

Obtenção de terras-raras a partir do pó fosfórico de lâmpadas esgotadas

Recovery of rare earth elements from phosphor powder 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 se tornaram essenciais como recurso tecnológico e estratégico para o avanço de diversos países. O produto da reciclagem pode apresentar um papel importante na recuperação de terras-raras para países dependentes da importação destes elementos. Recuperar elementos de terras-raras contidos nos fósforos e óxidos de lâmpadas fluorescentes esgotadas através da lixiviação sulfúrica pode ajudar a diminuir a importação. A lixiviação ácida é um processo convencional para a recuperação de terras-raras a partir dessa fonte de interesse. Para o preparo da amostra utilizada neste trabalho, foi feito o quarteamento a partir de uma amostra original fornecida por uma empresa de reciclagem de lâmpadas. A lixiviação foi realizada em meio sulfúrico. Posterior à etapa de lixiviação, as fases líquida e sólida foram separadas através de filtração à vácuo. Após o estudo do pó de lâmpada lixiviado residual, pode-se concluir que a extração dos óxidos ocorreu facilmente e os fosfatos mesmo obtendo ligações fortes também não apresentaram dificuldades com a utilização do ácido sulfúrico como agente lixiviante.

Palavras chave: lâmpadas fluorescentes, lixiviação, terras-raras.

Abstract

Rare earth elements have become essential as a technological and strategic resource for the advancement of various countries. Recycling products can play an important role in the recovery of rare earths for countries dependent on the importation of these elements. Recovering rare earth elements contained in depleted fluorescent lamp phosphors and oxides through sulfuric leaching can help to reduce imports. Acid leaching is a conventional process for the recovery of rare earths from this source of interest. For the preparation of the sample used in this work, the quartering was made from an original sample provided by a lamp recycling company. Leaching was performed in sulfuric medium. Following the leaching step, the liquid and solid phases were separated by vacuum filtration. After studying the residual leached lamp powder, it can be concluded that the extraction of oxides occurred easily and the phosphates, even obtaining strong bonds, also showed no difficulties with the use of sulfuric acid as a leach agent.

Key words: fluorescent lamps, leaching, rare-earth elements.

1. Introdução

Os elementos de terras raras se tornaram essenciais como recurso tecnológico e estratégico para o avanço de diversos países. As aplicações estão relacionadas a produtos de alta tecnologia tais como baterias de carros híbridos, telas de computadores e TVs, smartphones entre outros (WU et al. 2014).

Ao fim da vida do produto a reciclagem pode apresentar um papel importante na produção/recuperação de terras-raras para países dependentes da importação desses elementos (TUNSU et al. 2015). No Brasil, cerca de 250 milhões de lâmpadas fluorescentes são consumidas por ano e, geralmente, apenas 6% desse montante é submetido a um processo de reciclagem que consiste na separação de mercúrio, tubos de vidro, cobre e alumínio (BACILA et al. 2014). No entanto, 2% a 5% do peso total das lâmpadas consistem em pó fosfórico como material fluorescente, que contém principalmente as terras raras Y, La, Ce, Pr, Tb e Eu, além de outros metais nobres de interesse (BINNEMANS & JONES, 2014).

Para o método de reciclagem, as operações unitárias hidrometalúrgicas realizam um papel fundamental na reciclagem dos fósforos de lâmpadas fluorescentes. A lixiviação ácida é um processo convencional para a recuperação de terras-raras a partir dessa fonte de interesse. As soluções de HCl, H₂SO₄ e HNO₃ são comumente utilizados neste tipo de análise para recuperação de terras-raras (WU et al. , 2014; Li, 2010; TUNSU et al., 2014; TUNSU et al. 2016, ZHANG et al. 2013).

Innocenzi et al. (2016) como exemplo, utilizou uma solução HCl 2M para lixiviar as terras-raras existentes em fósforos de lâmpadas fluorescentes esgotadas. A extração de térbio alcançada foi de 83% tendo 90 °C como temperatura de lixiviação e 5% de densidade de sólidos.

2. Objetivo

Recuperar elementos de terras raras contidos nos fósforos e óxidos de lâmpadas fluorescentes através da lixiviação sulfúrica.

2.1. Material e Métodos

Para o preparo da amostra foi feito o quarteamento a partir de uma amostra original fornecida por uma empresa especializada no recolhimento e na reciclagem de lâmpadas fluorescentes. O Setor de Caracterização Tecnológica do CETEM – SCT foi responsável pelas análises de caracterização em Difração de Raios-X – DRX. As análises químicas foram realizadas pela Coordenação de Análises Mineraias – COAMI do CETEM (Fluorescência de raios-X – marca Última) e são apresentadas na tabela 1.

Tabela 1. Análises químicas da amostra obtidas FRX (PPC=1,5).

Espécie	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	MnO
%	10,0	1,8	3,9	37,2	20,0	0,15	0,50	20,9	0,32
Espécie	Fe ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	BaO	La ₂ O ₃	CeO ₂	PbO	F	Cl
%	0,83	1,0	0,18	0,18	0,13	0,19	0,13	0,54	0,26

3. Experimental

De acordo com a tabela 2, foi realizado um planejamento de experimentos do tipo fatorial incompleto para a lixiviação sulfúrica. A análise estatística da rota foi realizada pelo software Statistica 12[®].

