

OBTENÇÃO DE TERRAS-RARAS A PARTIR DO PÓ FOSFÓRICO DE LÂMPADAS ESGOTADAS

RECOVERY OF RARE EARTH ELEMENTS FROM PHOSPHOR POWDER FROM DEPLETED LAMPS

Christofer de Azevedo Ramos

Aluno de Graduação em Ciências Biológicas - Biotecnologia e Produção. 7º período

Universidade Estadual da Zona Oeste do Rio de Janeiro

Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: setembro de 2020 a agosto de 2021

cramos@cetem.gov.br

Ellen Cristine Giese

Orientadora, Química, D.Sc.

egiese@cetem.gov.br

Fábio dos Santos Gonçalves

Co-orientador, Químico, Bel.

asantana@cetem.gov.br

RESUMO

Os elementos de terras raras (ETR) contêm características únicas no que diz respeito ao magnetismo e à absorção da luz. Materiais constituídos de ETR são cruciais em muitas tecnologias modernas, como discos rígidos, smartphones, televisores e materiais fluorescentes. Ainda que tenham mecanismos legais destinados a aumentar a reciclagem no Brasil, das quase 300 milhões de lâmpadas fluorescentes (LF) comercializadas no país atualmente, somente 6% passam por algum processo de reciclagem antes de serem enviadas a aterros sanitários. O reaproveitamento e reciclagem de materiais esgotados é um dos melhores métodos para recuperar grandes proporções de ETR do pó fosfórico de lâmpadas fluorescentes. É comum usar processos hidrometalúrgicos para a recuperação de terras raras a partir de fósforos usados. A lixiviação ácida é amplamente utilizada na indústria do minério. Para o preparo da amostra utilizada neste trabalho, uma empresa especializada no recolhimento e na reciclagem de lâmpadas forneceu a amostra fosfórica do pó de LF. No CETEM foi realizado o quarteamento da amostra. A lixiviação foi realizada em meio clorídrico/sulfúrico. Subsequente à etapa de lixiviação foi feita a filtração à vácuo e por último foram feitos os ensaios de cinética. Conclui-se que a extração ocorreu com sucesso com os métodos usados.

ABSTRACT

Rare earth elements (REE) contain unique characteristics with regard to magnetism and light absorption. Materials made up of REE are crucial in many modern technologies such as hard drives, smartphones, televisions and fluorescent materials. Even though it has legal mechanisms to increase recycling in Brazil, almost 300 million fluorescent lamps (FL) lamps marketed in the country nowadays, only 6% undergo some recycling process before being sent to landfills. The reuse and recycling of spent materials is one of the best methods to recover large proportions of REE from phosphoric powder that comes from fluorescent lamps. It is common using hydrometallurgical processes to recover rare earths from used phosphors. Acid leaching is widely used in the ore industry. For the preparation of the sample used in this work a company specialized in the collection and recycling of lamps provided the phosphoric sample of the FL powder. Leaching was carried out in a hydrochloric/sulfuric medium. After the leaching step, vacuum filtration was carried out and finally the kinetic tests were carried out. It is concluded that the extraction was successful with the methods used.

1. INTRODUÇÃO

Os elementos de terras raras (ETR) contém características únicas no que diz respeito ao magnetismo e à absorção da luz. Materiais constituídos de ETR são cruciais em muitas tecnologias modernas, como discos rígidos, smartphones, televisores, monitores e materiais fluorescentes (lâmpadas fluorescentes, LEDs e etc). Além de que, as características de ETR possibilitam aplicações na composição de baterias para veículos elétricos e híbridos (Eliseeva et al., 2011; Sastri et al., 2003; Tanaka et al., 2006).

Ainda que tenham mecanismos legais destinados a aumentar a reciclagem no Brasil, das quase 300 milhões de lâmpadas comercializadas no país atualmente, somente 6% passam por algum processo de reciclagem antes de serem enviados a aterros sanitários (MOURÃO, 2012). Por isso a utilização eficiente dos recursos naturais é indispensável em uma economia autossustentável. Isso é possível com o reaproveitamento e reciclagem de materiais esgotados. Um dos melhores métodos para recuperar grandes proporções de ETR é usar resíduos de pó fosfórico de lâmpadas fluorescentes (LF) que contém principalmente as terras raras Y, La, Ce, Pr, Tb e Eu. Essas lâmpadas podem possuir até 40% de ETR dependendo do modelo. No final da vida das LF, o mercúrio é retirado e os resíduos são descartados juntos com os fósforos de TR. Por essa razão, essas lâmpadas são vistas como potenciais fontes de ETR, que podem ser obtidas através de processos de reciclagem. (BINNEMANS et al., 2014, FILHO et al., 2019).

É comum usar processos hidrometalúrgicos para a recuperação de terras raras a partir de fósforos usados. A lixiviação ácida é amplamente utilizada na indústria do minério (TAKAHASHI et al., 2001a). As soluções de HCl, H₂SO₄ e HNO₃ são comumente utilizadas neste tipo de análise para recuperação de terras-raras (Gonçalves e Giese, 2019).

2. OBJETIVOS

Recuperação dos elementos de terras raras a partir de fósforos presentes nas lâmpadas fluorescentes esgotadas através do processo de lixiviação sulfúrica, assim sendo uma alternativa aos processos de mineração tradicionais.

