



DIAGNÓSTICO DAS TENDÊNCIAS PARA O ACESSO A FONTES ALTERNATIVAS DE TERRAS RARAS A PARTIR DE PRODUTOS ACABADOS: RECICLAGEM DE ÍMÃS PERMANENTES

Juliana Vilanova Amaral

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Marisa Nascimento

Rio de Janeiro

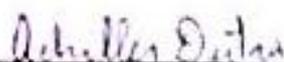
Fevereiro de 2014

DIAGNÓSTICO DAS TENDÊNCIAS PARA O ACESSO A FONTES ALTERNATIVAS
DE TERRAS RARAS A PARTIR DE PRODUTOS ACABADOS. RECICLAGEM DE
IMÃS PERMANENTES

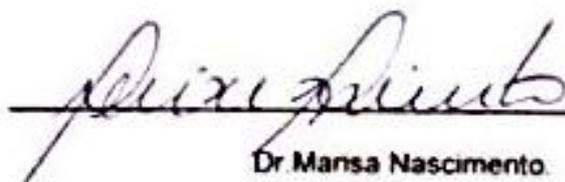
Juliana Vilanova Amaral

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE
ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRA METALÚRGICA.

Examinada por:



Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra



Dr. Mansa Nascimento



Prof. Giselle de Mattos Araújo

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO de 2014

Amaral, Juliana Vilanova

Diagnóstico das tendências para o acesso a fontes alternativas de terras raras a partir de produtos acabados: reciclagem de imãs permanentes. / Juliana Vilanova Amaral. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2013.

X, 52 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra
Marisa Nascimento

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2014.

Referências Bibliográficas: p 45-48.

1. Terras Raras. 2.Imãs permanentes. 3.Reciclagem. I. Dutra, Achilles Junqueira Bourdot. II. Nascimento, Marisa. III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Metalúrgica. IV. Diagnóstico das tendências para o acesso a fontes alternativas de terras raras a partir de produtos acabados: reciclagem de imãs

À meus pais
Tânia Maria Vilanova de Carvalho e
Luiz Claudio de Souza Amaral

Agradecimentos

Primeiramente à Deus por ter guiado meus passos nessa trajetória.

À minha família, por sua capacidade de acreditar e investir em mim. Mãe, seu cuidado e dedicação foi que me deram, em alguns momentos, a esperança para seguir. Pai, sua presença significou segurança e certeza de que não estou sozinha nessa caminhada.

Ao meu irmão Claudio Vinicius pela alegria de todos os dias e à minha irmã Tatiana por ser minha melhor amiga, conselheira e estar do meu lado em todos os momentos.

Ao meu namorado Marcel, pessoa com quem amo partilhar a vida, melhor amigo e companheiro de todas as horas. Obrigada pelo carinho, paciência, compreensão, amor, solidariedade inefável e por sua capacidade de me trazer paz.

Aos meus amigos, pelas alegrias, tristezas e dores compartilhadas. Com vocês, as pausas entre um parágrafo e outro de produção melhora tudo o que tenho produzido na vida.

As Migs Andrea Pedroza, Carla Nazareth e Carolina Bogéa por meacompanharem do começo ao fim dessa trajetória, tornando-a mais divertida.

À Pesquisadora Marisa Nascimento que deu todo o apoio necessário para o desenvolvimento desse trabalho. Quero agradecer pelos ensinamentos e paciência.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Metalurgista.

Diagnóstico das tendências para o acesso a fontes alternativas de terras raras a partir de produtos acabados: reciclagem de ímãs permanentes.

Juliana Vilanova Amaral

Janeiro / 2014

Orientador: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Curso: Engenharia Metalúrgica

Nos últimos anos, com o desenvolvimento tecnológico, a demanda por metais de terras raras cresceu consideravelmente e tem previsões de continuar crescendo.

A China se tornou a maior produtora de terras raras nas últimas décadas, chegando a atingir 97% da produção mundial. Muitos países pararam de produzir e ficaram dependentes da exportação chinesa. Mas a China no ano de 2010 restringiu a exportação desses minerais.

Em vista do novo cenário mundial pesquisas têm sido realizadas no intuito de encontrar uma fonte alternativa de terras raras ou materiais substitutos.

O presente trabalho visou estudar a reciclagem de ímãs permanentes como uma possível fonte de terras raras. A reciclagem de ímãs de terras raras teria um efeito estabilizador sobre preço, oferta e qualidade. O trabalho abrange alguns processos de reciclagem existentes, além das fontes minerais mais empregadas na obtenção das terras raras, as principais reservas mundiais desses elementos e o ponto de vista mundial. Apresenta-se um balanço entre oferta e demanda de produtos de terras raras.

Palavras – chaves: terras raras, ímãs permanentes, reciclagem

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/ UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for degree of Engineer.

Diagnostic trends for access to alternative sources of rare earths from finished products: recycling of permanent magnets.

Juliana Vilanova Amaral

January / 2014

Advisor: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Course: Metallurgical Engineering

Because of the crescent development in the latest years, the demand for rare earth metals has been increasing steadily, and it is expected to continue increasing. China became the biggest producer of rare earth elements (REE) in the last decades, being responsible for 97% of the total world production. This led other countries to stop producing them, becoming dependent of the Chinese production and exportation. But then, in 2010, China restricted the exportation of REE.

Taking into consideration the new world stage, new researches are being developed, with the goal of finding alternatives sources of REE or even other materials to replace them. This paper is about the study of recycling permanent magnets as a possible source of REE. Recycling would stablish a standard on price, supply and quality. The paper includes some already available recycling processes, the main sources of those elements and a worldwide point of view. A balance between supply and demand of rare earth elements is also shown.

Keywords: Rare Earth Elements (REE), rare earth metals, permanent magnets, recycling

Sumário

	Página
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 HISTÓRICO DAS TERRAS RARAS.....	3
2.1.1 Reservas de Terras Raras.....	6
2.2 CADEIA PRODUTIVA.....	10
2.3 MERCADO DE TERRAS RARAS.....	12
3 USOS E APLICAÇÕES DAS TERRAS RARAS	16
3.1 CATALISADOR.....	17
3.2 MATERIAIS LUMINESCENTES.....	18
3.3 BATERIA.....	19
3.4 IMÃ PERMANENTE.....	20
3.4.1 Aplicações Consolidadas.....	22
3.4.2 Aplicações em Maturação.....	24
3.4.3 Aplicações Novas.....	25
4 DEMANDA DOS IMÃS PERMANENTES	30
5 RECICLAGEM DOS IMÃS PERMANENTES	33
6 DIAGNOSTICO DO CENÁRIO NACIONAL	41
7 CONCLUSÃO	44
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45
9 APÊNDICE I	49

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Tabela Periódica	4
Figura 2. Reserva global de óxidos de terras raras em 2011 (USGS).....	6
Figura 3. Depósitos e ocorrências de terras-raras no Brasil	8
Figura 4. Exemplo da cadeia produtiva do minério de Bastnasita	12
Figura 5. Participação chinesa no mercado de TR	14
Figura 6. Preço das TR	15
Figura 7. Preços dos óxidos de Európio, Diprócio e Térbio de 2001 a 2010.....	19
Figura 8. Demanda de bateria Ni-MH por aplicação final	20
Figura 9. Composição típica dos ímãs de neodímio	21
Figura 10. Localização dos ímãs de neodímio em discos rígidos.....	23
Figura 11. Aplicações de ímãs e elementos de terras raras em veículos híbridos.	25
Figura 12. Geradores eólicos com: (a) máquina com caixa de engrenagem e (b) gerador síncrono com ímã permanente.....	28
Figura 13. Demanda de terras raras, por aplicação, em 2010.....	30
Figura 14. Fluxograma do método de Sais fundidos.....	35
Figura 15. Fluxograma do método hidrometalúrgico	36
Figura 16. Fluxograma do método de extração com magnésio líquido	38
Figura 17. Fluxograma do método de refundição.....	39
Figura 18. Fluxograma do método de moagem e re-sinterização	41

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1. Modo de ocorrência dos principais minerais portadores de TR.....	5
Tabela 2. Conteúdo de terras raras das principais e potenciais fontes minerais	9
Tabela 3. Aplicações dos principais elementos de terras raras	17
Tabela 4. Demanda de TR devido a geradores eólicos de ímãs permanentes.....	29
Tabela 5. Previsão de demanda de TR, segundo aplicação (em mil toneladas/ano). .	31
Tabela 6. Compilação de estimativas para a demanda de aplicações de ímã (em toneladas/ano).....	32
Tabela 7. Relação entre as aplicações e os produtos de TR.....	49

1. INTRODUÇÃO

As terras raras (TR) são uma classe de elementos essenciais para o desenvolvimento da indústria moderna, infraestrutura e fabricação de produtos utilizados diariamente. São a matéria prima necessária para a concepção e desenvolvimento de artefatos de alta complexidade e são constituintes de várias das chamadas “tecnologias verdes”.

A China detém atualmente o monopólio do mercado de terras raras, respondendo por mais de 95% da produção mundial de 2000 a 2012 (BINNEMANS, 2013). O Brasil já chegou a ser um grande fornecedor no mercado, no entanto, atualmente sua produção não é significativa (ROCIO, 2012).

A estimativa da demanda mundial de terras raras para 2014 é de até 190 mil toneladas/ano (SCHÜLLER, 2011), muito embora a produção mundial seja de 134 mil toneladas/ano atualmente (ROCIO, 2012). A empresa australiana Lynas considera um aumento de demanda de 9% ao ano para o mercado de terras raras como um todo e de 12% para o de ímãs. Os ímãs TR desempenharão o papel de puxadores da demanda das terras raras, por serem a aplicação de maior necessidade destes tipos de minerais (LIMA, 2012a). De acordo com HOLLINS (2012) a demanda de óxido de elementos de terras raras deverá ser maior que a oferta até 2015 ocasionando aumento dos preços e a busca por soluções alternativas. Um exemplo está no suprimento de óxido de disprósio, que deverá ter uma demanda de até 3 mil toneladas, mas um suprimento de somente até 2 mil toneladas. Diante dessas informações aliadas às frequentes restrições à exportação impostas pela China, mostra-se a necessidade da busca por fontes alternativas de terras raras.

O objetivo desse trabalho é a elaboração de um diagnóstico das tendências para o acesso a fontes alternativas de terras raras sob o aspecto da indústria de ímãs permanentes, para a reciclagem desses produtos acabados. As técnicas existentes, os

desafios tecnológicos e as questões brasileiras relativas aos processos de obtenção de terras raras provenientes dessas fontes secundárias são os principais temas abordados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Histórico das Terras Raras

De acordo com o U.S. Geological Survey (USGS), compreende-se como elementos de Terras Raras um grupo relativamente abundante de 17 elementos químicos metálicos. Sendo 15 desses elementos fazem parte da família dos lantanídeos na tabela periódica com número atômico entre 57 e 71, mais os elementos Escândio de número atômico 21 e o Ítrio de número atômico 39 que foram agrupados com a família dos lantanídeos devido a suas propriedades físico-químicas semelhantes.

A similaridade entre as propriedades dos elementos é proveniente do fato de todos formarem íons estáveis 3^+ de tamanho igual. Algumas diferenças existentes no comportamento químico são consequência do pequeno, porém significativo, decréscimo no raio iônico com o aumento do número atômico.

A dificuldade de separação dos metais de terras raras devido às semelhanças químicas torna-os caros. Seu uso industrial foi limitado até serem desenvolvidas técnicas de separação de alto rendimento, como a troca iônica, cristalização fracionada e extração líquido-líquido nas décadas de 1950 e de 1960.

Os elementos de terras raras são separados em duas categorias, as terras raras leves e as terras raras pesadas. No grupo das terras raras leves encontram-se os elementos Lantânio, Cério, Praseodímio, Neodímio, Promécio e Samário com o número atômico entre 57 - 62 e no grupo das terras raras pesadas estão presentes os elementos Európio, Gadolínio, Térbio, Disprósio, Hólmio, Érbio, Túlio, Itérbio e Lutécio com o número atômico entre 64- 71 mais o Escândio e Ítrio como mostra a Figura 1.

Os elementos de terras raras leves são mais predominantes e geralmente usados em aplicações de alta tecnologia.

tório, urânio, itérbio e zircônio) e loparita (constituído principalmente por cério). A Tabela 1 contém os modos de ocorrência dos principais minerais portadores de TR.

