

RECUPERAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS-RARAS PRESENTES EM PÓ DE LÂMPADA FLUORESCENTES POR MEIO DE OPERAÇÕES HIDROMETALÚRGICAS

RECOVERY OF RARE-EARTH ELEMENTS CONTAINED IN FLUORESCENT LAMP POWDER THROUGH HYDROMETALLURGICAL OPERATIONS

Ana Carolina Sales Pereira de Sousa
Bolsista PCI, Eng. Química.

Ysrael Marrero Vera
Supervisor, Eng. Químico, D. Sc.

Resumo

Os Elementos Terras-Raras (ETR) são essenciais no desenvolvimento de tecnologias emergentes e para uma economia mais sustentável. No futuro, se espera que uma alta demanda e uma limitação de fornecimento ao mercado possam ocorrer. Com isso, fontes secundárias de ETR, como as lâmpadas fluorescentes, despertam o interesse em pesquisas sobre reciclagem de ETR contidos nelas. O presente trabalho tem como objetivo propor uma rota hidrometalúrgica para recuperar os ETR do pó de lâmpadas fluorescentes pós-consumo. A partir deste chegamos a uma rota de recuperação de ETR que incluem as etapas de lixiviação ácida, precipitação seletiva dos ETR, calcinação do precipitado e digestão do calcinado com HCl. Definiu-se que os parâmetros mais adequados para realizar a etapa de lixiviação compreendem o uso do H₂SO₄ 2M, temperatura de 90°C, tempo de lixiviação de 6 horas e razão sólido/líquido de 20%. Depois de realizada a rota definida se obteve uma solução final com uma pureza de 85,24% de Ítrio e 90,46% de ETR totais. O estudo de purificação da solução usando extração por solvente para obter um produto com 99% de pureza ETR está em andamento.

Palavras chave: Lâmpadas fluorescentes, terras-raras, recuperação, rotas hidrometalúrgicas.

Abstract

Rare-Earth Elements (REE) are essential in the development of emerging technologies and for a more sustainable economy. In the future, it is expected that high demand and limited supply to the market may occur. Thus, secondary sources of REE, such as fluorescent lamps, arouse interest in research on REE recycling contained within. The purpose of the present study was to propose a hydrometallurgical route to recover REE from fluorescent lamp. We define a REE recovery route that includes the steps of acid leaching, selective precipitation of REE, calcination of the precipitate and digestion of the calcinated with HCl. It was defined that the most suitable parameters to carry out the leaching step comprise the use of 2M H₂SO₄, temperature of 90°C, leaching time of 6 hours and solid/liquid ratio of 20%. After carrying out the defined route, a final solution with a purity of 85.24% of Yttrium and 90.46% of total REE was obtained. The solution purification study using solvent extraction to obtain a product with 99% ETR purity is ongoing.

Key words: Fluorescent lamps, rare earths, recovery, hydrometallurgical routes.

1. Introdução

As lâmpadas fluorescentes pós-consumo são uma importante fonte secundária de Elementos Terras-Raras (ETR), e podem se tornar uma fonte de ETR alternativa à mineração tradicional. Os processos de recuperação e reciclagem de ETR de produtos em fim de vida estão em fase de estudos laboratoriais buscando métodos eficientes de recuperação e purificação de ETR que sejam economicamente viáveis (BINNEMANS et al. 2014; TUNSU et al. 2015; XIE et al., 2014).

A recuperação de ETR a partir de lâmpadas fluorescentes assemelha-se aos processos utilizados para a extração de ETR de minérios, que através de processos hidrometalúrgicos visa alcançar uma solução concentrada do produto de interesse e com o mínimo de contaminantes possíveis (TAN et al., 2015; TUNSU et al. 2015). A rota hidrometalúrgica testada consistiu na lixiviação ácida realizada dos ETR, seguido da precipitação seletiva com ácido oxálico para separar os ETR de outros íons metálicos presentes na solução (TUNSU et al. 2015). A extração por solvente é a parte do processo de separação para a obtenção dos elementos de terras-raras individuais e de alta pureza.

