

Estudo do aproveitamento de elementos terras raras de lâmpadas esgotadas

Study of the use of rare earth elements from depleted lamps

Fábio dos Santos Gonçalves
Bolsista PCI, Técnico em Química

Ellen Cristine Giese
Supervisora, Química, D.Sc.

Resumo

Os elementos de terras-raras (ETR) se tornaram essenciais como recurso mineral tecnológico e estratégico para o avanço de diversos países. As suas aplicações estão relacionadas a diversos produtos tais como: lâmpadas fluorescentes, catalisadores, telas de computadores e TVs, lasers, entre outros. Com o fim da vida do produto eletroeletrônico, o mesmo torna-se uma fonte secundária de metais críticos e a reciclagem torna-se importante na recuperação de ETR. Recuperar estes metais críticos contidos nos fósforos e óxidos de lâmpadas fluorescentes esgotadas através da lixiviação sulfúrica, pode ajudar a aumentar as reservas nacionais e diminuir a importação destes metais. O presente projeto busca recuperar ETR a partir do pó fosfórico de lâmpadas fluorescentes esgotadas. Na etapa anterior, realizou-se o estudo do pó fosfórico e se concluiu que a extração dos óxidos ocorreu facilmente na presença de ácido sulfúrico como agente lixiviante, com preferência para a extração de Y. Este trabalho apresenta uma proposta de estudo para a recuperação dos ETR do licor obtido ao final da etapa de lixiviação baseada no uso da biossorção como uma tecnologia verde e sustentável.

Palavras chave: Lâmpadas fluorescentes, Lixiviação, Biossorção, Elementos terras-raras.

Abstract

The elements of rare earths (REE) have become essential as a technological and strategic mineral resource for the advancement of several countries. Its applications are related to several products such as: fluorescent lamps, catalysts, computer screens and TVs, lasers, among others. With the end of the life of the electronics product, it becomes a secondary source of critical metals and recycling becomes important in the recovery of REE. Recovering these critical metals contained in phosphors and oxides of fluorescent lamps depleted by sulfuric leaching, can help increase national reserves and decrease the import of these metals. The present project seeks to recover REE from the phosphor powder from spent fluorescent lamps. In the previous step, the study of the phosphor powder was carried out and it was concluded that the extraction of the oxides occurred easily in the presence of sulfuric acid as a leaching agent, with preference for the extraction of Y. This work presents a study proposal for the recovery of the REE from the liquor obtained at the end of the leaching stage based on the use of biosorption as a green and sustainable technology.

Key words: Fluorescent lamps, Leaching, Biosorption, Rare-earth elements

1. Introdução

1.1. Terras-raras e a Reciclagem

Os elementos de terras-raras (ETR) se tornaram essenciais como recurso tecnológico e estratégico para o avanço de diversos países. As aplicações estão relacionadas a diversos produtos tais como: lâmpadas fluorescentes, catalisadores, telas de computadores e TVs, lasers, entre outros (WU et al., 2014). Com o fim da vida do produto eletroeletrônico, a reciclagem torna-se importante na produção e recuperação de ETR. As lâmpadas fluorescentes são constituídas com pó fosfórico como material fluorescente, o qual contém principalmente as terras-raras Y, La, Ce, Pr, Tb e Eu, e mais alguns outros metais nobres de interesse (BINNEMANS & JONES, 2014).

Os fósforos existentes nas lâmpadas fluorescentes aparecem geralmente de cinco formas, são eles: $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}\text{Tb}^{3+}$ (LAP); $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (YOX); $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (YOX); $(\text{Ce}, \text{Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (CAT); $(\text{Gd}, \text{Mg})\text{B}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ (CBT); $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM). Existem também os halofosfatos adicionados ao pó fosfórico para melhoria das cores, porém, não apresentam ETR (a massa do halofosfato pode ultrapassar os 50%, sendo um problema ao pó fosfórico pelo fato de diminuir o valor econômico) (LIU et al. 2013). Ao falarmos sobre reciclagem, os processos discutidos apresentam a concentração do material desejado na cadeia produtiva, obtendo matéria-prima para fornecer a indústria. As alternativas estudadas com intuito de reaproveitar o pó fosfórico rico em ETR através da reciclagem, são: 1) A aplicação direta do pó fosfórico na fabricação de novas lâmpadas; 2) A separação de todas as partes de forma individual e reciclagem por meios físico-químicos; 3) Lixiviação ácida do pó fosfórico para recuperar as ETR.