Tabela 1. Modo de ocorrência dos principais minerais portadores de TR. Adaptado de [7]

Mineral	Ocorrência
Gadolinita	Em veios pegmatíticos, principalmente
Bastnasita	Em pegmatitos de granitos alcalinos e depósitos metassomáticos
Monazita	Em granitos, gnaisses, aplitos e pegmatitos e em depósitos detríticos (areias)
Allanita	Em granitos, sienitos, dioritos e pegmatitos; em rochas metamórficas, ocorre em gnaisses, anfibolitos, skarnitos e outras; raramente como espécie detrítica (areias)
Xenotímio	Em granitos e pegmatitos
Loparita	Em rochas metamórficas e associado a intrusões máficas, sienitos nefelínicos e carbonatitos
Fergusonita	Em pegmatitos graníticos e rochas alcalinas
Samarskita	Em pegmatitos de granitos
Euxenita	Em pegmatitos
Argilas lateríticas	Íons retidos

2.1.1. Reservas de Terras Raras

O serviço geológico americano (United States Geological Survey - USGS) estima que as reservas globais da soma de todos os óxidos de terras raras em 2011 é de 113,8 Mt óxidos de terras raras (REO) de acordo com a Figura 2. A reserva é definida pelo USGS como “a parte de base de incidência que pode ser economicamente extraído ou produzido no momento da determinação”.

Estudos feitos pela Sociedade Chinesa de Terras Raras apontam a existência de reservas em 34 países. As maiores reservas encontram-se na China, na Comunidade dos Estados Independentes (CEI), nos Estados Unidos da América (EUA), na Índia e na Austrália.

Estimativa da reserva global de óxido de terras raras (2011)

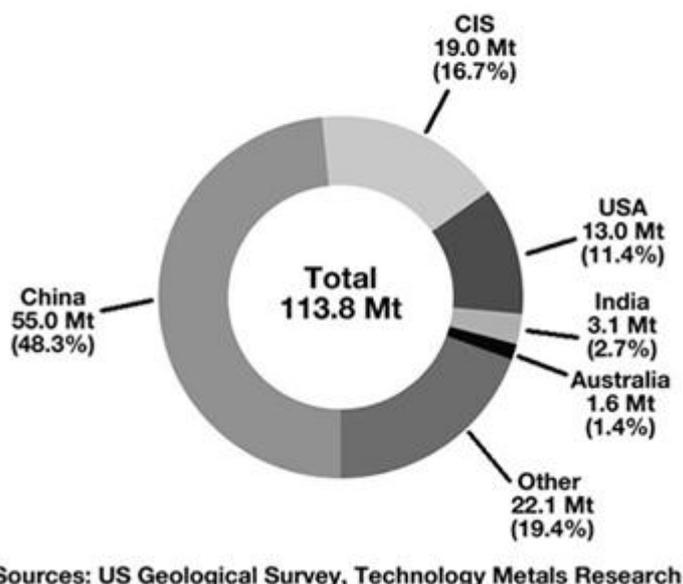


Figura 2. Reserva global de óxidos de terras raras em 2011 (USGS)

Fonte: www.techmetalsresearch.com/2011/02/usgs-publishes-2011-estimate-of-global-rare-earth-reserves/

Data de consulta: 20/11/2013

Recente estudo divulgado pelo U.S Geological Survey aponta o Brasil como potencial detentor de grandes fontes de terra raras, podendo torna-se o país com as maiores reservas comprovadas de terras raras. Entretanto, é necessário verificar se a concentração de TR é economicamente viável.

Os depósitos brasileiros de TR estão espalhados por todo o território conforme Figura 3. Ao longo da costa, principalmente no litoral sul da Bahia, Espírito Santo e Rio de Janeiro existem ocorrências de areias monazíticas e nas regiões das aluviões fluviais, no vale do Sapucaí no sul de Minas Gerais, na mina do Pitinga, e nos complexos alcalinos de Araxá (MG), Catalão (GO), Tapira (MG), Poços de Caldas (MG) e Seis Lagos (AM) existe um grande potencial de terras raras.

As reservas brasileiras de minerais de TR mais expressivas localizam-se nos municípios de Presidente Figueiredo (AM) e de Catalão (GO). Muitas pesquisas já foram realizadas ao longo da costa brasileira e não existe expectativa de se ter acesso a reservas semelhantes àquelas exploradas pelas Indústrias Nucleares do Brasil (INB) e pelas suas antecessoras durante décadas. Nas diversas ocorrências localizadas por toda a extensão da costa, a lavra não é permitida ou é economicamente inviável, seja por questões de preservação ambiental ou porque o solo encontra-se habitado.

Nos aluviões marinhos existe uma série de minerais contendo TR não acumulados que podem ser estudados com o objetivo de se encontrarem fontes alternativas para a monazita. No momento atual, o mais promissor é o minério do Córrego do Garimpo, localizado em Catalão (GO), cujos direitos minerários pertencem à Vale Fertilizantes S.A.

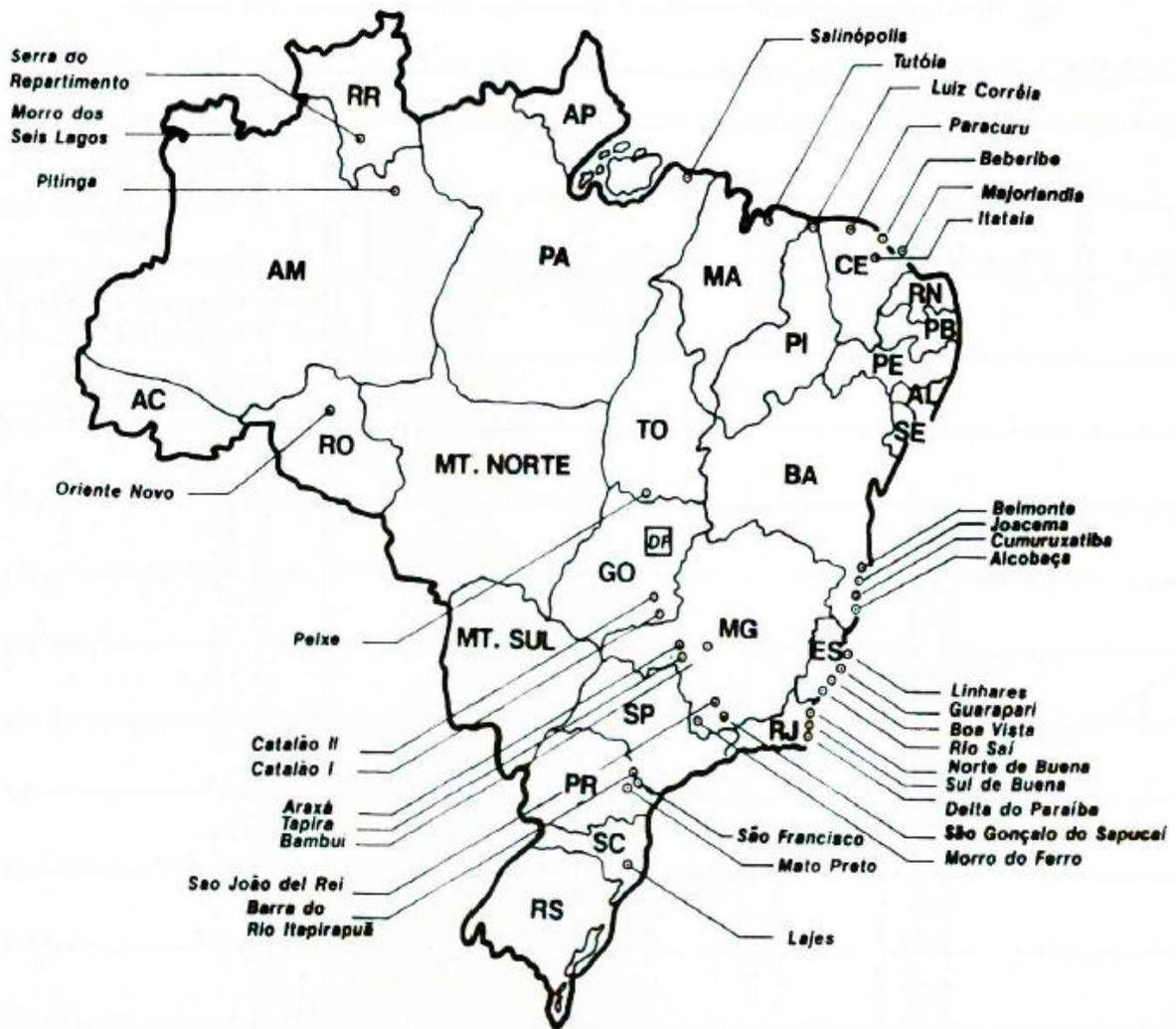


Figura 3. Depósitos e ocorrências de terras-raras no Brasil. Fonte [11]

Como foi dito na seção anterior os elementos das terras raras podem ser encontradas numa variedade de minerais, mas os elementos de terras raras mais abundantes são encontrados principalmente em bastnasita e monazita.

Bastnasita ($\text{TR-CO}_3\text{F}$) é a fonte mais importante mineral de óxido de terras raras, o que representa a maior parte dos recursos de terras raras em todo o mundo. Ele contém óxidos de TR leves tais como cério e lantânio, com uma concentração de 5-6% na forma de óxidos (HOLLINS, 2010).

De acordo com o USGS, os depósitos de bastnasita na China e os EUA formam o maior percentual de recursos de terras raras. Depósitos de monazita,

encontrados na Austrália, Brasil, China, Índia, Malásia, África do Sul, Sri Lanka, Tailândia e os EUA tornar-se o segundo maior segmento.

Na Tabela 2 está contido o conteúdo de terras raras das principais e potenciais fontes minerais.

Tabela 2. Conteúdo de terras raras das principais e potenciais fontes minerais

Terras raras	Bastnasita		Monazita			
	Mountain Pass, CA, United States	BayanObo, Mongolia, China	North Capel, Western Australia	North Stradbroke Island Queensland, Australia	Green Cove Springs, FL, E.U.A.	Nangang Guangdong, China
ítrio	0,10	traços	2,40	2,50	3,20	2,40
lantânio	33,20	23,00	23,90	21,50	17,50	23,00
cério	49,10	50,00	46,00	45,80	43,70	42,70
praseodímio	4,34	6,20	5,00	5,30	5,00	4,10
neodímio	12,00	18,50	17,40	18,60	17,50	17,00
samário	0,80	0,80	2,53	3,10	4,90	3,00
europio	0,10	0,20	0,05	0,80	0,16	0,10
gadolínio	0,20	0,70	1,49	1,80	6,60	2,00
térbio	traços	0,10	0,04	0,30	0,26	0,70
disprósio	traços	0,10	0,70	0,60	0,90	0,80
hólmio	traços	traços	0,05	0,10	0,11	0,12
érbio	traços	traços	0,20	0,20	traços	0,30
túlio	traços	traços	traços	traços	traços	traços
itérbio	traços	traços	0,10	0,10	0,21	2,40
lutécio	traços	traços	traços	0,01	traços	0,14
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Terras raras	Monazita - Continuação		Xenótimo		Terras raras Laterita	
	Região litorânea, Brasil	MountWeld, Australia	Lahat, Perak, Malásia	SouthcastGuangdong, China	Xunwu, Província Jiangxi, China	Longnan, Província Jiangxi, China
ítrio	1,40	traços	61,00	59,30	8,00	65,00
lantânio	24,00	26,00	1,24	1,20	43,40	1,82
cério	47,00	51,00	3,13	3,00	2,40	0,40

praseodímio	4,50	4,00	0,50	0,60	9,00	0,70
neodímio	18,50	15,00	1,60	3,50	31,70	3,00
samário	3,00	1,80	1,10	2,20	3,90	2,80
európio	0,10	0,40	traços	0,20	0,50	0,10
gadolínio	1,00	1,00	3,50	5,00	3,00	6,90
térbio	0,10	0,10	0,90	1,20	traços	1,30
disprósio	0,40	0,20	8,30	9,10	traços	6,70
hólmio	traços	0,10	2,00	2,60	traços	1,60
érbio	0,10	0,20	6,40	5,60	traços	4,90
túlio	traços	traços	1,10	1,30	traços	0,70
itérbio	0,02	0,10	6,80	6,00	0,30	2,50
lutécio	N/A	traços	1,00	1,80	0,10	0,40
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Fonte: Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/>.

Data de consulta: 20/10/2013

2.2. Cadeia Produtiva

Ao examinar a cadeia produtiva dos elementos de terras raras tem-se uma melhor avaliação dos mesmos e da dificuldade em adquiri-los.

As últimas etapas dessa cadeia produtiva são próprias para imãs de TR pode ser decomposta em várias etapas, algumas delas são: mineração, concentração, separação, produção de ligas e fabricação de peças e dispositivos.