3. METODOLOGIA

Uma empresa especializada no recolhimento e na reciclagem de lâmpadas forneceu a amostra fosfórica do pó de LF. No CETEM foi realizado o quarteamento da amostra. Uma das amostras representativas de 20g foi pulverizada no moinho de barra e entregue para a análise de FRX ((Fluorescência de raios-X – marca Ultima). As análises químicas foram realizadas pela Coordenação de Análises Mineraias – COAMI do CETEM e estão apresentados na Tabela 1.

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

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

Primeiro foi realizada a etapa de lixiviação clorídrica e sulfúrica nas variadas concentrações entre 1 e 2 molar e com volume de 100ml. Foi usado reator de vidro borossilicato, acoplado ao condensador e um termopar para a aferição e controle da temperatura. Os ensaios foram realizados em placa de cerâmica de agitação magnética IKA. Foi mantido o controle da agitação em 300 RPM. O tempo, temperatura e teor de sólido variaram conforme mostra a Tabela 2.

Tabela 2. Planejamento de experimentos para a lixiviação clorídrica e sulfúrica.

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

Com o auxílio de um funil de Büchner, papel de filtro quantitativo e um kitassato, o sólido e o líquido foram separados através da filtração a vácuo, logo após à etapa de lixiviação. 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 análises semiquantitativas em FRX (marca Axios). Todos os ensaios ocorreram em duplicatas.

Para os ensaios de adsorção por cinética foi preparado uma solução de alginato de sódio 2 % (m v⁻¹). Com a assistência de uma bomba peristáltica, foram gotejados 10 mL de solução de alginato de sódio em Erlenmeyer de 125 mL contendo 15 mL de solução CaCl₂ 1M. Em seguida foi retirado a solução de CaCl₂ dos frascos de Erlemmeyer que contém os 10 mL de alginato de sódio e foram adicionados 20 mL de lixiviado clorídrico/sulfúrico de lâmpada. No final, os frascos de Erlemmeyer foram colocados no shaker a 30°C com os tempos: 30min, 1h, 2h, 4h, 6h e 24h, todos os ensaios foram feitos em duplicatas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Posterior aos ensaios de lixiviação com ácido sulfúrico as amostras sólidas foram enviadas para serem analisadas por FRX. Variam entre 92-99 para P₂O₅, 0-36% para Ce₂O₃, 20-100% para Y₂O₃, e 0-13% para La₂O₃ (GONÇALVES & GIESE, 2019). O melhor resultado para a lixiviação sulfúrica foi o ensaio 8, logo, essas foram as variáveis do preparo do lixiviado para os ensaios de cinética com alginato e o licor da lixiviação.

5. CONCLUSÕES

O projeto procura recuperar terras-raras a partir do pó fosfórico de lâmpadas esgotadas. Depois do estudo foi concluído que o melhor ensaio de lixiviação foi o de número 8 com 90°C de temperatura, 6h na placa de agitação a 300 RPM, 20% de teor sólido e 2M de Ácido Sulfúrico/Clorídrico. Ainda são necessários mais estudos dos processos de reciclagem da LF para que seja possível fazer o experimento em escala industrial.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM pela oportunidade e infraestrutura laboratorial; à Dra. Ellen Cristine Giese e Fábio dos Santos Gonçalves pela orientação e conhecimentos transmitidos; ao CNPq pela bolsa de iniciação científica e a todos que me ajudaram a realizar esse trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, J.-C. G. **Rare earths: jewels for functional materials of the future**. New J. Chem., v. 35, p. 1165, 2011.

FILHO, P. C. DE S.; GALAÇO, A. R. B. S.; SERRA, O. A. **Terras Raras: tabela periódica, descobrimento, exploração no Brasil e aplicações**. Química Nova, v. 42, n. 10, 2019.

GONÇALVES, F.S.; GIESE, E.C. **Obtenção de terras-raras a partir do pó fosfórico de lâmpadas esgotadas**. In: Jornada do Programa de Capacitação Interna do CETEM, Ed.8. Rio de Janeiro, Anais...Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2019.

MOURÃO, R. F.; SEO, E. S. M. **Logística Reversa de Lâmpadas Fluorescentes**. Revista de Saúde, Meio Ambiente e Sustentabilidade, v. 7, n. 3, 2012.

SASTRI, V. R.; BÜNZLI, J.-C. G.; RAO, V. R.; RAYUDU, G. V. S.; PERUMAREDDI, J. R.; **Modern Aspects of Rare Earth and their Complexes**, Elsevier: Amsterdam, 2003.

TAKAHASHI, T., TAKANO, A., SAITOH, T., NAGANO, N., HIRAI, S., SHIMAKAGE, K., 2001a. **Separation and recovery of rare earth elements from phosphor sludge in processing plant of waste fluorescent lamp by pneumatic classification and sulfuric acidic leaching**. Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan, v. 117, n. 7, p. 579-585.

TANAKA, T.; KUZUHARA, M.; WATADA, M.; OSHITANI, M. **Effect of rare earth oxide additives on the performance of NiMH batteries**. Journal of Alloys Compounds, v. 323, p. 408-412, 2003.