2. Objetivos

Definir uma estratégia de recuperação dos elementos terras-raras presentes no pó fosfórico de lâmpadas fluorescentes a partir de processos hidrometalúrgicos.

3. Material e Métodos

Um estudo do processo de lixiviação com HCl dos ETR presente no pó de lâmpadas fluorescentes pós-consumo foi realizado. Os ensaios de lixiviação se realizaram de acordo com um planejamento fatorial incompleto ($2^{4-1} = 8$). As variáveis independentes dos experimentos foram temperatura da lixiviação, concentração do ácido, tempo de lixiviação e relação massa de sólido/volume da solução ácida e a variável resposta o % de lixiviação dos ETR e das impurezas. As condições de cada ensaio são apresentadas na Tabela 1. Em cada ensaio se produziu 100 mL de lixiviado.

Tabela 1. Planejamento de experimentos para processo de lixiviação.

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Conc. Ácido (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 partir dos resultados, definimos as melhores condições da lixiviação clorídrica e sulfúrica e realizamos dois ensaios de lixiviação nestas condições para produzir 500 mL (maior escala) de lixiviado clorídrico e sulfúrico. Os ETR lixiviados foram precipitados com ácido oxálico na temperatura de 60°C depois da alcalinização da solução com NH₄OH até pH = 1,0 - 1,5. O pH foi ajustado sempre que necessário. O precipitado foi calcinado à temperatura de 1000°C durante 4 horas. O calcinado se digeriu com HCl concentrado (12 M) a 200°C. Estes ensaios se realizaram com uma amostra do pó de lâmpada fluorescente pós-consumo fornecidas por uma empresa especializada no recolhimento e na reciclagem de lâmpadas fluorescente e caracterizada em Gonçalves et al. (2019). Todas as análises químicas se realizaram por Fluorescência de Raios-X (FRX) ou espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

4. Resultados e Discussão

4.1. Planejamento Experimental da lixiviação com HCl

Na Tabela 2 apresentam-se os percentuais da extração de diferentes elementos obtidos nos ensaios de lixiviação clorídrica seguindo o planejamento experimental proposto. As análises químicas foram realizadas por FRX.

Tabela 2. Percentuais de extração dos elementos obtidos nos ensaios de lixiviação com HCl.

Ensaio	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	CeO ₂	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇
1	24,33	99,2	0	92,1	98,7	92,3	32	91,4	50	94,4
2	41,14	70,7	26,1	71,3	80	92,6	15	3,3	40,1	32,8
3	29,16	68,4	43,5	68,1	73,8	91,4	11,4	0	33,2	93,3
4	0	95,8	0	90,6	98,6	93,1	9,8	30,6	24	30,6
5	32,11	99,1	20,3	91,7	98,7	93,8	32,2	100	44,3	38,4
6	43,39	99,3	39,7	92,1	98,7	94	24,6	100	45,4	94,5
7	41,42	99,4	43,7	91,9	98,8	93,5	25,3	100	51,6	40,2
8	42,08	98,7	34,7	91,7	98,7	94,3	22,9	92,9	35,4	43,9

O ítrio é o ETR mais facilmente extraído, seguido do térbio, lantânio e Cério. Para a extração do ítrio a única variável cuja variação afetou positivamente esta e se mostrou estatisticamente significativa foi a concentração da solução de HCl. Não houve variáveis que influenciaram significativamente a extração do Tb, Ce e La. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 2, o ensaio com as melhores condições para lixiviação clorídrica foi o ensaio 5 (2M HCl, 60°C, 4 horas, 20% S/L).