Foram realizados ensaios de lixiviação sulfúrica nas concentrações variadas entre 1 e 2 molar com volume de 100ml. O reator utilizado foi o de vidro borossilicato, acoplado a condensador e termopar para medição e controle de temperatura. O teor de sólido, temperatura e tempo de ensaio variaram como mostra a tabela 2. Os testes foram feitos em placa de cerâmica de aquecimento e agitação magnética marca IKA. A agitação se manteve em 300 RPM.

Tabela 2. Planejamento de experimentos para a lixiviação sulfúrica.

Teste	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Conc. H ₂ SO ₄ (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

Posterior à etapa de lixiviação, o líquido e o sólido foram separados através de filtração a vácuo. Com o auxílio de funil de Büchner, papel de filtro quantitativo previamente pesado e um kitassato. O volume do licor foi verificado com uma proveta graduada. A massa reacional foi lavada com 100 mL de água destilada e recolhida juntamente com o licor para análise química. A parte sólida foi seca em estufa (marca Odontobras) por 24h a 60°C. Por último, o resíduo sólido passou por pulverização com auxílio de grau e pistilo e enviados para análise semiquantitativas em FRX (marca Axios). Todos os ensaios ocorreram em duplicatas.

4. Resultados e Discussão

Após os ensaios as amostras sólidas foram enviadas para serem analisadas por FRX. Os resultados exibidos na tabela 3 estão em % de extração e variam entre 92-99 para P₂O₅, 0-36% para CeO₂, 20-100% para Y₂O₃, e 0-13% para La₂O₃.

De acordo com a literatura, as terras-raras do pó de lâmpada podem estar presentes sob a forma de óxido ou substituintes na rede cristalina dos fosfatos e é provável que a lixiviação dos óxidos ocorra mais facilmente devido as ligações químicas dos fosfatos serem fortes (PEELMANN et al. 2014). Como podemos observar na tabela 3 o aumento da porcentagem de extração de P₂O₅ foram seguidos pelos aumentos de extração das terras-raras.

Tabela 3. Percentuais de extração.

Testes	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	CeO ₂	Y ₂ O ₂	La ₂ O ₃
1	45.51	44.4	46.87	32.53	98.65	30.2	12.63	15	87.05	0.38
2	60.53	50	60.33	44.65	95	50.02	12.88	13	20	8.46
3	63.2	55.5	52.82	51.46	98.75	49.4	6.45	0.00	88.1	0
4	59.04	44.4	62.43	44.35	92	52.8	22.87	20	88.73	11.27
5	63.17	59.16	49.83	50.18	98.8	47.1	2.52	10.5	100	2.6
6	51.7	44.44	55.76	33.8	99.2	42.5	23.33	15.78	100	11.5
7	47.2	41.11	54.87	30.8	99.12	34	33.69	36.31	100	6.9
8	61.7	50.58	59.56	42.47	99.05	43.7	22.38	23.68	100	13.34

O ítrio por ser mais pesado tem mais facilidade em ser lixiviado. A ordem de preferência no processo de lixiviação vai do mais pesado para o mais leve: Y>Ce>La.

A terra-rara que apresentou maior resistência à extração foi o lantânio, contudo apresentou resultados relevantes na variável da temperatura durante o processo lixiviação como mostra a figura 1 (a). Com isso podemos obter o controle do lantânio extraído. As outras variáveis como concentração e tempo também se mostram importantes para o aumento do percentual de lantânio extraído.

Para os demais lantanídeos as variáveis do processo não apresentaram significância.

