de usinagem de limpeza da rota 1. Pode-se perceber, a partir da comparação dos padrões de difração (a) do resíduo de usinagem e (b) do resíduo de usinagem após limpeza da rota 1, que a etapa de limpeza alterou significativamente a composição do resíduo. Além disso, os padrões de difração do resíduo após redução calciotérmica e após remoção dos subprodutos sem e com adição de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , (c) e (d) respectivamente, indicam que a fase de

interesse foi recuperada e que com adição de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  a quantidade de ferro alfa foi atenuada devido a compensação da perda de material.

Figura 40 - Padrão de difração das etapas do processamento de redução calciotérmica a partir de resíduos de usinagem. (a) Resíduo de usinagem, (b) Resíduo de usinagem limpo – rota 1, (c) após redução calciotérmica, (d) após redução calciotérmica com adição de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Picos de ferro alfa em destaque.



Fonte: da autora.

Visando corroborar a os dados referente ao processo de recuperação da fase  $\varphi$  a partir de resíduos de usinagem de limpeza da rota 1, foram realizadas análises de espectroscopia Mössbauer nas principais etapas do processamento. Estes resultados serão apresentados de maneira a permitir a comparação entre etapas e, serão correlacionados entre si e com os resultados dos padrões de difração.

Os espectros Mössbauer a temperatura ambiente de amostras nos principais estágios do processamento estão apresentados na Figura 41. A partir desta técnica, é possível analisar efeitos locais uma vez que permite o monitoramento da ocupação de certos sítios

cristalográficos. Além disso, é possível obter informações a respeito de ligações químicas e de propriedades estruturais. Neste trabalho, a análise foi utilizada para de determinação das fases a base de ferro e de suas quantidades de forma a validar os resultados obtidos nas análises de difração de raios X.

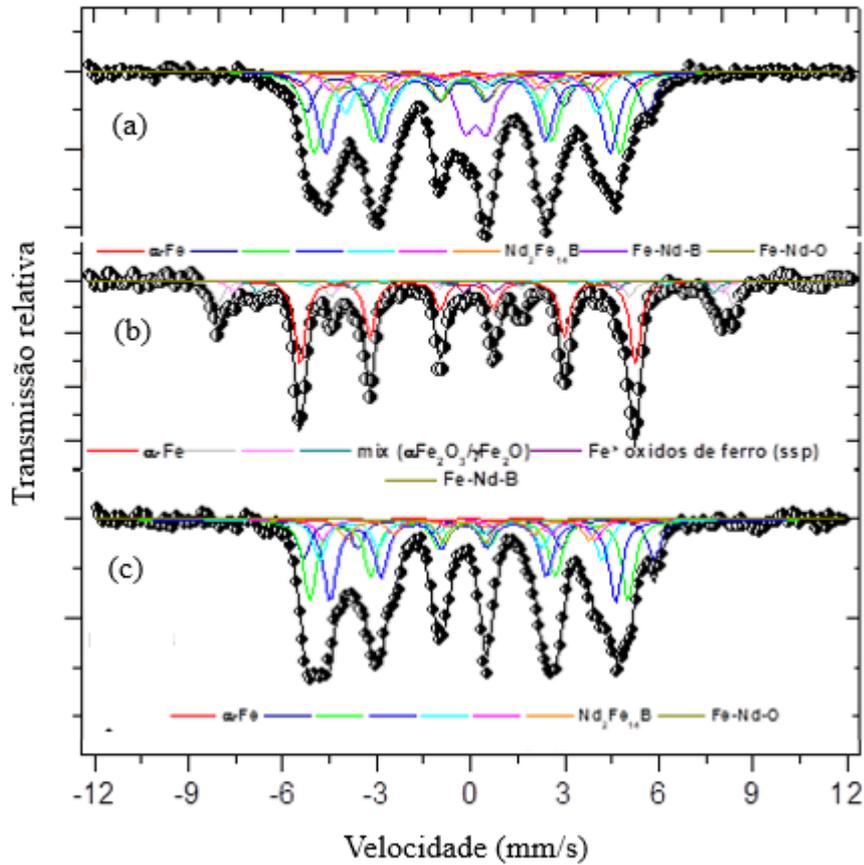
A comparação dos espectros Mössbauer do resíduo de usinagem após o corte, do cavaco de limpeza da rota 1 e do resíduo recuperado com adição de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  demonstra a presença da fase  $\varphi$  tanto no resíduo de usinagem quanto no resíduo recuperado, espectros (a) e (c) na Figura 41. Este resultado demonstra que o processo de reciclagem do resíduo de usinagem via redução calciotérmica foi efetivo. Além disso, a quantidade de fase  $\varphi$ , a qual é superior no resíduo recuperado do que no resíduo de usinagem, e a quantidade de ferro alfa, a qual foi diminuída após o processamento confirmam a eficácia deste processo. Conforme dito anteriormente, a utilização de material virgem não está de acordo com a estratégia de fontes secundárias de matéria-prima dos processos de reciclagem.