A extração de um minério portador de TR costuma ser cara e o beneficiamento é um processo complexo devido, principalmente, à mineralogia presente. A grande parte das fontes economicamente viáveis possui um teor de TR entre 1-15%.

Inicialmente, extrai-se o minério portador de TR do solo através de procedimentos normais de mineração. O processamento do minério é determinado com base no tipo de mineral, sua disposição física e os outros minerais associados. Dessa forma, para cada minério existe um processo a ser seguido para torná-lo viável a extração dos TR dos demais minerais não essenciais chamados ganga. Depois, na hidrometalurgia, esse concentrado é lixiviado e as TR são extraídas da fase mineral sólida para o licor de lixiviação na forma de íons.

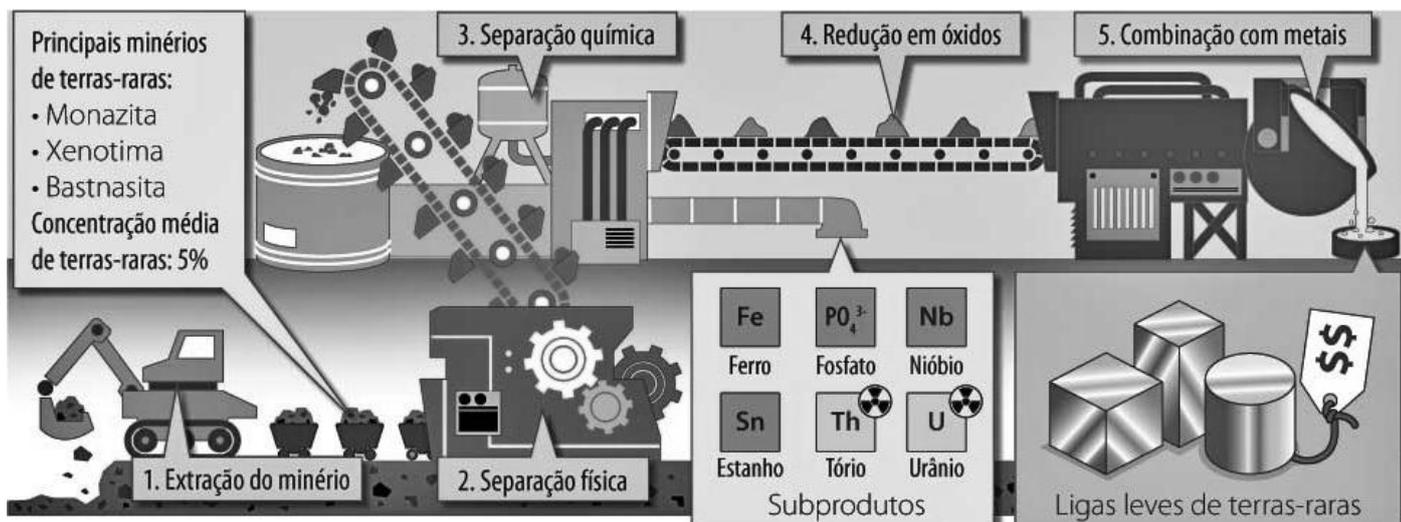
Depois de obter um concentrado de óxidos lantanídios, a próxima etapa é separar os TR que se encontram em diferentes proporções dependendo do minério de origem. Como as TR possuem grande similaridade química, muitos dos processos empregados se baseiam em pequenas diferenças de basicidade resultantes da progressiva redução do raio atômico.

Extração por solvente, troca iônica, oxidação seletiva, redução seletiva, cristalização fracionada e precipitação fracionada são exemplos de processos utilizados na separação dos óxidos de TR.

Depois desse processamento os TR são precipitados como hidróxidos, convertidos à óxidos e finalmente reduzidos para conversão na forma metálica.

As TR metálicas obtidas são combinadas com outros metais para se produzir as ligas contendo terras-raras. Essas ligas são usadas em centenas de aplicações, principalmente na área de alta tecnologia.

A Figura 4 ilustra a cadeia produtiva dos TR.



Fonte: apresentações de especialistas na Subcomissão das Terras-Raras do Senado

Figura 4. Exemplo da cadeia produtiva do minério de Bastnasita

Fonte: www.senado.gov.br/noticias/Jornal/emdiscussao/terras-raras/contexto/sem-mercado-interno-para-terras-raras-mineracao-corre-riscos.aspx

Data de consulta: 08/02/2014

2.3. Mercado de Terras Raras

Elementos Terras Raras são utilizados em diversas indústrias que provavelmente nós consumidores nem damos conta em nossa vida diária. A sustentabilidade e a estabilidade da produção de TR tornaram-se, atualmente, essenciais para o bem-estar de nosso sistema econômico.

Desde a descoberta, em 1886, das areias monazíticas em Cumuruxatiba - BA, até 1915, o Brasil foi o maior produtor isolado de minério de TR. Entre os anos de 1915 e 1960, o país dividiu essa liderança com a Índia.

No ano 1950 com a descoberta de veios pegmatíticos ricos em monazita, a África do Sul atingiu a posição de produtor mundial. Da década de 60 ao final da

década de 70, a mina de Mountain Pass, na Califórnia, tornou-se a maior produtora de minérios de TR.

Entre os anos de 1965 e 2000 os Estados Unidos foram autossuficientes na produção de terras raras, mas ao longo dos últimos anos o país tornou-se totalmente dependente de importações, principalmente da China.

China começou seu impulso para a inovação nacional durante a década de 80. Dois programas surgiram como resultado do desejo da China de se tornar um líder mundial em inovação de alta tecnologia. Em 1986, os engenheiros Wang Ganchang, Wang Daheng, Yang Jiayi, e Chen Fangyun propuseram conjuntamente um plano que iria acelerar o desenvolvimento de alta tecnologia do país. Deng Xiaoping, o líder da China na época, aprovou a Pesquisa e Desenvolvimento Programa Nacional de Alta Tecnologia, ou seja, Programa 863.

De acordo com o Ministério da Ciência e Tecnologia da China, o objetivo do programa era "ganhar uma posição no cenário mundial, a se esforçar para conseguir avanços nas áreas técnicas fundamentais que dizem respeito à salvação da economia nacional e da segurança nacional".

TR são um importante recurso estratégico no qual a China tem uma vantagem considerável, devido às enormes reservas do país. Portanto, uma grande quantidade de dinheiro tem ido para pesquisar terras raras. Programa 863 é principalmente destinado a diminuir a diferença em tecnologia entre o mundo desenvolvido e China, que ainda fica atrás em termos de inovação tecnológica, embora o progresso esteja sendo feito.

A situação da oferta recente é dominada pela China, cuja sua parcela estimada na produção mundial de terras raras foi entre 95% e 97% para os anos entre 2003 e 2009. Em 2008, o restante foi produzido por Brasil, Índia e Malásia.

Hoje, a produção mundial de óxidos de TR é de cerca de 134 mil toneladas, e ela é composta por 86,8% de participação chinesa (Figura 5). Além disso, praticamente toda a oferta de TR pesadas é suprida pela China.



Figura 5. Participação chinesa no mercado de TR. Fonte [23]

Em 2010, o governo chinês deu um susto no mundo. Sem aviso restringiu as exportações de terras raras, impondo cotas, aumento tributos sobre os minérios e pressões para o processamento do minério no próprio país. Essas medidas foram complementadas pela repressão ao contrabando de substâncias minerais.

O país argumentou que queria proteger o meio ambiente e poupar um recurso natural finito, anunciando assim, um plano de redução da quota de exportação em 35 mil toneladas entre 2010 e 2015.

Na verdade, a idéia era favorecer sua própria indústria de tecnologia. É mais lucrativo vender aparelhos de alta tecnologia que contêm terras raras processadas do que exportar a matéria-prima bruta (WESTIN, 2013).

A restrição feita pela China fez os preços dos minerais dispararem. Entre 2010 e 2011, o quilo do térbio pulou de US\$ 605 para US\$ 2973. O do európio passou de US\$ 625 para US\$ 3800 conforme Figura 6.



Figura 6. Preço das TR. Fonte [23]

Com o crescimento da demanda e as restrições das exportações pela China, deverá levar algum tempo para que a oferta global atenda à demanda. Dessa forma, os preços devem continuar altos no curto prazo.

Em resposta ao novo cenário mundial de TR, novas pesquisas de fontes de TR estão em curso na África do Sul, na Austrália, no Brasil, no Canadá, na Groenlândia e nos EUA. As minas nesses países foram fechadas quando houve a acelerada queda de preços, na década de 90, provocada pela abundante oferta chinesa.

Os Estados Unidos emitiu US\$ 30 milhões como financiamento através da Agência de Projetos de Pesquisa Avançada de Energia (ARPA-E) e do Departamento de Energia (DOE) para desenvolver alternativas para materiais de terras raras. O governo do Japão deu estímulos para que sua indústria automobilística criasse formas de reciclar terras raras.

No Brasil as dificuldades para obter a TR chegaram a ameaçar a fabricação nacional de catalisadores para refino de petróleo. Então o governo brasileiro elaborou o Plano Nacional de Mineração 2030, onde o Ministério de Minas e Energia incluiu as TR entre as prioridades do país para as próximas duas décadas.

3. USOS E APLICAÇÕES DAS TERRAS RARAS

A história industrial das TR iniciou-se no século 19 com o desenvolvimento por Carl Auer von Welsbach de um dispositivo de muito sucesso na época, que melhorou a iluminação artificial: as camisas de lampiões a gás. Surgindo assim a primeira aplicação das TR.

No Brasil costumava-se exportar esse mineral retirado de areias monazíticas do litoral do Espírito Santo e sul da Bahia para atender à demanda por mantas incandescentes de lampiões de gás.

Com o avanço da tecnologia as propriedades das TR se tornaram mais conhecidas e eles passaram a ganhar novos usos como pedras de isqueiro, baterias recarregáveis e em aplicações metalúrgicas.

Atualmente, o universo de suas aplicações é muito abrangente, sendo as TR uma classe de substâncias essenciais para o desenvolvimento da indústria moderna, infraestrutura e fabricação de produtos utilizados diariamente. São as matérias-primas necessárias para a concepção e desenvolvimento de artefatos de alta complexidade, tecnologia e são constituintes de várias das chamadas “tecnologias verdes”.

As aplicações mais comuns destes materiais são as seguintes: ímãs permanentes, baterias, catalisadores, circuitos eletroeletrônicos, lâmpadas e muitos outros usos. Esta seção dará maior ênfase nas aplicações em ímãs permanentes.

Na Tabela 3 estão listadas as aplicações de cada uma das principais TR na ordem aproximada de importância e, no Apêndice I, relacionam-se as aplicações aos produtos de elementos de TR.

Tabela 3. Aplicações dos principais elementos de terras raras. Adaptada de [6]

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
Baterias NiMH	Catalisadores	Ímãs NdFeb	Ímãs NdFeb	Ímãs SmCo	Ativador de fósforo	Aplicações de Microondas	Ativador de fósforo verde	Ímãs RE
Refino de Petróleo	Polimento	Vidros coloridos	Vidros coloridos	Lampada a Arco Voltaico	Fóforo vermelho	Fósforos	Ímãs RE	Lasers
Vidro	Vidro		Corante para esmalte	Dopagem de cristais CaF	Absorvedor de neutros	Ressonância Magnética	Células de combustível	
Aditivo para Ferro Fundido	Lampada a Arco Voltaico		Lasers	Catalisadores				
Ligas diversas	Pigmentos em plásticos		Intensificador de auto-catalisadores	<i>Mischmetal</i>				
<i>Mischmetal</i>	<i>Mischmetal</i>		<i>Mischmetal</i>					

3.1. Catalisador

Até os anos 80, a principal aplicação das terras raras era em catálise, onde são usadas geralmente na forma de óxidos. A adição desses óxidos ao material catalítico melhora a sua atividade, seletividade e aumenta a estabilidade térmica do mesmo. Por esse motivo, o seu uso como co-catalisador em aplicações comerciais vêm sendo extensivamente investigado.

Como exemplo, as TR são usadas no tratamento de emissões gasosas, rejeitos líquidos e, principalmente, no tratamento de emissões automotivas e em processos de craqueamento de frações do petróleo.

As TR Cério e Lantânio são amplamente usados em catalisadores. No tratamento de emissões automotivas os compostos de Cério são os mais utilizados a fim de melhorar a combustão limpa, reduzindo o nível de emissão de poluentes.