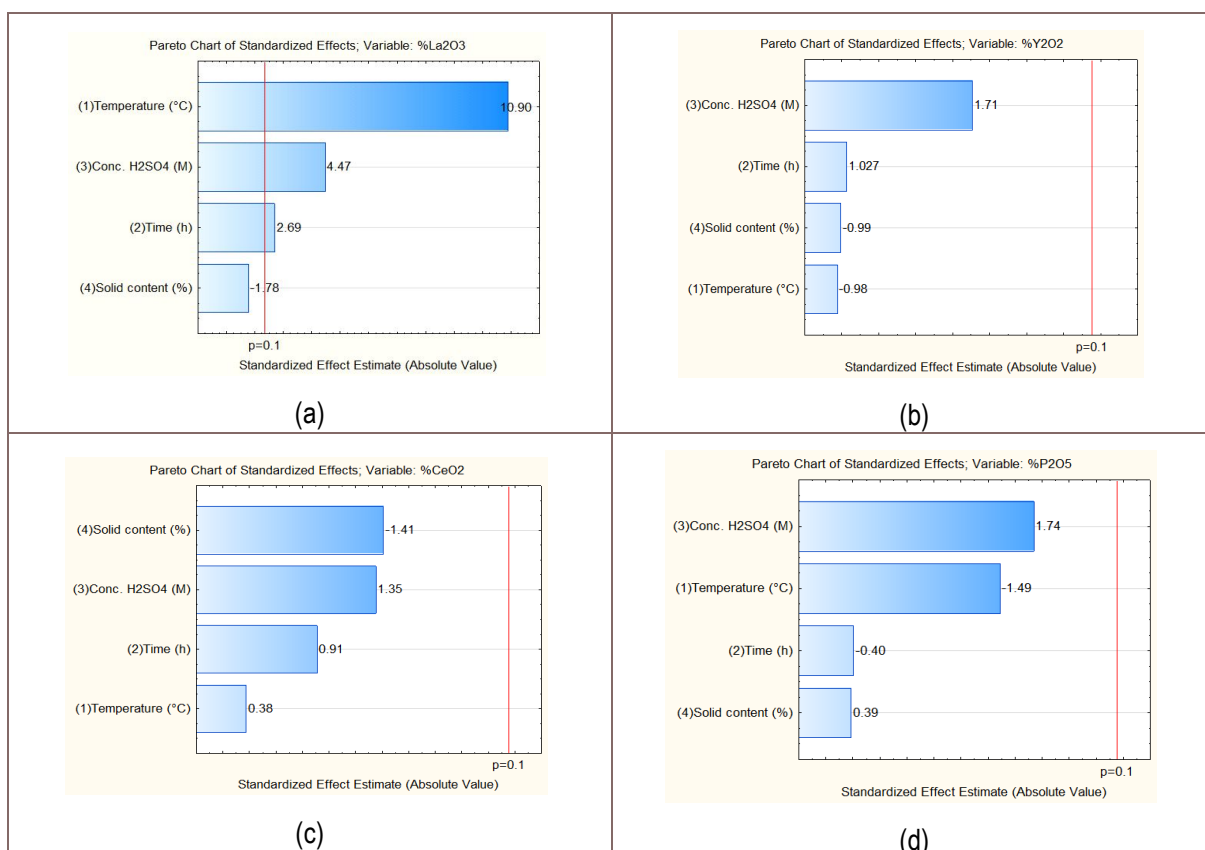


Figura 1. Diagrama de Pareto que apresenta os efeitos das variáveis: Concentração de H₂SO₄ (Conc,H2SO4), temperatura reacional (Temperature), tempo de lixiviação (Time) e razão sólido-líquido (Solid content), para lixiviação de (a) La₂O₃, (b) Y₂O₃, (c) CeO₂, (d)P₂O₅, (e)MgO, e (f)CaO. Nível de confiança de 90% ($p=0.1$).

5. Conclusão

O presente projeto busca recuperar terras-raras a partir do pó fosfórico de lâmpadas esgotadas. Após o estudo do pó de lâmpada, pode-se concluir que a extração dos óxidos ocorre facilmente e os fosfatos mesmo obtendo ligações fortes também não apresentaram dificuldades com a utilização do ácido sulfúrico como lixiviante.

No processo de lixiviação, as terras-raras 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. Com o controle dessa variável podemos futuramente controlar a extração do lantânio. 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.

6. Agradecimento

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

BACILA, Danniele Miranda; FISCHER, Klaus; KOLICHESKI, Mônica Beatriz. Estudo sobre reciclagem de lâmpadas fluorescentes. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 1, p. 21-30, 2014.

BINNEMANS, Koen; JONES, Peter Tom. 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.

GUPTA, Chiranjib Kumar; KRISHNAMURTHY, Nagaiyar. **Extractive metallurgy of rare earths**. Boca Raton: CRC Press, 2005.

INNOCENZI, Valentina et al. A hydrometallurgical process for the recovery of terbium from fluorescent lamps: Experimental design, optimization of acid leaching process and process analysis. **Journal of Environmental Management**, v. 184, n. 3, p. 552-559, 2016.

LI, Hongmei. Recovery of rare earths from phosphor sludge by acid leaching. **Chin J RareMet**, v. 34, n. 6, p. 899-904, 2010.

PEELMAN, Sebastiaan et al. Leaching of rare earth elements: past and present. *In*: EUROPEAN RARE EARTH RESOURCES CONFERENCE, 1., 2014, Milos Island, Greece. **Anais [...]**. Milos Island, Greece: EURARE, 2014. p. 446-456.

TUNSU, Cristian; EKBERG, Christian; RETEGAN, Teodora. Characterization and leaching of real fluorescent lamp waste for the recovery of rare earth metals and Mercury. **Hydrometallurgy**, v. 144-145, p. 91-98, 2014.

TUNSU, Cristian et al. T. A hydrometallurgical process for the recovery of rare earth elements from fluorescent lamp. **Sep. Purif. Technol.**, v. 161, p. 172-186, 2016.

TUNSU, Cristian et al. 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.

WU, Yufeng et al. The recycling of rare earths from waste tricolor phosphors in fluorescent lamps: a review of processes and Technologies. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 88, p. 21–31, 2014.

ZHANG, Shen-Gen et al. Recovery of waste rare earth fluorescent powders by two steps acid leaching. **Rare Metals**, v. 32, n. 6, p. 609–615, 2013. Disponível em: <https://link-springer-com.ez106.periodicos.capes.gov.br/journal/12598>. Acesso em: 06 set. 2019.