1.2. O Domínio Chinês no Mercado de Terras-raras

A importância da reciclagem de ETR de fontes secundárias como os resíduos eletroeletrônicos e lâmpadas fluorescentes, está no aumento das reservas destes metais críticos proporcionando o desenvolvimento do país sem a dependência total do consumo externo.

A China tem percebido o mercado de ETR como estratégico. As vantagens da China são a mão de obra barata e a facilidade em trabalhar com legislações ambientais frágeis, assim é possível exportar ETR a preços muito baixos eliminando outros países concorrentes. Com o domínio do mercado externo a China investiu comprando outras empresas. Desta forma o mundo foi alertado para o monopólio existente nos dias de hoje.

Uma das estratégias utilizadas é restringir a exportação de ETR no mesmo momento em que o mundo aumenta o consumo, desta forma a China cria o aumento da demanda em relação à oferta e conseqüentemente os preços sobem (LAPIDO-LOUREIRO, 2013). Os chineses forneceram praticamente toda importação feita pelos EUA de 2014 a 2017. O governo chinês pode vir a utilizar seu domínio no mercado contra os Estados Unidos na guerra comercial. Com a diminuição da oferta e aumento do preço devido ao monopólio, faz-se necessário o

investimento em pesquisas para buscar novas fontes dos ETR. Existe a procura por novos depósitos minerais ou reabertura de antigas minas e o reprocessamento conhecido como mineração urbana que consiste no reprocessamento de materiais no fim da vida útil.

1.3. Logística Reversa

Entrou em vigor em 2010 no Brasil a lei 12.3015 destinada a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). Documento criado para proteger o meio ambiente através da reciclagem, reutilização e redução de insumos. A logística reversa foi estabelecida como ponto principal e faz parte do desenvolvimento econômico e social definido por diversas ações. A coleta dos resíduos sólidos para o reaproveitamento na produção ou destinação de forma adequada.

A PNRS cria incentivos fiscais para empresas colaboradoras que ajudam com a diminuição de resíduos sólidos nas grandes cidades. No Brasil existem empresas disponíveis para realizarem a coleta seletiva das lâmpadas, porém, somente 6% é destinada para algum tipo de reciclagem e tratamento antes do descarte ou reutilização (MOURÃO, 2012). A descontaminação do mercúrio encontrado na lâmpada é feita na maior parte por 8 empresas no Brasil. São elas: Tramppo, Hg Descontaminação, Naturalis Brasil, Apliquim Brasil Recicle, RL Higiene, Mega Reciclagem, Sílex e Recitec. A empresa líder entre elas é a Apliquim Brasil Recicle.

Por mais importante que seja o trabalho das empresas, o reaproveitamento somente do mercúrio e dos metais da estrutura gera o desperdício dos fósforos ricos em ETR.

Diante das informações citadas verificamos a importância da recuperação dos elementos de ETR contidos no pó fosfórico. Em trabalhos anteriores, verificamos que a extração dos óxidos ocorre facilmente com a utilização do ácido sulfúrico como agente lixiviante. No processo de lixiviação, as ETR mais pesadas tendem a ser extraídas com mais facilidade. O lantânio por ser o mais leve apresentou mais dificuldade, porém a variável da temperatura teve grande influência na extração. O Y foi o elemento mais facilmente extraído e não mostra relevância dentro das variáveis indicando um processo de lixiviação que poderá ser otimizado para separação entre Y e La.

2. Objetivos

Desenvolver processos de extração, separação e recuperação de ETR de pó fosfórico de lâmpadas fluorescentes esgotadas baseados na lixiviação ácida e bioissorção.

3. Materiais e Métodos

A amostra fosfórica de pó de lâmpada foi fornecida por uma empresa responsável pela reciclagem de lâmpadas. O quarteamento do pó foi realizado no CETEM. Uma das amostras representativas de 20g foi pulverizada no moinho de barra e entregue para a análise de FRX ((Fluorescência de raios-X – marca Última). As análises

químicas foram realizadas pela Coordenação de Análises Mineraias – COAMI do CETEM e apresentaram teores de 37,2% de SiO₂, 20,0% de P₂O₅, 1,0% de Y₂O₃, 0,13% de La₂O₃ e 0,19% de CeO₂.