Já no refino de petróleo o Lantânio e o Cério são amplamente no craqueamento catalítico fluido. Estas aplicações são altamente relevantes em termos de redução de emissões, eficiência energética e na redução de metais preciosos incorporados (platina, paládio e ródio) nos catalisadores, devido a um aumento do desempenho do catalisador.

De acordo com as estimativas de Kingsnorth (2009) a demanda de terras raras como catalisadores constitui 20% em termos de volume da demanda total de terras raras e prevê uma taxa de crescimento anual de 3 a 5% para todos os catalisadores contendo terras raras (Kingsnorth, 2010). Assim, ele espera um aumento na demanda de cerca de 25 000 t REO em 2008 para 30-33 000 t REO em 2014.

3.2. Materiais Luminescentes

No ano 1980 o Japão já começava a revolucionar a indústria optoeletrônica, utilizando íons de TR para a confecção de dispositivos emissores de luz. Hoje eles são usados em monitores de computador, celulares, tablets e lâmpadas fluorescentes.

Para essas aplicações os íons de terras raras são utilizados como os átomos ativos em materiais luminescentes, com destaque para o laserNd:YAG(Granada de ítrio e alumínio dopada com neodímio).

Quase todas as futuras lâmpadas econômicas e as tecnologias de display, tais como lâmpadas fluorescentes compactas (CFL), lâmpadas fluorescentes, LEDs, os OLEDs, displays e LCDs plasma requerem o uso de terras raras como material luminescente. Isso porque as TR proporcionam uma alta eficiência energética e alta qualidade de cor.

As principais TR utilizados nessa aplicação são o európio, samário, térbio, cério, érbio, disprósio, túlio, gadolínio e lutécio. A participação em termos de valor econômico é cerca de 32%, de acordo com a estimativa prevista em Kingsnorth (2010), e uma das razões para o alto valor dos materiais luminescentes é o alto preço do európio e térbio, que chegou a custar mais de 700 EUA \$ / kg (Figura 7).

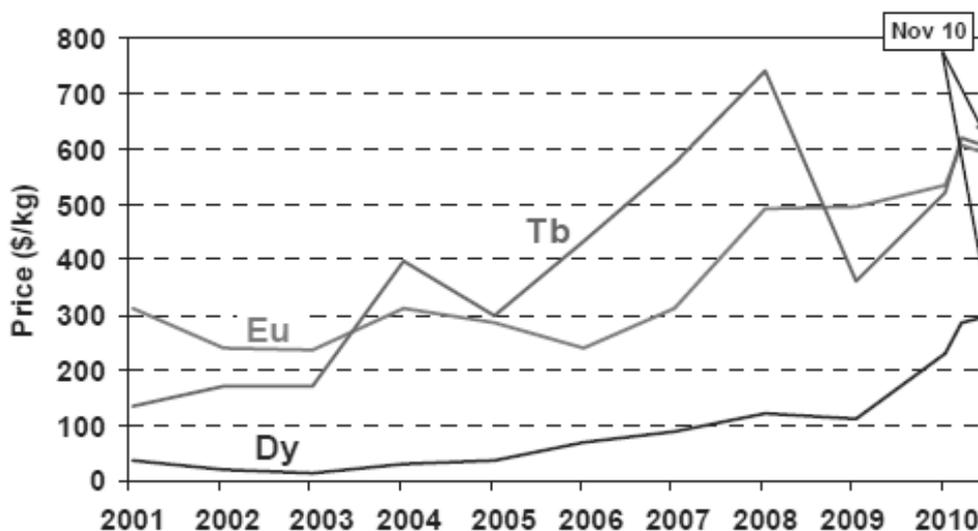


Figura 7. Preços dos óxidos de Európio, Diprósio e Térbio de 2001 a 2010.
Fonte [20]

3.3. Bateria

As baterias Ni-MH (níquel-metal-hidreto) são usadas em veículos elétricos e híbridos e em aparelhos portáteis. Sua composição, além de conter níquel e cobalto, contém uma mistura de lantânio, cério, neodímio e praseodímio.

O uso de ligas de TR em baterias Ni-MH se deve a sua capacidade de retenção de hidrogênio. As baterias têm um conteúdo de 8-10% de TR, contendo tipicamente 27 % de lantânio, 52 % de cério, 16 % de neodímio e 6 % de praseodímio.

De acordo com Pilot (2009) os veículos elétricos e híbridos em 2009 já tinham uma parcela maior que 57% no mercado total de bateria Ni-MH em termos de valor do

que as outras aplicações que representam juntas 43%. Dessa forma, podemos prever que nos próximos anos a demanda de baterias de Ni-MH será dominada pelo desenvolvimento de mercado de veículos elétricos e híbridos (Figura 8).

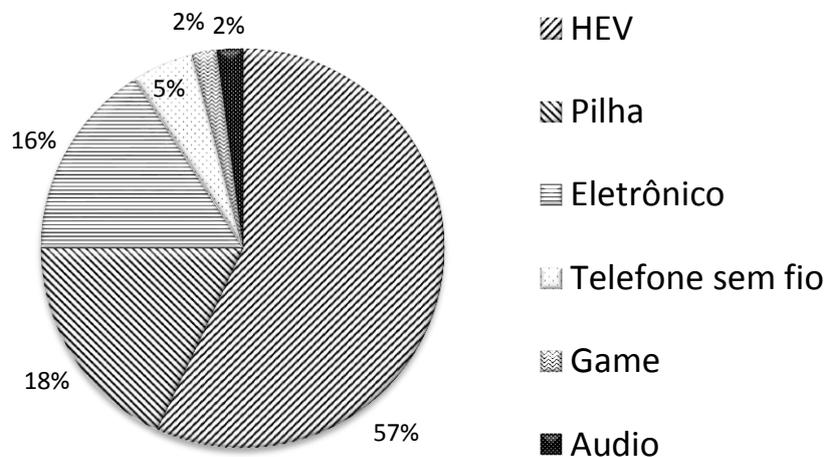


Figura 8. Demanda de bateria Ni-MH por aplicação final. Adaptado de [6]

O modelo Prius II da fabricante Toyota é um exemplo de veículo elétrico e híbrido que utiliza esse tipo de bateria. Utilizando dados fornecidos pela Toyota e através de uma avaliação do ciclo de vida das baterias Ni-MH, o InstitutoÖko (Buchert 2010) afirma que a bateria de Prius II tem um teor de óxido de terras raras de 2,9 kg por bateria.

3.4. Ímã Permanente

Ímãs de terras raras possuem inúmeras aplicações tecnológicas e estas vêm crescendo bastante nos últimos anos, o que pode ser verificado pelo número de patentes de novas formulações. Os ímãs permanentes comerciais mais comuns são samário-cobalto (SmCo) e neodímio-ferro-boro (NdFeB).

Os ímãs NdFeB (Figura 9) são considerados os ímãs permanentes mais fortes do mundo, pois possuem a maior campo magnético específico que se conhece e são essenciais para muitos armamentos militares. Já os ímãs SmCo retêm sua resistência magnética em elevadas temperaturas, porém desempenham apenas um papel de menor importância, pois em muitos casos podem ser substituídos pelos ímãs de neodímio.

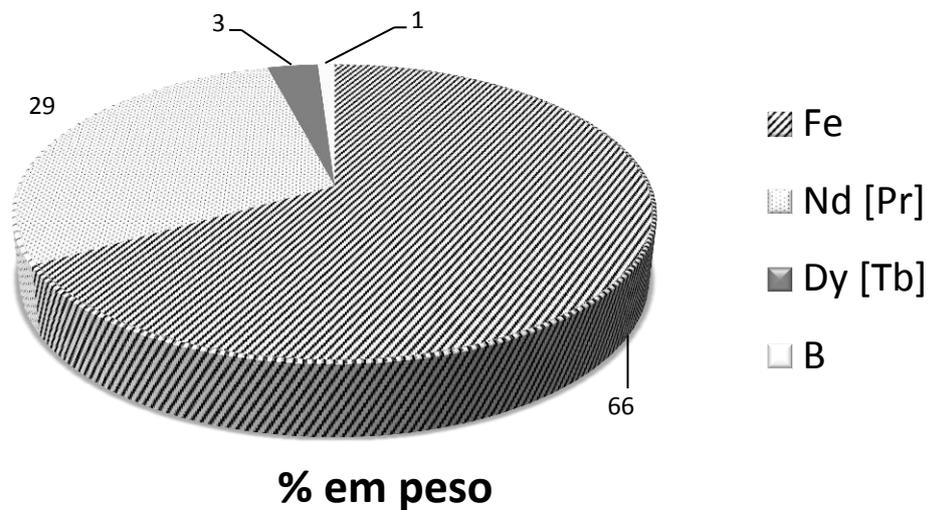


Figura 9. Composição típica dos ímãs de neodímio. Adaptada de [6]

Esses ímãs possuem aplicações bastante variadas, podendo ser utilizadas tanto em bens de consumo de baixo valor agregado, por exemplo, roupas e brinquedos e de alto valor agregado, por exemplo, máquinas elétricas de alto rendimento (motores, relógios, tubos de micro-ondas, transporte e memória de computadores, sensores, geradores, microfones, raios X, imagem de ressonância magnética, separação magnética e outros).

Na área de defesa, podem-se destacar as aplicações de terras-raras em caças, sistemas de controle de mísseis, defesa antimísseis e sistemas de comunicação e satélites.

Cerca de 20% em termos de volume global de TR é utilizado para a fabricação de ímãs permanentes e a demanda futura por esses ímãs será determinada significativamente por três aplicações: motores para veículos elétricos e híbridos, turbinas eólicas e discos rígidos de acordo com o Instituto Öko, 2011.

As aplicações de ímãs de terras raras podem ser divididas em três diferentes categorias de acordo com a sua relação com o mercado, são elas:

- Aplicações Consolidadas
- Aplicações em Maturação
- Aplicações Novas

3.4.1. Aplicações Consolidadas

Essas aplicações já possuem um histórico no mercado, estão situadas na fase de maturidade no ciclo das aplicações/produtos. Entre os produtos que fazem parte dessa categoria podemos citar os drives de disco rígido, amplificadores de áudio, motores industriais, equipamentos de ressonância magnética por imagem e produtos do ramo eletroeletrônico.

- **Drives de Disco Rígido (HDD)**

O Centro de Descarte e Reuso de Resíduos de Informática (Cedir), da Universidade de São Paulo (USP), recebem mais de 1 mil computadores usados por mês. Os computadores que ainda estão em funcionamento são destinados a projetos sociais, os demais são desmontados, algumas peças são reaproveitadas e o que não

tem serventia é vendido como sucata. Com as limitações das ferramentas disponíveis atualmente, o processo acaba ignorando os ímãs permanentes presente nos discos rígidos.

Esta é a maior indústria consumidora de ímãs de neodímio, absorvendo aproximadamente 30% da produção total e sua demanda deve se manter estável nos próximos anos. Segundo a empresa japonesa Shin-Etsu (citado em OakdeneHollins 2010) por volta de um terço dos ímãs de neodímios são utilizados em dispositivos de disco rígido. O Instituto Öko estima que cerca de 1700 toneladas de Nd (corresponde a 2150 toneladas de óxido de neodímio) foram incluídas em discos rígidos de computadores, incluindo laptops, que foram vendidos em 2008.

Uma unidade comum de disco rígido de 2,5 polegadas tem cerca de 6,5 gramas de ímãs e 2,08 gramas de TR. A Figura 10 mostra onde fica localizado o ímã de neodímio em um HD.

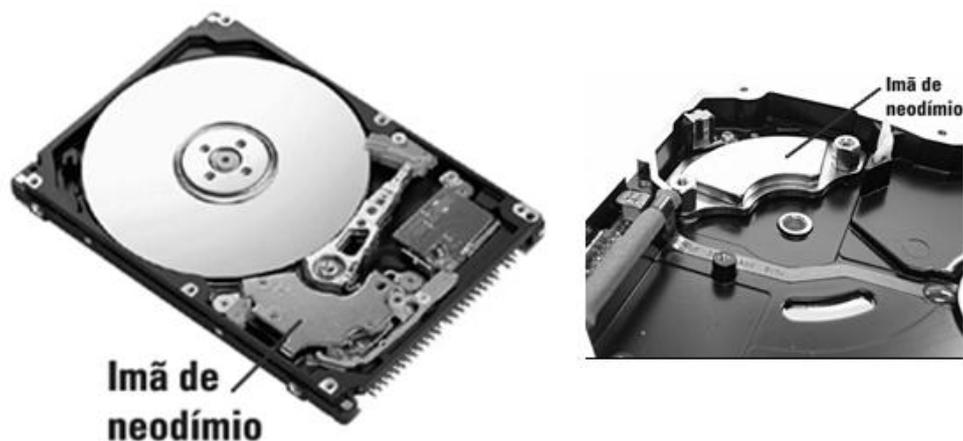


Figura 10. Localização dos ímãs de neodímio em discos rígidos.