Em ambos os casos, é possível verificar que a fase  $\text{NdFeO}_3$  permanece intacta, este é um indício de que o processo de redução calciotérmica não foi efetivo para eliminação desta fase. Esta fase contribuirá para o aumento do teor de oxigênio do ímã produzido a partir do resíduo de usinagem e, portanto, este efeito deve ser monitorado. A eliminação desta fase não foi abordada no presente trabalho e precisa de maiores investigações.

O espectro Mössbauer referente ao resíduo de usinagem limpo, apresentado no espectro (b) da Figura 41, possui perfil diferente do encontrado em materiais à base de Nd-Fe-B. Este espectro é característico para amostras com alto teor de ferro alfa, e está de acordo com o resultado encontrado no padrão de difração de raios X desta amostra. Com isso, é possível confirmar que o processo de limpeza da rota 1 afetou a fase  $\varphi$  presente no resíduo de usinagem.

As fases encontradas foram ferro alfa, óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) além de uma pequena quantidade de fase à base de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

Figura 41 - Espectro Mössbauer das etapas do processamento de redução calcio térmica a partir de resíduos de usinagem, (a) Resíduo de usinagem, (b) Resíduo de usinagem limpo – rota 1, (c) Após redução calcio térmica com adição de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .



Fonte: da autora.

Além da confirmação das fases presentes, a análise permitiu a quantificação destas fases, Tabela 5.

Tabela 5 - Porcentagem das fases estimadas a partir dos parâmetros do espectro Mössbauer.

	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	Fe alfa	Nd-Fe-B	Nd-Fe-O	$\text{Fe}_x\text{O}_y$
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Resíduo de usinagem	84	3	9	4	-
Resíduo de usinagem recuperado (com adição de $\text{Nd}_2\text{O}_3$ )	96	<1	-	4	-

Fonte: da autora.

A quantidade de fases indesejadas no resíduo de usinagem, ou seja, fases a base de ferro que não possuem a estequiometria da fase  $\phi$ , contabilizam 16 % em área para o resíduo

de usinagem. Esta quantidade está dividida em Nd-Fe-B, Nd-Fe-O e de ferro alfa e corresponde a 9, 4 e 3 %, respectivamente. A presença do óxido de neodímio e ferro ( $\text{NdFeO}_3$ ) e a quantidade de ferro alfa sugerem que a fase  $\phi$  foi degradada uma vez que a formação de ferro alfa é, geralmente, evitada na produção de ímãs sinterizados à base de Nd-Fe-B devido a ser prejudicial para as propriedades magnéticas de um ímã. A presença destas fases corrobora os resultados de análise de teor de oxigênio, visto que sugerem que este teor deve ser superior ao esperado para oxidação completa da fase rica.