4. Experimental

4.1. Lixiviação do Pó Fosfórico

No trabalho anterior, foi realizado a lixiviação sulfúrica da amostra de pó fosfórico. Nesta etapa, foi realizado a lixiviação clorídrica de acordo com um planejamento do tipo fatorial incompleto. A análise estatística da rota foi realizada pelo software Statistica 12[®]. Os testes foram feitos em placa de cerâmica de aquecimento e agitação magnética marca IKA. A agitação se manteve em 300 RPM.

Tabela 1. Planejamento de experimentos para a lixiviação clorídrica.

Teste	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Conc. HCl (M)	Teor de sólidos (%)
1	60	4	1	10
2	90	4	1	20
3	60	6	1	20
4	90	6	1	10
5	60	4	2	20
6	90	4	2	10
7	60	6	2	10
8	90	6	2	20

A próxima etapa após a lixiviação é separar o sólido do líquido através de filtração a vácuo. A filtração foi feita com funil de Büchner, papel de filtro quantitativo previamente pesado e um kitassato. O sólido foi seco em estufa durante 24h a 60°C e posteriormente pulverizado com auxílio de grau e pistilo e enviados para análise semiquantitativas em FRX (marca Axios).

4.2. Bioissorção de ETR a partir do Licor de Pó Fosfórico

Para a recuperação de ETR, será utilizado o processo de bioissorção com o uso do bioissorvente alginato de cálcio. O bioissorvente foi obtido através do gotejamento de 10 mL de solução de alginato de sódio 2% (m/v) em 15 mL de solução CaCl₂ 1M. O processo de bioissorção foi conduzido em Erlenmeyers de 125 mL contendo 20 mL do licor lixiviado. Os frascos permaneceram sob agitação constante de 150 rpm à 30 °C. A cinética do processo de bioissorção foi avaliada nos tempos de 30min, 1h, 2h, 4h, 6h e 24h com o licor clorídrico obtido nas melhores condições determinadas na etapa anterior. Após o término do tempo de contato, as soluções foram filtradas para remoção do pó fosfórico e enviadas para análise das concentrações finais de ETR com o uso de ICP-OES.

5. Conclusão

O presente projeto busca recuperar ETR a partir do pó fosfórico de lâmpadas esgotadas. Após as análises químicas, espera-se determinar a melhor condição de lixiviação clorídrica do material sólido para a obtenção de um licor contendo ETR. A partir desta solução, espera-se obter a recuperação seletiva de ETR (La e Y) através de um processo de biossorção utilizando alginato de cálcio como material adsorvente.

6. Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus por ter me dado saúde e capacidade para chegar até aqui, às pesquisadoras Ellen Cristine Giese e Marisa Nascimento pela disponibilidade em ensinar passando o conhecimento necessário para o desenvolvimento do trabalho. Ao CETEM pela infraestrutura laboratorial e ao programa PCI-CNPq pela bolsa concedida. Ao CNPq-SESCOOP (Nº processo CNPq 403048/2018-4) pelo financiamento do projeto.

7. Referências Bibliográficas

K. BINNEMANS, P.T. JONES. **Perspectives for the recovery of rare earths from end-of-life fluorescent lamps**. Journal of Rare Earths, v. 32, n. 3, p.195-200, 2014.

YUFENG WU, XIAOFEI YIN, QIJUN ZHANG, WEI WANG, XIANZHONG MU, **The recycling of rare earths from waste tricolor phosphors in fluorescent lamps: A review of processes and Technologies**, Resources, Conservation and Recycling, 88 (2014) 21-31,

LAPIDO-LOUREIRO, Francisco Eduardo. **O Brasil e a reglobalização da indústria das terras-raras/** Francisco Eduardo LapidoLoureiro, Ronaldo Luiz C. dos Santos (Ed.) – Rio de Janeiro: CETEM/ MCTI, 2013.

MOURÃO, Renata Fernandes; Seo, Emília Satoshi Miyamaru. **Logística Reversa de Lâmpadas Fluorescentes**. InterfacEHS: Revista de Saúde, Meio Ambiente e Sustentabilidade, vol. 7, no 3, 2012.

LIU, H., et al. **A critical review of recycling rare-earths from waste phosphor**. Waste Management (2013).