Fonte: <http://www.neodimio.com/informacoes/>

Data de consulta: 15/10/2013

Com o surgimento da nova tecnologia SSD (solid-state drive), que é uma tecnologia de armazenamento considerada a evolução do disco rígido (HD), é esperado que haja algum grau de substituição. No entanto, também espera-se que a substituição ocorrerá de forma gradual e, provavelmente, não vai afetar todos os dispositivos de disco rígido.

O desenvolvimento da demanda dos ímãs permanentes em discos rígidos é provavelmente quase linear para as vendas de computadores. O crescimento anual global de computadores pessoais e laptops em particular é alto, com uma taxa de crescimento 16% (Gartner 2010).

Este número significa que a demanda das aplicações de discos rígidos não deve ser subestimado, mesmo que as possíveis taxas de crescimento para geradores eólicos e carros elétricos híbridos possam ser maiores.

Só no Brasil em 2010 foram vendidos 14 milhões de computadores. Segundo Élio Périgo, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), as perdas podem chegar a mais de US\$ 41 milhões anuais, considerando o ano de 2010.

3.4.2. Aplicações em Maturação

Representa os produtos que já se encontram inseridos no mercado, mas estão em fase de crescimento e aperfeiçoamento. Fazem parte desse grupo os motores industriais - são utilizados em indústrias com restrições de espaço e flexibilidade -, ressonância magnética por Imagem - são equipamentos biomédicos bastante avançados com alto valor agregado - e produtos de uso cotidiano, como eletroeletrônicos, aparelhos da linha branca, ferramentas, entre outros.

3.4.3. Aplicações Novas

As novas aplicações são caracterizadas por produtos que rapidamente vêm sendo introduzidos no mercado. São produtos cujo mercado ainda é modesto, mas que possuem grandes perspectivas de crescimento.

- **Motores para veículos elétricos e híbridos**

Pequenas quantidades de TR são encontradas em muitos componentes de veículos modernos (Figura 11). Por exemplo, ímãs de TR são utilizados em trem de transmissão (cerca de 0,5kg a 1 kg/veículo) e os ímãs de base de neodímio permitem a miniaturização dos motores para a sua utilização em diversos sistemas auxiliares.

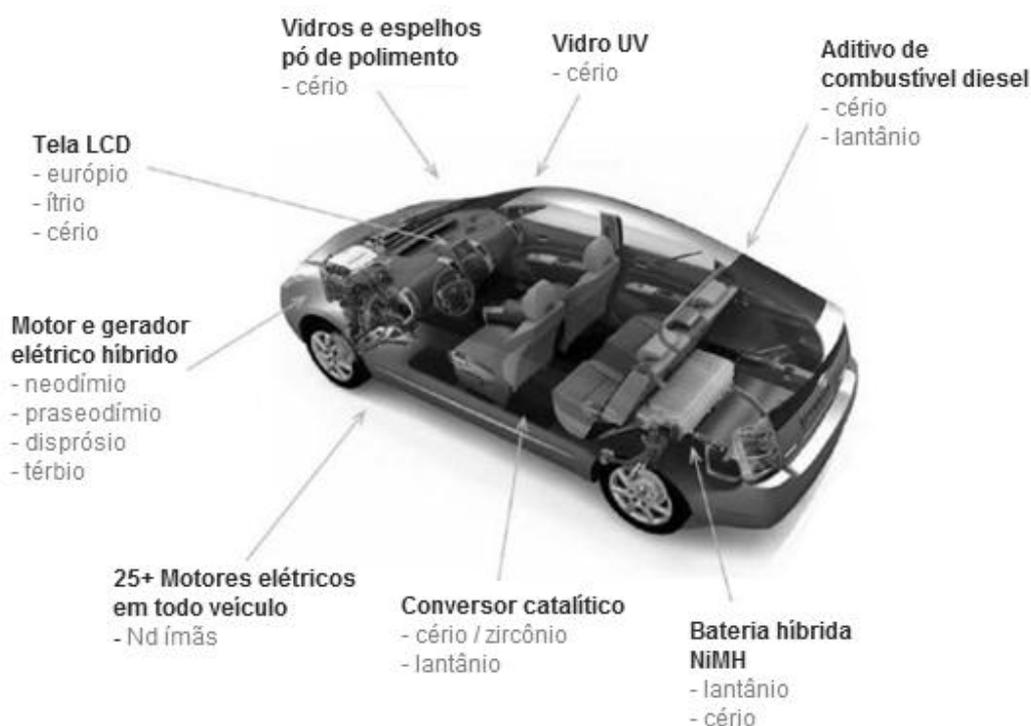


Figura 11. Aplicações de ímãs e elementos de terras raras em veículos híbridos.

Adaptado de [6]

Motores com ímãs de TR têm sido a principal solução adotada para projetos de carros híbridos e elétricos, e não possuem substitutos reconhecidos que podem oferecer o mesmo desempenho.

A demanda de carros híbridos e elétricos ainda é uma incerteza. O número estimado desses tipos de carros que serão vendidos em 2014 é de 1,2 milhões por Byron Capital Markets, e para Iwatani (citado em OakdeneHollins 2010) é de 2,1 milhões.

Cenários otimistas de IEA (2009) e Fraunhofer ISI (2009) preveem de 9 a 14 milhões de carros vendidos em 2015.

O mercado de bicicletas elétricas, scooters e transporte público coletivo também é muito promissor. Especificamente no caso das bicicletas elétricas, uma vez que não há realmente nenhuma alternativa viável para o motor.

As vendas anuais de bicicletas elétricas estão estimadas em 10 milhões (IEA, 2009). Byron Capital Markets (2010) estima que entre 2010 e 2014 as vendas atinjam patamares entre 25 e 33 milhões de bicicletas elétricas, principalmente na China. Informações recentes confirmam uma faixa de 20 - 25 milhões de unidades para a produção anual de bicicletas elétricas na China (Öko-Institut, 2011).

A principal conclusão é que as estimativas de demanda para as terras raras em veículos híbridos e elétricos devem ser manuseadas com cuidado, pois há uma grande incerteza no desenvolvimento econômico do mercado e das tecnologias incorporadas. Entretanto, o setor de mobilidade elétrica (bicicletas elétricas, scooters e transporte público coletivo) será uma força motriz em termos de crescimento da demanda de ímãs permanentes e terras raras como o neodímio.

- **Geradores Eólicos**

A aplicação que desempenha um papel principal e crescente na utilização de ímãs de neodímio é o de geradores eólicos. A energia eólica tornou-se um dos métodos mais importantes de geração de energia renovável.

Existem três diferentes tecnologias para geradores eólicos disponíveis no mercado e apenas um deles utiliza os ímãs de neodímio (Figura 12). A participação das vendas de mercado dos geradores eólicos de ímãs permanentes alcançou entre 4% a 5% em 2010 do total de geradores produzidos (LYNAS CORPORATION, 2011).

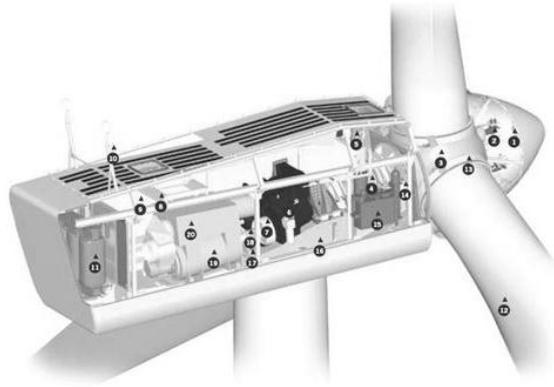
Em médio prazo essa deve vir a ser uma das aplicações que mais irá consumir elementos de terras raras, com uma demanda que aproximadamente varia entre 0,4t e 1t de NdFeB por MW, incorporado em suas máquinas de alta eficiência e densidade de potência (POLINDER, 2005), com cerca de 29% de teor de neodímio.

As vantagens dos geradores eólicos de ímã permanente é que eles eliminam a necessidade de uma caixa de engrenagens, que melhora a confiabilidade e a eficiência mecânica, tem maior eficiência energética e razão potência/peso. Isso a faz ser atrativa para aplicações offshore onde manutenção mínima é exigida.

Existe estimativa que em 2040 a geração de energia a partir dos geradores eólicos de ímãs permanentes será de cerca de 15%. Há previsões que a exigência de óxido de neodímio suba mais do que 4 vezes a partir de 2014, de 2020 a 2030 de 8 vezes e mais 13 vezes em 2040 (Öko-Institut, 2011). Isso é insustentável do ponto de vista da disponibilidade de neodímio, o abastecimento não será viável com as mesmas taxas.

Na Tabela 4 podemos verificar a demanda de TR devido a geradores eólicos de ímãs permanentes.

Como conclusão, temos que a implantação do sistema de geradores eólicos de ímãs permanentes será limitado pela disponibilidade do neodímio e, talvez, pelo seu preço.



(a)



(b)

Figura 12. Geradores eólicos com: (a) máquina com caixa de engrenagem e (b) gerador síncrono com ímã permanente.

Fonte: <http://www.cresesb.cepel.br/content.php?filter%5B%5D=&limit=15&page=7>

Data de consulta: 15/02/2014

Tabela 4. Demanda de TR devido a geradores eólicos de ímãs permanentes. Adaptado de [6]

Panorama de Energia Eólica	2006	2007	2008	2009	2010/14	2015/20	2021/30	2031/40
Potência instalada(% p.i.)	-	27%	29%	32%	25%	20%	10%	5%
Aumento no período(GW)	15	20	27	20	229	772	1,850	1,893
Capacidade ao fim do período(GW)	74	94	121	159	389	1,161	3,010	4,904
Geradores com Imã Permanente(%)	0%	0%	0%	3,14%	10%	20%	25%	40%
Aumento - Geradores com Imã Permanente(GW)	0	0	0	5	23	154	462	757
Geração Total - Geradores com Imã Permanente(GW)	0%	0%	0%	3%	6%	13%	15%	15%
Demanda por Imãs Permanentes(t)	0	0	0	3,5	16,064	108,074	323,715	530,113
Demanda por Nd (t)	0	0	0	1,015	4,659	31,342	93,877	153,733
Demanda por Nd ₂ O ₃	0	0	0	294	5,434	36,555	109,494	179,307
Demanda média por Nd ₂ O ₃	-	-	-	-	1,358	6,093	10,949	17,931

4. DEMANDA DOS IMÃS PERMANENTES

A demanda por commodities minerais é uma demanda derivada que difere da demanda de bens de consumo. Os minerais são usados como insumos para a produção de bens e serviços, os consumidores não têm necessidade direta dos minerais. A procura de elementos de terras raras é derivada da produção dos seus produtos de utilização final. Como resultado, a demanda por TR depende da força da demanda dos produtos finais.

A demanda por terras-raras vem se intensificando devido ao seu grande uso, principalmente em setores de alta tecnologia.

A demanda, por massa, de terras raras no ano de 2010 está representada na Figura 13. Os ímãs permanentes representaram 25% dessa demanda.

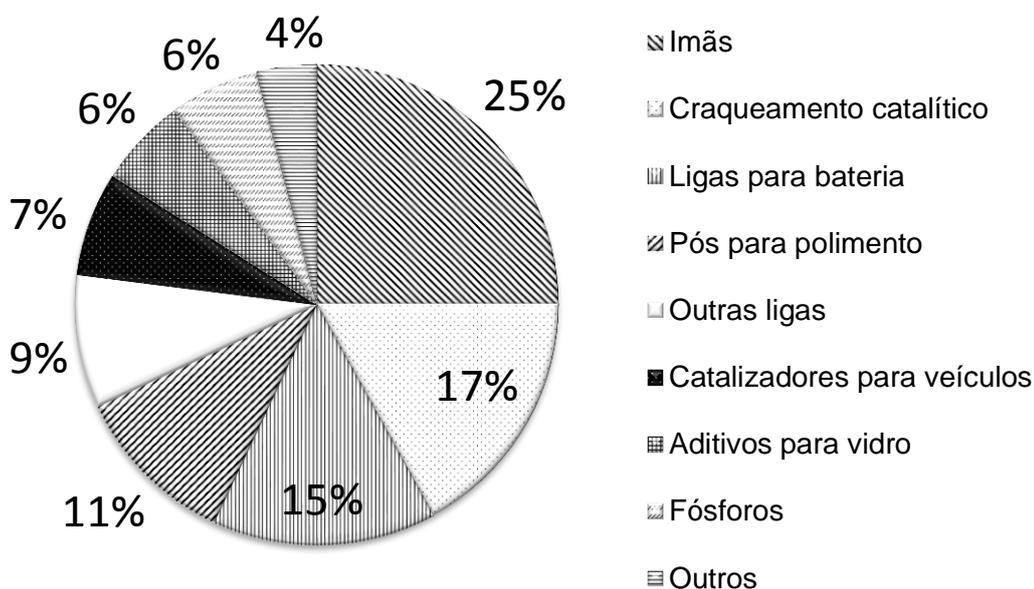


Figura 13. Demanda de terras raras, por aplicação, em 2010. Adaptado de [11]

De acordo com dados da IMCOA (Industrial Minerals Company of Australia Pty Ltd) em 2010 foram consumidos cerca de 26 mil toneladas de óxidos de terras raras para a produção de ímã.