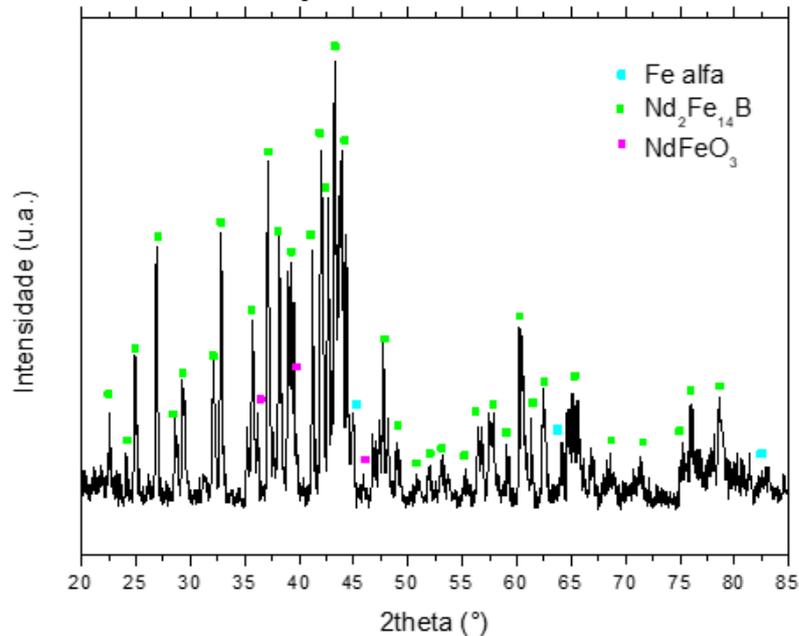
A quantificação das fases para a amostra do resíduo recuperado após processo de redução calciotérmica com adição de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  demonstra que a quantidade de fase  $\phi$  recuperada é de 96 %, com teor de ferro alfa menor do que 1 % e a fase  $\text{NdFeO}_3$  permaneceu com 4 %.

Com os resultados apresentados até o momento, principalmente os padrões de difração e os espectros Mössbauer, é possível compreender os fenômenos que ocorrem durante o processo de redução calciotérmica. Para o resíduo de usinagem de limpeza da rota 1, o processo de redução calciotérmica ocorreu com redução de mais de um óxido, visto que o resíduo é composto por óxidos de neodímio, de ferro e de boro. Ou seja, durante o processamento, ocorreu um processo de co-redução. A adição de excesso de óxido de neodímio foi necessária para compensar a perda de material da etapa de limpeza e resultou em aumento na proporção da fase  $\phi$ .

#### **4.3.2 Resíduo de usinagem de limpeza – rota 2**

A amostra resultante do processo de redução calciotérmica do resíduo de usinagem de limpeza da rota 2 foi avaliada via difração de raios X e o padrão de difração obtido está apresentado na Figura 42.

Figura 42 - Padrão de difração do resultado do processo de redução calciotérmica do resíduo de usinagem de limpeza referente a rota 2.



Fonte: da autora.

Mediante análise do padrão de difração da Figura 42, verifica-se a presença de fase  $\phi$ , de ferro alfa e da fase  $\text{NdFeO}_3$ . Mediante refinamento de Rietveld, a quantidade de fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  foi estimada em 97 %, e as demais fases somam 3 %. Portanto, o processo de redução calciotérmica se mostrou viável para a recuperação do resíduo de usinagem de limpeza da rota 2. Considerando os mesmos parâmetros do processo de redução calciotérmica, a quantidade de fase  $\phi$  recuperada foi superior para o resíduo de usinagem limpo com rota 2 do que para o resíduo de usinagem limpo com rota 1. Portanto, conclui-se que a limpeza da rota 2 resultou em maior quantidade de fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  recuperada apesar de apresentar um teor de carbono mais elevado. Isso indica que a etapa de limpeza do resíduo de usinagem é fundamental para otimizar o processo de recuperação deste resíduo. Visto que do ponto de vista da reciclagem, a não utilização de material virgem é preferível tanto em termos de custo quando em termos de impacto ambiental, a limpeza da rota 2 é considerada como mais adequada para a recuperação da fase  $\phi$  a partir de resíduos de usinagem de ímãs de Nd-Fe-B obtidos em operações de corte com fio diamantado. É importante ressaltar que o efeito do teor de carbono de resíduo de usinagem limpo com rota 2 deve ser analisado no reprocessamento deste após a aplicação do processo de redução calciotérmica.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, resíduos de usinagem de ímãs à base de Nd-Fe-B gerados em operações de corte com fio diamantado foram caracterizados e reprocessados por redução calciotérmica. Concluiu-se, que este processo é tecnicamente viável para a recuperação da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  a partir de resíduos de usinagem de ímãs à base de Nd-Fe-B. Além disto, foi possível determinar que a etapa de limpeza para remoção da contaminação orgânica do resíduo de usinagem pode afetar diretamente o processo de recuperação da fase de interesse visto que pode haver perda de material nesta etapa.