4.2. Rota Clorídrica – Lixiviação, alcalinização, precipitação, digestão com HCl

Na Tabela 3 são apresentados a concentração dos elementos mais importantes presentes na lixivia clorídrica nas condições do Ensaio 5 no experimento em que se produziram 500 mL de solução. As análises químicas foram realizadas por ICP-OES.

Tabela 3. Concentrações e percentuais de extração dos elementos obtidos na lixiviação clorídrica em maior escala.

Elemento	Mg	Al	Si	P	Ca	Mn	Fe	Sb	Ba	Pb	Y	La	Ce	Tb
Concentração (g/L)	0,090	0,48	0,30	10,72	23,20	0,46	0,41	0,16	0,04	0,04	1,74	0,002	0,002	0,001
Concentração (mol/L)	0,004	0,009	0,01	0,173	0,58	0,008	0,004	0,0006	0,0003	0,0001	0,0098	7,2E-6	1,4E-5	1,9E-6
Lixiviação (%)	6,17	21,47	2,14	100	96,29	89,83	36,47	48,61	5,75	27,87	100	1,17	0,98	1,1

Nestas condições se recuperaram 100% do Ítrio, 1,1% do Tébrio, 0,98% do Cério e 1,17% do Lantânio presentes no pó fosfórico. Ocorreram as extrações dos contaminantes como: P, Ca, Mn, Sb, Fe, Pb e Al. As impurezas, exceto o cálcio e o chumbo, são menos extraídas na lixiviação clorídrica do que na lixiviação sulfúrica (GONÇALVES et al., 2019).

Na etapa de alcalinização do licor com NH_4OH quando o pH ficou em torno de 1,3, ocorreu a precipitação de hidróxidos na solução clorídrica. Na Tabela 4 é apresentada a composição do precipitado de hidróxido calcinado analisado por FRX.

Tabela 4. Análise química do precipitado de hidróxidos obtido durante a alcalinização da lixivia clorídrica (PPC=60,5).

Espécie	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	K_2O	CaO	MnO	Fe_2O_3	Y_2O_3	La_2O_3	CeO_2	Tb_4O_7
Composição (%)	4,7	0	5,8	0,27	26	0,01	0	1,23	0,1	3	7,1	0	0	0

Depois da separação do precipitado a solução continuou sendo alcalinizada até pH 1,5 e em seguida adicionou-se ácido oxálico. A Tabela 5 apresenta o resultado das análises químicas por FRX do precipitado produzido pela adição de ácido oxálico.

Tabela 5. Composição química do precipitado de oxalato da lixivia clorídrica (PPC=60,5).

Espécie	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	K_2O	CaO	MnO	Fe_2O_3	Y_2O_3	La_2O_3	CeO_2	Tb_4O_7
Composição (%)	0,83	0	0,37	0,11	0,68	0,8	0	36,8	0	0,18	0	0	0	0

De acordo com análise das Tabelas 4 e 5, observa-se que o ítrio precipitou como hidróxido e o cálcio como oxalato. Na Tabela 6 se mostram as concentrações químicas dos elementos presentes no licor após precipitação com ácido oxálico. As análises químicas foram feitas com ICP-OES.

Tabela 6. Concentrações de metais no licor clorídrico depois da precipitação dos oxalatos.

Elemento	Mg	Al	Si	P	Ca	Mn	Fe	Sb	Ba	Pb	Y	La	Ce	Tb	Eu
Concentração (g/L)	0,05	0,01	0,13	4,01	0,1	0,18	0,19	0	0	0	0	0	0	0	0

O precipitado de hidróxido obtido foi calcinado e digerido com HCl concentrado (12 M). Na Tabela 7, apresentam-se os dados da composição química do licor resultante da digestão com HCl analisado por ICP-OES.

Tabela 7. Composição química do licor resultante da digestão com HCl do hidróxido precipitado depois da lixívia clorídrica.