A demanda de ímãs permanentes deve crescer de 10% a 16% por ano nos próximos anos. A empresa australiana Lynas, considera um aumento de demanda de 9% ao ano para o mercado de terras raras como um todo e de 12 % para o de ímãs.

Em 2015 espera-se que a demanda por óxidos de terras raras para a produção de ímãs atinja por volta de 48 mil toneladas. O óxido de neodímio deve atingir uma demanda de 35 a 40 mil toneladas, mas o fornecimento previsto é de 30 a 35 mil toneladas. Já o óxido de disprósio deverá atingir uma demanda de 2,5 a 3 mil toneladas que deverá ser suprida por um fornecimento previsto de 1,5 a 2 mil toneladas que ocasionará um aumento dos preços e a busca por soluções alternativas.

A Tabela 5 mostra uma previsão de demanda de TR.

Tabela 5. Previsão de demanda de TR, segundo aplicação (em mil toneladas/ano).

Adaptado de [18]

Aplicação	Consumo 2008	Consumo 2014	Var. 2011-14
Ímãs	26,5	39,0-43,0	10-15
Catalisadores	23	28,0-30,0	6-8
Ligas metálicas	22,5	43,0-47,0	15-20
Polimento	15	19,0-21,0	6-8
Vidros	12,5	12,0-13,0	Insignificante
Fosforescentes	9	11,0-13,0	7-10
Cerâmicas	7	8,0-10,0	7-9
Outros	8,5	10,0-12,0	7-9
Total	124	170,0-190,0	8-11

Tabela 6. Compilação de estimativas para a demanda de aplicações de ímã (em toneladas/ano). Adaptado de [20]

Cenários	Ano indicado	Demanda Óxido Nd			Demanda REO
		Veículos híbridos e elétricos	Turbinas Eólicas	Disco Rígido para PC	Total de Aplicações Magnéticas
Fraunhofer ISI	2006				5000
Öko-Institut	2008			2100	
Chen: Demanda Chinesa	2008				20100(China)
Kingsnorth/IMCOA	2008				26250(Global)
Byron Capital Markets 2.2 milhões HEV e 33 milhões de e-bikes	2014	1029			
OakdeneHollins	2010-2014		1200		
Kingsnorth/IMCOA	2014				38000 - 42000 (Global)
OakdeneHollins (Previsão de turbinas eólicas)	2015-2020		4200		
OakdeneHollins Previsão de veículos elétricos	2020	23000			
Fraunhofer ISI	2030				20000 - 35200

5. RECICLAGEM DOS IMÃS PERMANENTES

A reciclagem de terras raras pode ser declarada como uma questão muito incomum até hoje. Uma análise realizada pelo instituto Öko 2009 em metais críticos forneceram informações sobre quantidades muito pequenas de terras raras recicladas com origens pré-consumo, mas não existem indícios de qualquer reciclagem pós-consumo de terras raras.

Um das principais razões para o resultado da análise são a aplicação bastante variada e o preço muito baixo de terras raras. No entanto, com a restrição à exportação por parte da China, os preços de terras raras em 2010 sofreram um forte aumento e como resultado do novo cenário das TR o mundo começou a colocar a reciclagem como uma fonte alternativa de TR.

Na reciclagem de ímãs permanentes são considerados três diferentes fluxos materiais: a limalha originária da fabricação dos ímãs, os ímãs pequenos provenientes de materiais pós-consumo e os ímãs grandes provenientes de carros híbridos ou turbinas eólicas.

A limalha originária da fabricação dos ímãs é chamada de sucata pré-consumo. Devido à alta fragilidade dos ímãs de TR, eles possuem uma maior tendência à fratura. Estima-se que entre 20-30% dos ímãs de terras raras se desmantelam durante a fabricação por causa de quebras ou cortes de resíduos como aparas. Essa parcela geralmente é reciclada pela própria empresa fabricante e os processos não estão bem documentados. No entanto, a recuperação das terras raras a partir de resíduos de produção ainda não é praticada (SHIRAYAMA OKABE, 2009).

Existem três categorias de resíduos derivados da produção de ímãs de terras raras (PANAYOTOVA & PANAYOTOV, 2012):

- Material deixado em fornos de fusão;
- Ímãs acabados rejeitados;

- Resíduos de operações de moagem utilizados para fabricar ímãs.

A reciclagem de ímãs pós-consumo, que tem o maior potencial em termos de valores materiais, é mais complexa. Isso devido ao alto custo do processo de reciclagem e a dificuldade de recolher os produtos e desmontá-los. Existem questões técnicas ligadas à contaminação (por chapeamentos, colas, plásticos e etc), corrosão e a composição, esta última altamente variável de um fabricante para outro.

Apenas o terceiro fluxo pode ser usado para reciclagem direta e reuso, o resto tem que ser reprocessado.

Em 2011 apenas cerca de 1% das terras raras foi reciclada. O baixo valor é razão do ineficiente sistema de coleta, dos desafios tecnológicos envolvidos e à falta de incentivos. A reciclagem é muito importante a respeito de aumento da eficiência dos recursos, a prevenção de possíveis carências e redução dos impactos ambientais globais.

Na literatura é possível encontrar alguns métodos já conhecidos de reciclagem para ímãs de terras raras como, por exemplo, o uso de sais fundidos, processos hidrometalúrgicos, a extração com metais líquidos, fundição direta e re-sinterização.

- **Sais fundidos**

Nesse método os ETRs são transformados em cloretos e dissolvidos em cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de potássio (KCl) fundidos (Figura 14). As misturas binárias de cloretos de terra raras obtidas são separadas por um processo de redução por destilação a vácuo, o método de extração por solvente teve melhor seletividade (Uda, 2003). Os cloretos recuperados, após sua conversão à óxidos, podem ser usados diretamente como matéria para a obtenção novamente de TR.

No Japão foram realizados testes de laboratório utilizando temperaturas de aproximadamente 1000°C (Shirayama e Okabe 2009) para extrair seletivamente neodímio e disprósio diretamente a partir de sucata de ímã usando cloreto de magnésio fundido como o agente de extração seletiva.

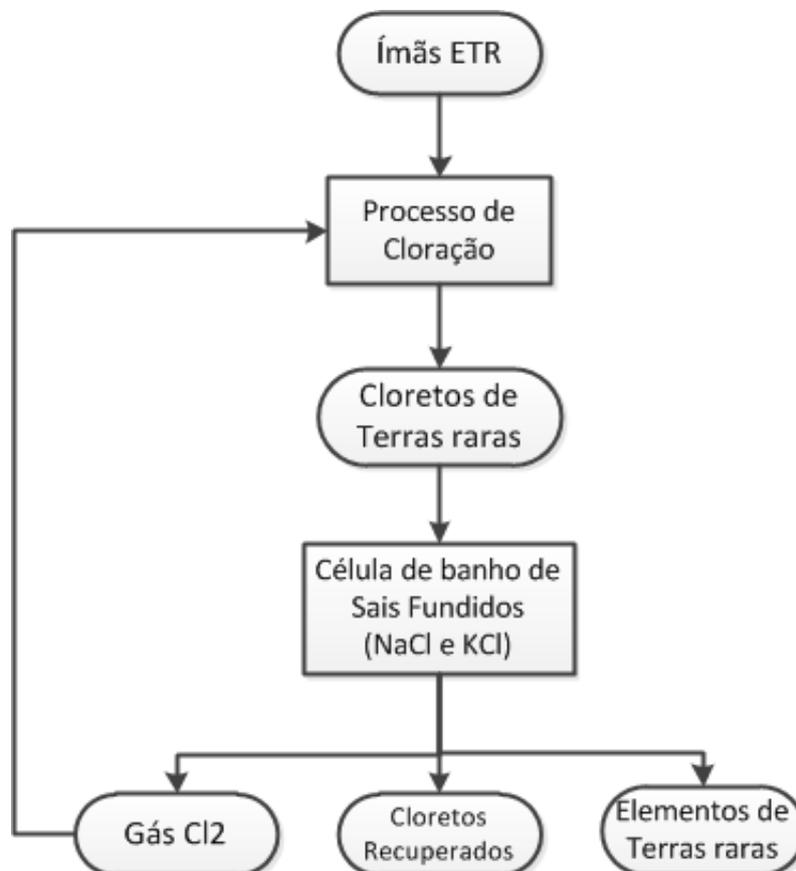


Figura 14. Fluxograma do método de Sais fundidos

- **Processos hidrometalúrgicos**

Vários procedimentos de base aquosa têm sido propostos para a reciclagem de samário, neodímio e materiais a base de lantânio. Utilizam a lixiviação seletiva com ácidos minerais como principal rota de obtenção de TR.

O processo começa com a dissolução da sucata de terra rara utilizando HNO_3 , H_2SO_4 ou HCl em solução aquosa . A fração insolúvel é removida por filtração e a separação completa de todos os elementos pode ser realizada por meio de extração de solvente. Os elementos de terras raras são precipitados a partir de soluções aquosas por adição de ácido oxálico ou ácido fluorídrico para formar o óxido ou fluoreto (Figura 15).

É vantajoso precipita-los sob esta forma uma vez que esses óxidos e fluoretos serão reduzidos através do processo de redução cálcio-térmica para a obtenção de TR na forma metálica que possuem maior valor agregado.

Os processos hidrometalúrgicos podem produzir material de qualidade elevada, mas pode apresentar dificuldades na prática, quando aplicado à reciclagem. Muitas vezes, a remoção de outras espécies dissolvidas da solução pode apresentar dificuldades.

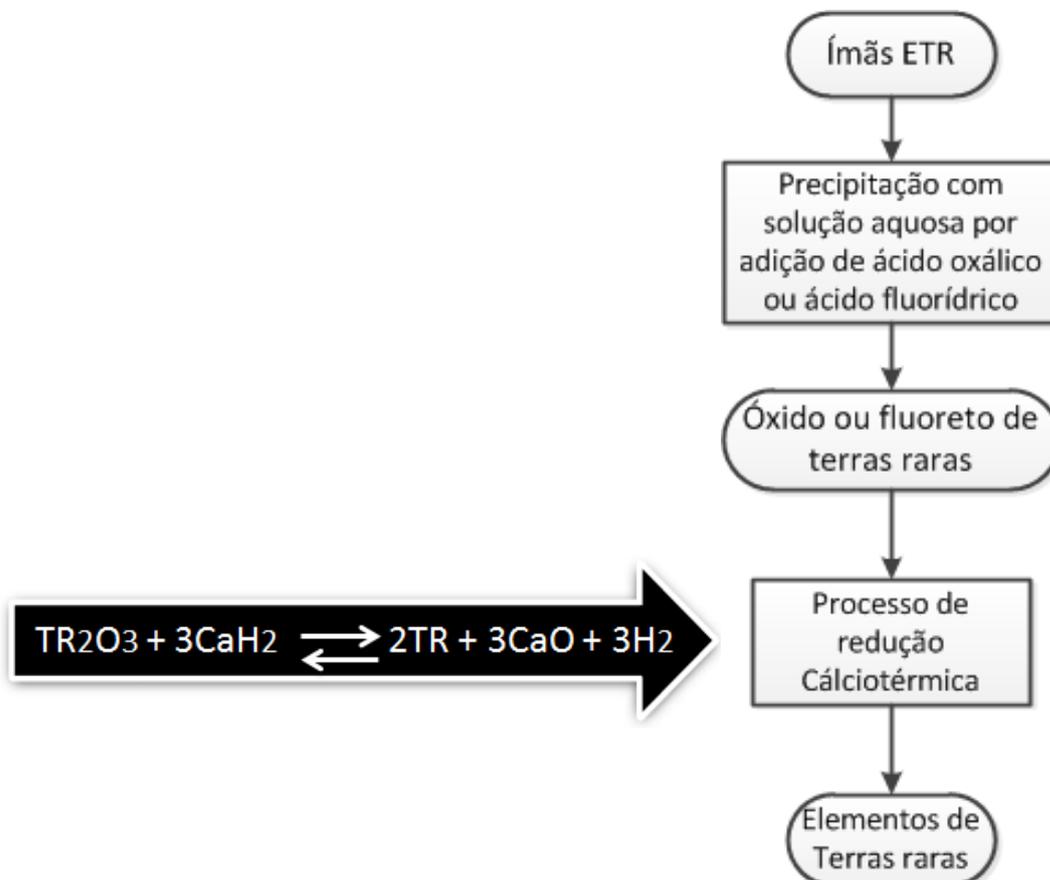


Figura 15. Fluxograma do método hidrometalúrgico

- **Extração com metais líquidos**

Este processo consiste na dissolução das ligas TR através de um sistema de liga metálica em que a TR e outros metais de transição se distribuem entre as fases líquidas imiscíveis.