Ao analisar a morfologia e o tamanho dos resíduos de usinagem, concluiu-se que a remoção de material durante as operações de corte com fio diamantado ocorreu intragranularmente e que alguns grãos da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  podem ter se desprendido completamente devido a reação da fase rica em neodímio com a água do fluido de corte.

As principais fontes de contaminação do resíduo de usinagem são o ar atmosférico e o fluido lubrificante-refrigerante, os quais resultam em contaminação de oxigênio e carbono. O teor de oxigênio do resíduo de usinagem foi de 57.000 ppm e o teor de carbono foi de 18.900 ppm.

Devido ao alto teor de carbono do resíduo de usinagem, verificou-se a necessidade de aplicação de uma etapa de limpeza no resíduo para remoção de contaminação orgânica antes de iniciar o processo de recuperação. Esta etapa deve ser realizada de modo a evitar a perda de material visto que isto impacta diretamente na quantidade de fase  $\phi$  recuperada. Neste trabalho foram apresentados dois procedimentos de limpeza sendo que a limpeza da rota 2 resultou em redução de 76 % do teor de carbono sem alterações na composição do resíduo de usinagem. A rota 1 foi mais efetiva em termos da redução do teor de carbono, porém houve perda de material a qual resultou baixo rendimento de fase  $\phi$  recuperada após o processo de redução calciotérmica. Desta forma, a limpeza da rota 2 foi considerada mais adequada.

A fase rica em neodímio, devido sua alta reatividade, foi degradada totalmente, resultando na formação de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nd}(\text{OH})_3$ . A fração de fase  $\phi$  degradada foi de 26 %, ou seja, ocorreu degradação parcial o que resultou em formação de ferro alfa. O elevado teor de oxigênio e a degradação das fases impossibilita a reutilização direta do resíduo de usinagem para a produção de novos ímãs.

A etapa de caracterização do resíduo de usinagem foi importante para compreender como ocorre o mecanismo de degradação das fases. Além disso, a caracterização de teor de contaminantes foi fundamental para a determinação do procedimento de limpeza a ser aplicado e da correta da quantidade de agente redutor a ser utilizada.

Conclui-se, portanto, a partir dos resultados e discussões apresentados nesta dissertação, que o processo de redução calciotérmica é viável para a recuperação de resíduos de usinagem de ímãs à base de Nd-Fe-B. Foi possível recuperar 97 % de fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mediante redução calciotérmica do resíduo de usinagem de limpeza com a rota 2. Os parâmetros utilizados para o processamento do resíduo de usinagem limpo foram temperatura de 1000 °C, patamar de 6 horas e resfriamento lento, além disso, utilizou-se 100 % em excesso de cálcio. Este material recuperado pode ser utilizado como matéria-prima para fabricação de ímãs compósitos.

Além disso, a proporção entre material recuperado e solvente na etapa de lavagem dos subprodutos da reação de redução calciotérmica afeta a remoção dos subprodutos. A proporção inadequada resultará em perda de material recuperados, portanto, esta etapa de lavagem teve a relação material recuperado e solvente otimizada, resultando em remoção completa do óxido e hidróxido de cálcio. A proporção de material a ser lavado e solvente otimizada foi de 100 g:2 L.

Neste trabalho foi possível determinar um procedimento de avaliação do resíduo de usinagem e de recuperação da fase  $\phi$  degradada. A avaliação do resíduo deve ser realizada mediante determinação do teor de contaminantes, principalmente oxigênio e carbono, e das fases encontradas após o procedimento de limpeza de remoção dos orgânicos. A recuperação do resíduo realizada com excesso de agente redutor com tempo e temperatura de tratamento de 1000 °C e 6h resulta em alto teor de recuperação de fase  $\phi$ .