Elemento	Mg	Al	Si	P	Ca	Mn	Fe	Sb	Pb	Y	La	Ce	Tb	Eu
Concentração (g/L)	0,046	2,4	0,027	13,91	22,84	0,374	0,288	0,033	0,074	0,58	0,0081	0,0071	0	0,166
Composição (%)	0,11	5,89	0,07	34,13	56,04	0,92	0,71	0,08	0,18	1,42	0,02	0,02	0,00	0,41

O ítrio foi recuperado 5% da amostra original, enquanto o európio 21%. Não houve a completa dissolução do ítrio em HCl no processo de digestão, pois praticamente todo ele precipitou como hidróxido. É necessário a reavaliação e melhoria do procedimento de dissolução com HCl. A recuperação de La e Ce da amostra original foi 56% e 51%, respectivamente.

4.3. Rota Sulfúrica – Lixiviação, alcalinização, precipitação, digestão com HCl

Após as análises dos resultados apresentados por Gonçalves et. al. (2019), realizou-se uma lixiviação sulfúrica em maior escala (500 mL), com as melhores condições de lixiviação dos ETR (2 M H₂SO₄, 90°C, 6 horas, 20% S/L). Na Tabela 8 apresentam-se os percentuais de lixiviação dos elementos e suas concentrações químicas na lixívia produzida. As análises químicas foram realizadas por ICP-OES.

Tabela 8. Concentrações e percentuais de extração dos elementos obtidos na lixiviação sulfúrica.

Elemento	Mg	Si	P	Ca	Mn	Fe	Sb	Ba	Pb	Y	La	Ce	Tb	Eu
Concentração (g/L)	0,21	0,414	20,5	0,49	0,94	1,99	0,72	0	0	3,72	0,002	0,008	0,004	0,181
Concentração (mol/L)	0,008	0,015	0,33	0,012	0,017	0,018	0,002	1,1E ⁻⁶	9,6E ⁻⁸	0,021	6,5E ⁻⁶	5,9E ⁻⁵	5,5E ⁻⁵	0,001
Lixiviação (%)	12	3	100	2	100	100	100	0,02	0,02	100	0,89	3,67	2,75	100

Nestas condições se recuperaram 100% do Ítrio, 2,75% de Tébrio, 100% de Európio, 3,67% do Cério e 0,89% do Lantânio, presentes no pó fosfórico. Igualmente ocorreram as extrações dos contaminantes P, Mn, Fe e Sb.

Depois os ETR lixiviados se precipitaram com ácido oxálico em pH 1,5. Na tabela 9 são apresentados os resultados da análise de FRX do precipitado de oxalato calcinado.

Tabela 9. Análises químicas de FRX do precipitado de oxalato calcinado após lixiviação sulfúrica (PPC=17).

Espécie	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	CeO ₂	Tb ₄ O ₇
Composição (%)	43,3	0,5	3,7	5,8	2,9	8	0,6	5,5	0,1	0,69	11,5	0	0	0

Na Tabela 10 são apresentadas as concentrações dos elementos no licor produzido da digestão do calcinado. As análises químicas foram realizadas por ICP-OES.

Tabela 10. Concentrações dos elementos químicos no licor sulfúrico depois da precipitação dos oxalatos.

Elemento	Mg	Si	P	Ca	Mn	Fe	Sb	Pb	Y	La	Ce	Tb	Eu
Concentração (g/L)	0,08	0,19	7,16	0,2	0,33	0,77	0,26	0	0	0	0	0	0

A partir dos resultados apresentados na Tabela 10, observa-se que os ETR foram completamente precipitados na forma de oxalato. Na Tabela 11 apresentam-se os dados da composição química do licor produzido na digestão com HCl do precipitado de oxalato calcinado.

Tabela 11. Composição química do licor resultante da digestão com HCl do precipitado de oxalato calcinado obtido depois da lixívia sulfúrica. As análises químicas se realizaram por ICP-OES.