A Universidade de Iowa, desenvolveu um processo para a recuperação de Nd de ligas NdFeB. O processo se baseia na extração seletiva do Neodímio a partir de sucata com magnésio líquido à 800^oC, deixando o ferro e o boro que são essencialmente insolúveis. Assim chega-se a uma concentração de até 30% de neodímio na solução de magnésio fundido, que pode ser separado por destilação a vácuo ou diluído e usado na indústria do magnésio (Figura 16).

Nesse processo se tem alto gasto de energia, mas por outro lado a minimização de correntes de rejeito é uma grande vantagem. Para a obtenção de TR puras a energia gasta pode ser um obstáculo. Para reduzir gastos pode-se usar magnésio reciclado.

A prata fundida também é usada na extração do neodímio das sucatas ímã através da lixiviação seletiva. O neodímio é removido da prata por oxidação para formar o óxido de neodímio (Nd₂O₃).

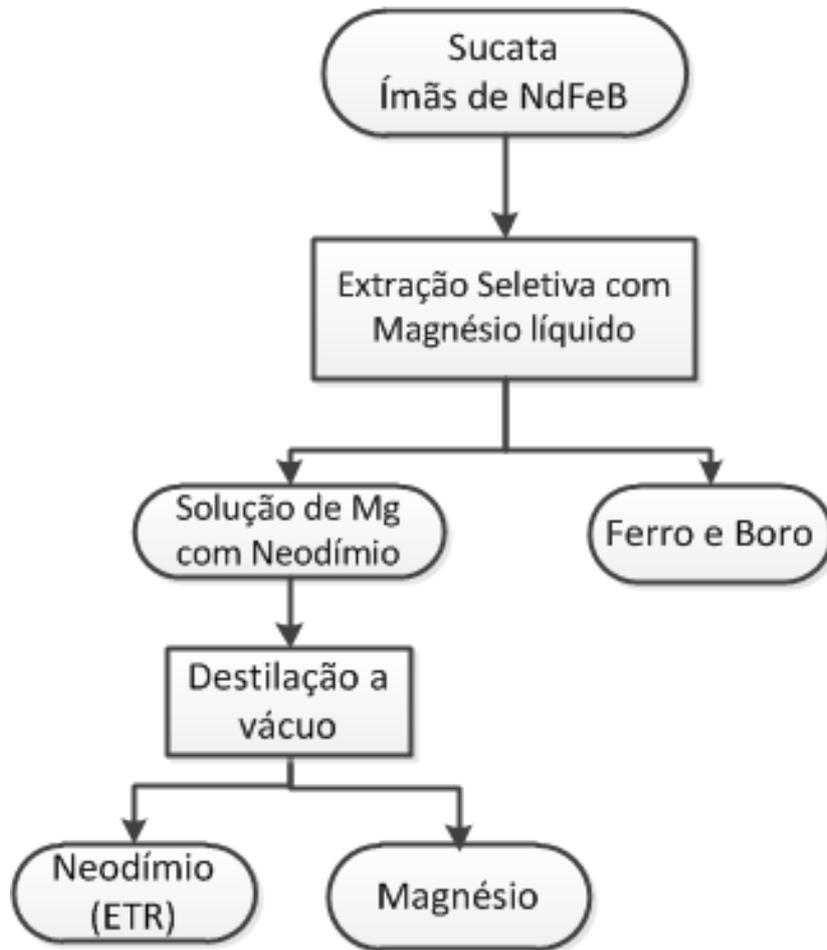


Figura 16. Fluxograma do método de extração com magnésio líquido

- **Fundição direta**

A refusão dos ímãs para confecção de novos materiais possui os problemas de acumulação de oxigênio e carbono na sucata, que têm de ser retirado por processos de decarburização. O oxigênio resulta na formação de escória que dilui o conteúdo de terras raras (

Figura 17). Para que os processos de recuperação de terras raras de escórias metalúrgicas sejam eficientes, o problema de diluição das terras raras nos óxidos tem

de ser resolvido. Uma vez que as terras raras consigam ser concentradas nas fases sólidas, a separação por lixiviação se torna possível.

Esse processo realizado na fundição do cobre e em alto fornos de chumbo resulta numa escória saturada de óxidos de terras raras. Entretanto, TR provenientes desses processos são ricos em Cério, que não é considerado um metal crítico, dificultando essa aplicação.

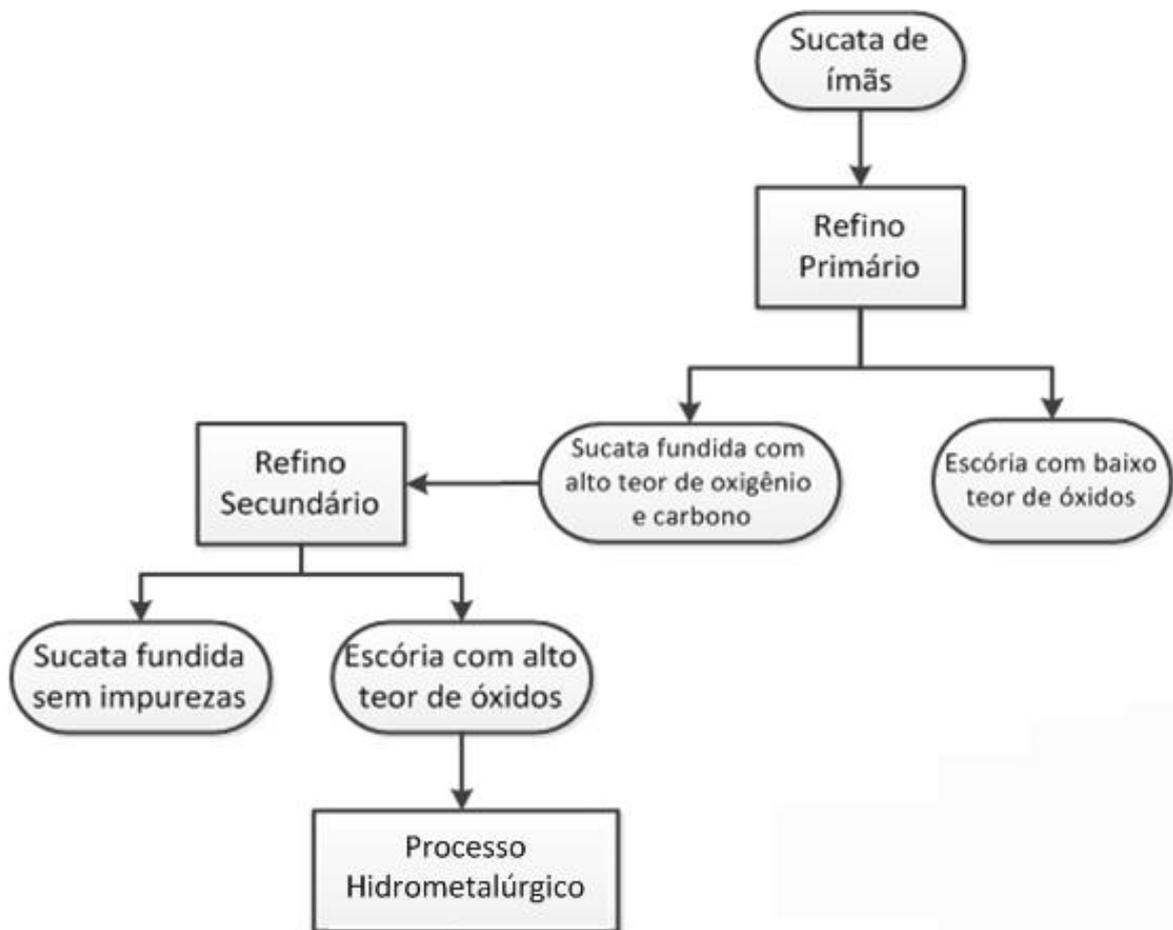


Figura 17. Fluxograma do método de refusão

- **Moagem e re-sinterização**

A maioria dos ímãs utilizados vem de dispositivos eletrônicos pequenos. O mais importante desses dispositivos, em termos de fluxo material, são os discos rígidos de computadores. Eles possuem um ciclo de vida pequeno, em um escritório, um computador leva em média 3,8 anos para ser descartado, já o equipamento residencial fica entre 4,5 e 5 anos. Em cada componente eletrônico encontramos, aproximadamente, 15 gramas de liga de NdFeB.

A maior parte da sucata de discos rígidos é desmantelada, para destruir os dados gravados (Figura 18). Isso dificulta a reciclagem, pois ao ser desmantelado, a separação dos ímãs dos outros componentes dos HDs fica complicada tornando-se uma das principais barreiras para a reciclagem de ímãs de terras raras, devido à ligação física dos ímãs ao resto da sucata eletrônica. É possível a desmagnetização térmica a 300 °C, porém essa operação libera diversos compostos orgânicos danosos.

A empresa Hitachi desenvolveu máquinas capazes de desmontar os discos rígidos e compressores de ar-condicionado para a obtenção dos ímãs e reciclagem, ele tem a capacidade de desmontar 100 ímãs por hora. A técnica deve ser implementada em 2013 e gerar 60 toneladas de TR por ano, cerca de 10% da necessidade da empresa.

Recentemente a Universidade de Birmingham divulgou uma tecnologia capaz de separar os ímãs sinterizados de discos rígidos usando hidrogênio, à temperatura ambiente, produzindo um hidreto da liga de NdFeB. O sucesso dessa tecnologia depende da disponibilidade ao hidrogênio e a um destino para os hidretos formados.



Figura 18. Fluxograma do método de moagem e re-sinterização

Uma quantidade significativa de pesquisas sobre a reciclagem de metais de terras raras tem sido feita, principalmente no Japão. Existe potencialmente uma série de processos de extração, mas nenhum deles desenvolvidos comercialmente devido a inconvenientes sobre rendimentos e custos.

O método mais atraente parece ser tratamento com metais líquidos, mas antes de ser aplicado em escala comercial é necessário que haja mais pesquisas e desenvolvimento.

6. DIAGNÓSTICO DO CENÁRIO NACIONAL

No Brasil o mercado de ímãs é fundamental. Esse produto é muito utilizado em carros elétricos e geradores de energia eólica para atingir a mesma potência com geradores ou motores em volume e peso bem menores que o normal.

Empresas brasileiras fabricantes de compressores, motores e geradores estão preocupadas com a redução da disponibilidade de TR para fabricação dos ímãs, pois elas estão investindo em projetos com objetivo de lançar novas gerações de produtos de alto desempenho que só serão elaborados com o uso dos ímãs de terras raras.

O domínio tecnológico brasileiro para a fabricação de ímãs de TR foi restringido a partir do monopólio chinês nos anos 2000. Muitas ações de PD&I foram reduzidas e os especialistas envolvidos migraram para outros setores. No entanto, a expertise existe e pode ser direcionada sem grandes perdas para o desenvolvimento de rotas de reciclagem. Por exemplo, em relação à etapa de redução dos TR, o Brasil tem atividades de pesquisa no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) e na Universidade de São Paulo(USP) que perderam sua força nos últimos anos. O Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) possui experiência reconhecida na fabricação de muitas ligas metálicas bem como a Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, no que diz respeito a processamento de ímãs de alto desempenho por metalurgia do pó.