Em resumo, considera-se que o processo de redução calciotérmica é tecnicamente viável para a recuperação da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  a partir de resíduos de usinagem oxidados de ímãs à base de Nd-Fe-B.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As contribuições deste trabalho foram importantes para verificação da viabilidade técnica da aplicação do processo de redução calciotérmica para recuperação da fase  $\phi$  a partir de resíduos de usinagem de ímãs de Nd-Fe-B. Para que este processo seja considerado como uma rota adequada para reciclagem de resíduos da produção de ímãs, faz-se necessário uma continuidade deste trabalho. Portanto, é possível traçar algumas sugestões para trabalhos futuros como a realização de medidas magnéticas no resíduo recuperado, a diminuição do excesso de cálcio utilizado visando redução do custo dos reagentes e a aplicação do processo de redução calciotérmica em resíduos de usinagem de ímãs de diversas classes, além da produção de ímãs compósitos utilizando o resíduo recuperado como matéria-prima, de modo a verificar o efeito da adição deste resíduo recuperado nas propriedades magnéticas do ímã. Para a aplicação deste resíduo recuperado como matéria-prima para fabricação de ímãs sinterizados é necessário reduzir o teor de carbono para valores menores do que 1000 ppm. Além disso, por estar relacionado a temática de reciclagem, sugere-se que sejam realizados estudos de viabilidade econômica e ambiental referente ao processo de recuperação dos resíduos via redução calciotérmica.

## REFERÊNCIAS

- ARNOLD MAGNETIC. Magnetic Hysteresis Loop. [s.l: s.n.].
- ASABE, K. et al. Recycling of rare earth magnet scraps: Part I carbon removal by high temperature oxidation. **Materials Transactions**, 2001. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0035717735&partnerID=40&md5=eabc19720e5a4d6b8ee59252f1e6f62e>>
- BIFANO, T. G.; DOW, T. A.; SCATTERGOOD, R. O. Ductile-Regime Grinding: A New Technology for Machining Brittle Materials. **Journal of Engineering for Industry**, v. 113, n. 2, p. 184, 1991.
- BUDZYŃSKI, M. et al. Mössbauer study of treated Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. **Nukleonika**, v. 60, n. 1, p. 7–10, 2015.
- CIMM, 2018. Estudo do cavaco. Disponível em <[https://www.cimm.com.br/portal/material\\_didatico/3632-estudo-do-avaco#.XGIV9aJKjIV](https://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/3632-estudo-do-avaco#.XGIV9aJKjIV)>. Acesso em fevereiro/2019
- CONSTANTINIDES, S. Market Outlook for Ferrite, Rare Earth and other Permanent Magnets. The International Forum on Magnetic Applications, Technologies & Materials. **Anais...Jacksonville: 2016**
- COSTA, E. C. Corte de silício monocristalino com fio diamantado contínuo. p. 142, 2019.
- DEGRI, M. J. J. The Processing and Characterisation of Recycled NdFeB-type Sintered Magnets. [s.l: s.n.].
- Duramagnetics INC, Machined Magnets, Sylvania Ohio,. Disponível em: <<https://www.duramag.com/techtalk/tech-briefs/machined-magnets/>>. Acesso em: dezembro 2019
- DIEHL, O. et al. Towards an Alloy Recycling of Nd–Fe–B Permanent Magnets in a Circular Economy. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 4, n. 2, p. 163–175, 2018.
- EDGLEY, D. S. et al. Characterisation of high temperature oxidation of Nd□Fe□B magnets. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 173, n. 1–2, p. 29–42, 1997.
- ERECON. Strengthening the supply european rare earths supply-chain. **Working Papers**, 2015.
- FARIA, R. N.; LIMA, L. F. C. P. Introdução ao magnetismo dos materiais. São Paulo, S.P.: Editora Livraria da Física, 2005.
- FARR, M. A study on the impact of surface and bulk oxidation on the recyclability of NdFeB

magnets. n. May, p. 119, 2013.