Elemento	Mg	Si	P	Ca	Mn	Fe	Sb	Pb	Y	La	Ce	Tb	Eu
Concentração (g/L)	0,0075	0	0,475	0,26	0,0424	0,11	0,0185	0	8,12	0,0036	0,02	0,00078	0,466
Composição (%)	0,08	0	4,98	2,73	0,44	1,12	0,19	0	85,24	0,04	0,21	0,08	4,89

O ítrio e o európio foram os principais ETR recuperados da amostra original, com 47% e 41% de recuperação, respectivamente. O ítrio é responsável por 85% da composição do licor preparado. Os principais contaminantes foram P, Ca e Fe, contribuindo para a composição total com 5%, 3% e 1%, respectivamente.

A quantidade total de ETR extraídos na lixiviação sulfúrica foi 3,9 g/L e na lixiviação clorídrica 1,9 g/L. Ao mesmo tempo, a lixiviação sulfúrica extrai menos impurezas do que a lixiviação clorídrica 25,3 g/L e 35,4 g/L, respectivamente. Dessa forma, conclui-se que a lixiviação sulfúrica é a rota mais adequada de extração dos ETR.

5. Conclusão

A partir deste estudo foi possível definir as melhores condições para recuperar os ETR presentes no pó de lâmpada fluorescente pós-consumo. A influência de diferentes variáveis sobre a recuperação de ETR no processo de lixiviação com HCl foi estudada. Foi comparada a lixiviação clorídrica com a sulfúrica e definimos que a melhor rota contou com uma etapa de lixiviação sulfúrica (2 M H₂SO₄, 90°C, 6 horas, 20% S/L), precipitação seletiva dos ETR com ácido oxálico em pH 1,5, calcinação do precipitado e digestão com HCl do calcinado. Na etapa de lixiviação a extração de ítrio, európio foi de 100% e as de cério, térbio e lantânio 3,67%, 2,75% e 0,89%, respectivamente. Os valores de eficiência de precipitação dos ETR foram 100%. Depois da calcinação do precipitado de oxalato e a digestão com HCl concentrado do calcinado se obteve uma solução com uma pureza de 85,24% de ítrio e 90,46% de ETR totais. Na última etapa deste estudo serão definidas as melhores condições para obter uma solução de ETR com no mínimo 99% de pureza empregando a técnica de extração por solvente.

6. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa do Programa de Capacitação Institucional; ao CETEM pela oportunidade e infraestrutura; ao Dr. Ysrael Marrero Vera pela orientação, atenção e constante auxílio na realização do trabalho. À Dra. Ellen C Giese, Dra. Marisa Nascimento e o bolsista PCI Fabio Gonçalves. Ao CNPq-SESCOOP (Nº processo CNPq 403048/2018-4) pelo financiamento do projeto.

7. Referências Bibliográficas

BINNEMANS, K.; JONES, P.T.; VAN GERVEN, T.; YANG, Y.; WALTON, A.; BUCHERT, M. Recycling of rare earths: a critical review. **J. Clean. Prod.**, 51, p.1-22, 2013.

GONÇALVES, F.S.; GIESE, E.C. Obtenção de terras-raras a partir do pó fosfórico de lâmpadas esgotadas = Recovery of rare earth elements from phosphor powder from depleted lamps. In: Jornada do Programa de Capacitação Interna do CETEM, Ed.8. Rio de Janeiro, **Anais...**Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2019.

TAN, Q.; LI, J.; ZENG, X. Rare earth elements recovery from waste fluorescent lamps: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 45:7, p.749-776, DOI: 10.1080/10643389.2014.900240, 2015.

TUNSU, C.; PETRANIKOVA, M.; GERGORIC, M.; EKBERG, C.; RETEGAN, T. Reclaiming rare earth elements from end-of life products: a review of the perspectives for urban mining using hydrometallurgical unit operations. **Hydrometallurgy**, v.156, p.239-258, 2015.