Pesquisadores do Instituto de Pesquisas Tecnológicas desenvolveram uma técnica para reciclar ímãs. No experimento, primeiro é retirada a camada de níquel que cobre os ímãs, por raspagem. Em seguida, é aplicado um procedimento conhecido como processo HDDR (High Density Digital Recording), que consiste, simplificadaamente, no tratamento da liga metálica com hidrogênio, seguido de um tratamento térmico sob vácuo.

O processo já apresentou resultados em laboratório, mas precisa ainda ser adaptado para a escala industrial (MACHADO, 2012).

A vantagem da técnica desenvolvida no IPT é que o material reciclado conserva melhor suas características magnéticas. Não há dados oficiais sobre o destino dos ímãs dos HDs no Brasil ou sobre a eventual reutilização dessas peças.

O Brasil possui indústria consumidora de ímãs nas seguintes categorias de aplicações: (a) consolidadas ou em maturação como a produção de discos rígidos para computadores e motores elétricos ou (b) novas como Geradores Eólicos.

Empresas como a SAMSUNG, GE, WEG, EMBRACO, BOSH e SUPERGAUSS já estão em território nacional e apresentam grande demanda de ímãs permanentes.

O setor automotivo é uma aplicação promissora nacional com as ações para produção de veículos híbridos além de tecnologias já presentes como os freios ABS que já necessitam de motores com ímãs permanentes para o seu funcionamento.

7. CONCLUSÃO

Muitos compostos de terras raras são críticos para o desenvolvimento da indústria eletrônica moderna. Possíveis restrições na oferta desses produtos é assunto atual de discussão não só no meio acadêmico, mas também nas esferas empresarial e governamental.

O estudo feito indica a necessidade de se idealizar um programa reunindo indústria, universidades e institutos de pesquisa que possuem potencial experiência PD&I na reciclagem de ímãs de TR. Dessa forma, pretende-se que não só sejam desenvolvidas tecnologias inovadoras para reciclagem desses produtos como também novos modelos de negócio e agregamento de informações de mercado necessárias para explorar essa fonte secundária valiosa, reduzindo assim a dependência de fontes primárias. Essas parcerias poderão permitir o desenvolvimento de processos, para a recuperação e reciclagem de ímãs de terras raras, a partir de uma gama de resíduos de dispositivos elétricos e eletrônicos como tem-se observado nessas primeiras informações nesse estudo. As necessidades dentro dos processos estudados estão especialmente no desenvolvimento de metodologias principalmente para a separação mecânica nesses dispositivos para a recuperação desses ímãs.

Deve ser objetivo da continuidade desse estudo, um diagnóstico da potencialidade para re-introdução do ímã de TR como fonte secundária em sua rota de produção, proporcionando economia pelo menos no que tange as matérias primas além claro, de energia. Conseqüentemente deverá ser evidenciada a redução nos custos de produção e na dependência de fontes primárias desses elementos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] BINNEMANS, K. et al. Recovery of rare earths from industrial waste residues: a concise review. In: Proceedings of the 3rd International Slag Valorisation Symposium: the Transition to Sustainable Materials Management. 2013. p. 191-205.

[2] BUCHERT, M., Öko-Institut: Life Cycle Assessment (LCA) of Ni-MH Batteries for HEV Application, IARC, Basel Março de 2010

[3] Byron Capital Markets 2010: The Rare Earths. Pick your Spots carefully, Março de 2010

[4] Computer Bild: PC-Markt 2011: Gartner sagt 16 % Wachstum voraus, 30. Novembro de 2010.

Disponível em: www.computerbild.de/artikel/cb-News-PCHardware-PC-Markt-2010-Wachstum-Statistik-Studie-informationstechnik5807975.html

Acessado em: 15/09/2013

[5] ELLIS, T. W.; SCHMIDT F. A. e JONES L. L. Methods and Opportunities in the Recycling of Rare Earth Based Materials. Metallurgy and Ceramics Division - Ames Laboratory, U.S.D.O.E .Outubro/1994.

[6] HOLLINS, O. 2010. Lantanides Resources and Alternatives. Disponível em http://www.oakdenehollins.co.uk/pdf/Lanthanide_Resources_and_Alternatives.pdf.

Acessado em 11/01/2014.

[7] HUMPHRIES, M. Rare Earth Elements: The Global Supply Chain. Congressional Research Service. December 16, 2013

[8] Jornal da ciência, 2011, Governo tenta atrair Vale para terras-raras. Disponível em: <http://www.jornaldaciencia.org.br/Detalhe.jsp?id=77499>.

Acessado em: 08/08/2011.

[9] KINGSNORTH, D., IMCOA: “Rare Earths: Facing New Challenges in the New Decade” presented by Clinton Cox SME Annual Meeting 2010, 28 Fevereiro – 03 Março de 2010, Phoenix, Arizona

[10] LIMA, P.C.R. 2012a. Terras raras: a importância de um plano estratégico. Estudos& Pesquisas. Disponível em: <http://www.aslegis.org.br/>. Acessado em: 15/01/2014.

[11] LIMA, P.C.R. Terras-raras: elementos estratégicos para o Brasil. Câmara dos Deputados – Consultoria Legislativa, Fevereiro/2012.

[12] LYNAS CORPORATION. Historic and Forecast Supply Demand and Pricing. Disponível em: <http://www.usmagneticmaterials.com/articles-and-pp.htm>. Acessado em: 15/01/2014.

[13] MACHADO, F. Técnica recupera metal valioso de PCs. Valor econômico, São Paulo, B2, 6 de janeiro de 2012.

[14] PANAYOTOVA, M.; PANAYOTOV, V. Review of methods for the rare earth metals recycling. Annual of the university of mining and geology “st.Ivanrilski”, Vol. 55, Part II, Mining and Mineral processing, 2012.

[15] PILLOT, C.: Present and future market situation for batteries, Batteries, 2009. 30 de Setembro – 2 de outubro de 2009.

[16] POLINDER, H. et al. Comparison of Direct-Driver and Geared Generator Concepts for Wind Turbines. 2005 IEEE International Conference on Electric Machines and Drives. Maio, 2005.

[17] PORTELA, M. Brasil ignora minerais estratégicos. In: O Estado de São Paulo, 28 mar. 2011. Economia & Negócios.

Disponível em: <<http://www.estadao.com.br/noticias/impresso,brasil-ignora-minerais-estrategicos,698161,0.htm>>. Acessado em 15/01/ 2014.

[18] ROCIO, Marco Aurélio Ramalho et al. Terras raras: situação atual e perspectivas. BNDES Setorial, v. 35, p. 369-420, 2012.

[19] SCHNEIDER, C. A. Estudos para implantação de uma cadeia produtiva de ímãs terras raras no Brasil. In: seminário brasileiro de terras raras. Rio de Janeiro, 2011.

[20] SCHÜLER, D. et al. Study on rare earths and their recycling. Öko-Institut eV Darmstadt, 2011.

[21] SHIRAYAMA, S.; OKABE, T.: Selective extraction of Nd and Dy from rare earth magnet scrap into molten salt, Processing materials for Properties. The Minerals, Metals & Materials Society, 2009.

[22] USGS – United States Geological Survey. Mineral Commodity Summaries: rare earths, 2012.

[23] WESTIN, R. Brasil entra na corrida pelas terras-raras In: Jornal do Senado.

Disponível em: <http://www12.senado.gov.br/jornal/edicoes/2013/04/15/pais-entra-na-corrída-pelo-201cmineral-do-tablet201d>.

Acessado em: 19/11/2013.

[24] TAKIISHI, H. Estudo do processo de preparação e caracterização de ligas magnéticas de samário-cobalto obtidas por redução-difusão calcotérmica. São paulo, 1993.

9. APÊNDICE I

Tabela 7. Relação entre as aplicações e os produtos de TR. Adaptado de [16]

Elemento(símbolo)	Produto	Aplicação
Escândio (Sc)	Óxido	Componentes eletrônicos; indústria nuclear; revestimento de tubos de raios catódicos (TRC); cerâmicas
	Metálico	Ligas; indústria nuclear
Ítrio (Y)	Óxido	Cerâmicas; catalisadores; revestimento de TRC; cristais; joias; lasers ópticos
	Metálico	Ligas especiais; indústria nuclear
	Carbonato	Cerâmicas; vidros; revestimento de TRC
	Cloreto	Cerâmicas; catalisadores; revestimento de TRC
	Nitrato	Cerâmicas; catalisadores; revestimento de TRC
	Fluoreto	Matéria-prima do ítrio metálico; vidros; fibra óptica
Lantânio (La)	Óxido	Vidros ópticos; catalisadores; cerâmicas; componentes eletrônicos; cristais; revestimentos de TRC
	Metálico	Ligas para armazenamento de hidrogênio; metalurgia; ligas
	Liga La-neodímio	Ligas para armazenamento de hidrogênio; metalurgia; ligas

	Carbonato	Catalisadores; cerâmicas; medicina
	Cloreto	Catalisadores; tratamento de água
	Nitrato	Catalisadores; cerâmicas
	Hidróxido	Fibra óptica; radiação; lâmpadas fluorescentes; eletrodos
	Óxido	Catalisadores; vidros e lentes; pó para polimento; cerâmicas; cristais; revestimento de TRC; semicondutores
	Metálico	Metalurgia; ligas para armazenamento de hidrogênio
	Mischmetal	Metalurgia; inoculante e nodularizador; acendedores em fundições
	Carbonato	Catalisadores; vidros; pó para polimento; cerâmicas
	Nitrato	Catalisadores; vidros; pó para polimento
Cério (Ce)	Hidróxido	Catalisadores; vidros; pó para polimento
	Fluoreto	Matéria-prima em eletrólise
	Oxalato	Catalisadores; vidros; revestimento de TRC; pó para polimento
	Acetato	Catalisadores
	Cloreto	Catalisadores de petróleo
	Nitrato de Ce-amônio	Reagentes químicos; revestimento de circuitos integrados; medicina
	Sulfato	Antioxidantes industriais; materiais à prova d'água; revestimento de circuitos integrados; pó de polimento; vidros especiais; cerâmicas

Praseodímio (Pr)	Óxido	Pigmentos; vidros; cerâmicas
	Metálico	Ímãs; ligas; alvos de dispersão
	Carbonato	Pigmentos; vidros; cerâmicas
Neodímio (Nd)	Óxido	Vidros; cerâmicas; ligas; cristal de <i>laser</i> ; capacitores elétricos; aditivos em borracha
	Metálico	Ímãs; ligas; alvos de dispersão
	Carbonato	Vidros; capacitores de cerâmica multicamada
	Cloreto	Catalisadores; cerâmicas; vidros
	Hidróxido	Capacitores elétricos; aditivos em borracha; vidros
Samário (Sm)	Óxido	Catalisadores; cerâmicas; absorção de nêutron
	Metálico	Ímãs; alvos de dispersão
	Concentrado Sm-Eu-Gd	Ligas especiais; indústria nuclear
Európio (Eu)	Óxido	Revestimento de TRC e lâmpadas fluorescentes; tela de plasma; indústria nuclear
	Metálico	Ligas especiais; indústria nuclear
Gadolínio (Gd)	Óxido	Revestimento de TRC; absorção de nêutron; vidros ópticos; componentes eletrônicos; componentes ópticos; cristais; cerâmicas
	Metálico	Ligas; cerâmicas; ímãs; indústria nuclear
	Fluoreto	Vidros; revestimento de TRC; cerâmicas
	Nitrato	Indústria nuclear; revestimento de TRC

Disprósio (Dy)	Óxido	Dopante; lâmpada de haleto metálico; indústria nuclear; cerâmicas
	Metálico	Ímãs; alvos de dispersão; indústria nuclear; terfenol-D (magnetoestrictivo)
	Liga	Materiais magnéticos; ligas-mestras
	Fluoreto	Metalurgia; cerâmicas; lâmpada de haletometálico
	Cloreto	Matéria-prima do hólmio metálico; aditivo
Hólmio (Ho)	Óxido	Aditivos; vidros; cerâmicas
	Metálico	Alvos de dispersão; superligas; materiais magnéticos
Érbio (Er)	Óxido	Vidros ópticos; reatores nucleares; fibra óptica; pigmentos
	Metálico	Reatores nucleares; fibra óptica; ligas especiais
Túlio (Tm)	Óxido	Revestimento de TRC tubos de raios X; cerâmicas; componentes eletrônicos
	Metálico	Superliga; alvos de dispersão
Itérbio (Yb)	Óxido	Aditivos; indústria eletrônica
	Metálico	Ligas; indústria nuclear
Lutécio (Lu)	Óxido	Aditivos
	Metálico	Ligas; indústria nuclear