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

FIRDAUS, M. et al. High temperature oxidation of rare earth permanent magnets. Part 1 – Microstructure evolution and general mechanism. **Corrosion Science**, v. 133, n. September 2017, p. 374–385, 2018.

FIRST4MAGNETS; Grades of Neodymium magnet grades, Tuxford – England. Disponível em: <<https://www.first4magnets.com/tech-centre-i61/information-and-articles-i70/neodymium-magnet-information-i82/grades-of-neodymium-magnets-i92>> Acesso em: fevereiro 2019

MERKUS, H. G. Particle Size Measurements: Fundamentals, Practice, Quality. [s.l.: s.n.]

GUTFLEISCH, O. et al. Recycling used ND-FE-B sintered magnets via a hydrogen-based route to produce anisotropic, resin bonded magnets. **Advanced Energy Materials**, v. 3, n. 2, p. 151–155, 2013.

GÜTLICH, P. B., E; TRAUTWEIN AX. Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry. **Springer**, 2011.

HERBST, J. F. R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B materials: Intrinsic properties and technological aspects. **Reviews of Modern Physics**, v. 63, n. 4, p. 819–898, 1991.

HOLC, J.; BESENIČAR, S.; KOLAR, D. A study of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B and a neodymium-rich phase in sintered NdFeB magnets. **Journal of Materials Science**, v. 25, n. 1, p. 215–219, 1990.

HORIBA SCIENTIFIC. A Guidebook to Particle Size Analysis. p. 1–32, 2017.

KIM, A. S. Effect of oxygen on magnetic properties of Nd-Fe-B magnets. **Journal of Applied Physics**, v. 64, n. 10, p. 5571–5573, 1988.

KLOSSEK, P.; KULLIK, J.; VAN DEN BOOGAART, K. G. A systemic approach to the problems of the rare earth market. **Resources Policy**, v. 50, p. 131–140, 2016.

KRUSE, S. et al. Influencing Factors on the Melting Characteristics of NdFeB-Based Production Wastes for the Recovery of Rare Earth Compounds. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 3, n. 1, p. 168–178, 2017.

LALANA, E. H. Permanent magnets and its production by powder metallurgy. **Revista de Metalurgia**, v. 54, n. 2, 2018.

LI, L. et al. Machinability of NdFeB magnet via wire and sinking EDM methods. **Indian Journal of Engineering and Materials Sciences**, v. 22, n. 4, p. 407–413, 2015a.

LI, L.; NIU, Z. W.; ZHANG, J. H. Investigation of Material Removal Mechanism in EDM of

- Sintered NdFeB Permanent Magnet. **Key Engineering Materials**, v. 334–335, p. 937–940, 2007.
- LI, X. T. et al. Large batch recycling of waste Nd-Fe-B magnets to manufacture sintered magnets with improved magnetic properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 649, p. 656–660, 2015b.
- LOPES, L. U. et al. Study of carbon influence on magnetic properties of metal injection molding Nd-Fe-B based magnets. **Materials Science Forum**, v. 727–728, p. 124–129, 2012.
- MACHIDA, K. et al. Effective Recovery of Nd-Fe- B Sintered Magnet Scrap Powders as Isotropic Bonded Magnets. **The Chemical Society of Japan - Chemistry Letters**, v. 32, n. 7, p. 628–629, 2003.
- MCCAIN, S. Characterisation of the Aqueous Corrosion Process in NdFeB Melt Spun Ribbon and MQI Bonded Magnets. n. September, p. 247, 2011.
- MINOWA, T.; SHIMAO, M.; HONSHIMA, M. Microstructure of Nd-rich phase in Nd-Fe-B magnet containing oxygen and carbon impurities. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 97, n. 1–3, p. 107–111, 1991.
- MORETO, J. A. et al. Espectroscopia Mössbauer e refinamento estrutural no sistema cerâmico isomórfico ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-( $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). **Ceramica**, v. 53, n. 326, p. 175–179, 2007.
- MUHAMMED, S. M. A. **The Processing and Characterisation of Recycled NdFeB based Magnets**. [s.l.] University of Birmingham, 2013.
- MÜLLER, K. Schulprojekt: Apotheke trifft Schule. **Pharmazeutische Zeitung**, v. 158, n. 45, 2013.
- NAMKUNG, S.; KIM, D. H.; JANG, T. S. Effect of particle size distribution on the microstructure and magnetic properties of sintered NdFeB magnets. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 28, n. 2, p. 185–189, 2011.
- ÖCHSNER, A. **Properties and Characterization of Modern Materials**. [s.l: s.n.].
- OLIVEIRA, M. C. L. DE. Estudo da influência do campo magnético na resistência à corrosão em ímãs permanentes de Nd-Fe-B. p. 105, 2004.
- ÖNAL, M. A. R. et al. Hydrometallurgical recycling of NdFeB magnets: Complete leaching, iron removal and electrolysis. **Journal of Rare Earths**, v. 35, n. 6, p. 574–584, 2017.
- RISTOW JUNIOR, W. **Produção da Liga Ternária Nd-Fe-B via Redução Difusão**. [s.l.] Federal University of Santa Catarina, 1991.
- SAGAWA, M. et al. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited). **Journal of Applied Physics**, v. 55, n. 6, p. 2083–2087, 1984.

- SAGUCHI, A. et al. Recycling of rare earth magnet scraps Part III carbon removal from Nd magnet grinding sludge under vacuum heating. **Materials Transactions**, v. 43, n. 2, p. 256–260, 2002.
- SASAKI, T. T. et al. Effect of carbon on the coercivity and microstructure in fine-grained Nd-Fe-B sintered magnet. **Acta Materialia**, v. 84, p. 506–514, 2015.
- SCHULZE, R.; BUCHERT, M. Estimates of global REE recycling potentials from NdFeB magnet material. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 113, p. 12–27, 2016.
- SHERIDAN, R. S.; HARRIS, I. R.; WALTON, A. The development of microstructure during hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination treatment of sintered neodymium-iron-boron-type magnets. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 401, p. 455–462, 2016.
- SKULJ, I.; EVANS, H. E.; HARRIS, I. R. Oxidation of NdFeB-type magnets modified with additions of Co, Dy, Zr and v. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 4, p. 1324–1333, 2008.
- SOUZA, R. D. de; Development of a diamond wire welding device. p. 100, 2019.
- WALACHOWICZ, F. et al. Verbundprojekt: Recycling von Elektromotoren - MORE: Teilprojekt: Ökobilanz der Recyclingverfahren. Projekt gefördert im Rahmen des Programms "Schlüsseltechnologien für die Elektromobilität (STROM) des BMBF. n. February 2015, 2014.
- WILLIAMS, A.J., 1994. Hydrogen absorption and desorption studies on NdFeB type alloys used for the production of permanent magnets. PhD Thesis, University of Birmingham.
- Arnold Magnetic Technologies; Magnet Manufacturing Process; Rochester, NY. Disponível em: <<https://www.arnoldmagnetics.com/resources/magnet-manufacturing-process/>>.
- Acesso em: dezembro 2019
- YANG, Y. et al. REE Recovery from End-of-Life NdFeB Permanent Magnet Scrap: A Critical Review. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 3, n. 1, p. 122–149, 2017.
- YUE, M. et al. Short-process method for preparing sintered ndfeb magnets with high magnetic properties recycling from NdFeB sludge; United States Patent US 9,728,310 B2, , 2017.
- YUE, M. et al. Recycling of Nd-Fe-B Sintered Magnets Sludge via the Reduction-Diffusion Route to Produce Sintered Magnets with Strong Energy Density. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6547–6553, 2018.
- ZAKOTNIK, M.; HARRIS, I. R.; WILLIAMS, A. J. Multiple recycling of NdFeB-type sintered magnets. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 469, n. 1–2, p. 314–321, 2009.
- ZAKOTNIK, M.; TUDOR, C. O. Commercial-scale recycling of NdFeB-type magnets with grain boundary modification yields products with “designer properties” that exceed those of

starting materials. **Waste Management**, v. 44, p. 48–54, 2015.