

Extração por solvente de elementos de terras-raras presentes em pó de lâmpadas fluorescentes

Solvent extraction of rare earth elements present in powder from fluorescent lamps

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

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

Resumo

Os Elementos de Terras-Raras (ETR) são muito importantes para o desenvolvimento de tecnologias emergentes e para uma economia mais sustentável. Entretanto, com sua disponibilidade limitada no mercado é necessário buscar alternativas para manter o mercado de terras-raras em equilíbrio. Dessa forma, pesquisas sobre reciclagem de ETR estão sendo direcionadas como uma forma de estratégia econômica de países dependentes de importação, para o desenvolvimento de uma economia mais sustentável e evitando uma mineração excessiva. As lâmpadas fluorescentes são uma importante fonte secundária de ETR devido à presença do pó fosfórico no seu interior. O processamento dos fósforos é semelhante ao utilizado no processamento de minérios de ETR, visando alcançar uma solução com mínimo de contaminantes, obtendo a separação e recuperação de ETR individuais. Portanto, o presente trabalho propôs uma estratégia de separação dos elementos de terras-raras a partir de lâmpadas fluorescentes, determinando a melhor rota para prosseguimento com o processo de extração. Resultando num fluxograma dos processos de lixiviação ácida, precipitação com ácido oxálico, calcinação, digestão ácida e extração por solvente.

Palavras chave: lâmpadas fluorescentes, terras raras, recuperação, rota de extração.

Abstract

Rare Earth Elements (REE) are very important for the development of emerging technologies and for a more sustainable economy. However, with its limited availability in the market, it is necessary to look for alternatives to keep the rare earth market in balance. In this way, research on REE recycling is being directed as a form of economic strategy for import-dependent countries, towards the development of a more sustainable economy and avoiding excessive mining. Fluorescent lamps are an important secondary source of REE due to the presence of phosphor powder inside. Phosphorus processing is similar to that used in the processing of REE ores, aiming to achieve a solution with a minimum of contaminants, obtaining the separation and recovery of individual REE. Therefore, the present work proposed a strategy for the separation of rare earth elements from fluorescent lamps, determining the best route to proceed with the extraction process. Resulting in a flow chart of the processes of acid leaching, precipitation with oxalic acid, calcination, acid digestion and solvent extraction.

Key words: fluorescent lamps, rare earths, recovery, extraction route.

1. Introdução

Os elementos de terras raras (ETR) estão se tornando cada vez mais importantes na transição para uma economia verde, devido ao seu papel essencial no desenvolvimento de tecnologias emergentes. Contudo, devido à grande e crescente demanda interna, a China que produz cerca de 90% de todas as terras-raras restringiu sua cota de exportação de tais elementos podendo causar sérios problemas para usuários de ETR fora da China e, portanto, também para o desenvolvimento de uma economia mais sustentável (BINNEMANS et al., 2013; TAN et al, 2015, XIE et al., 2014).

Dessa forma, a alta demanda por ETR para uma grande variedade de aplicações vem se tornando uma situação crítica, sendo necessário buscar alternativas para manter o mercado de ETR em equilíbrio (BINNEMANS et al. 2014, TUNSU et al. 2015). Para enfrentar o desafio de fornecimento de ETR, é proposto por Binnemans et al. (2013) uma estratégia, incorporada a uma política extensa de matérias-primas, que inclua a reciclagem de produtos em fim de vida útil, ao invés da mineração, como uma forma recomendada de recuperação de ETR. Pesquisas estão sendo realizadas para analisar categorias de produtos em fim de vida, tais como: produtos que contenham fósforo, ímãs permanentes e baterias de NiMH (TUNSU et al. 2015).

Como uma importante fonte secundária, as lâmpadas fluorescentes são revestidas interiormente pelo pó fosfórico cujos principais componentes de interesse são os ETR (XIE et al., 2014). Sua composição química é muito complexa, com grandes variações de composição entre países e fabricantes. Os processos de reciclagem de ETR em lâmpadas fluorescentes ainda estão em fase de laboratório, havendo a necessidade de métodos eficientes de separação e pré-concentração para as frações de interesse, a fim de garantir a viabilidade econômica de potenciais processos industriais para recuperar os ETR em tais produtos (TUNSU et al. 2015). Isso só pode ser alcançada através do desenvolvimento de rotas de reciclagem eficientes e totalmente integrada (BINNEMANS et al., 2013).

Os processos de reciclagem do fósforo das lâmpadas fluorescentes através de processos hidrometalúrgicos são muito semelhantes aos processos utilizados para a extração de ETR de minérios, contendo muitos trabalhos na literatura científica relevantes para a recuperação de fósforo de lâmpadas gastas e esses métodos estão resumidos em várias revisões (BINNEMANS et al., 2013; TAN et al., 2015). Visando contribuir com pesquisas na recuperação de ETR de lâmpadas fluorescentes pós-consumo, este trabalho faz parte da linha de pesquisa do projeto “Tecnologia, inovação e sustentabilidade no cooperativismo: modelo de gestão de resíduos eletroeletrônicos a partir do conceito de mineração urbana”, contemplado na Chamada CNPq/SESCOOP nº 07/2018 - Faixa B, coordenado pela Dra. Ellen C. Giese no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

2. Objetivos

Propor um fluxograma do processo de extração e recuperação dos elementos de terras-raras presentes no pó fosfórico de lâmpadas fluorescentes pós-consumo, determinando a melhor rota para prosseguimento com o processo de extração por solvente.

3. Material e Métodos

A partir de uma revisão da literatura científica, sobre o tema de artigos relevantes para a recuperação de fósforo de lâmpadas pós-consumo e diferentes métodos de extração, analisou-se uma possível rota para a extração de elementos de terras-raras a partir do pó de lâmpada fluorescente através de métodos hidrometalúrgicos. O processo inicial abrange a lixiviação do pó fosfórico com ácido clorídrico. Através de um planejamento experimental do tipo fatorial incompleto, realizado por Gonçalves e Giese (2019), foram definidas as melhores condições de extração com HCl ($\text{HCl } 2 \text{ mol L}^{-1}$, 20% de sólido, 60°C , 4hrs). Em seguida, após o processo de filtração, o licor resultante deve ser alcalinizado com NaOH até $\text{pH} = 2,5$. Tal pH é necessário para que ocorra a precipitação de todos os elementos de terras-raras em solução com a adição de ácido oxálico, sob aquecimento de 60°C , obtendo-se assim precipitados na forma de oxalato. Ao término da precipitação, o resíduo resultante deve ser calcinado à temperatura de 1000°C para a obtenção de óxidos. Em seguida, a digestão do resíduo em HCl deve ser realizado para prosseguir com o processo de extração por solvente para recuperar os ETR.

4. Resultados e Discussões

Os processos hidrometalúrgicos têm o objetivo de obter uma solução concentrada contendo o produto de interesse e o mínimo de contaminantes possível. Isso se aplica tanto à extração de ETR de minérios quanto ao processamento de produtos em fim de vida. Suas vantagens abrangem a capacidade de lidar com quantidades mais baixas e complexas, nos quais muitos contaminantes estão presentes e resultam em alta pureza do produto, pode ser operada em uma escala relativamente pequena e o custo de capital é relativamente menor do que outros métodos (TAN et al., 2015; TUNSU et al. 2015).

De acordo com a análise bibliográfica realizada, o presente trabalho propôs uma possível rota para extração de elementos de terras-raras a partir de pó fosfórico de lâmpada fluorescente, conforme apresentado no fluxograma da Figura 1.

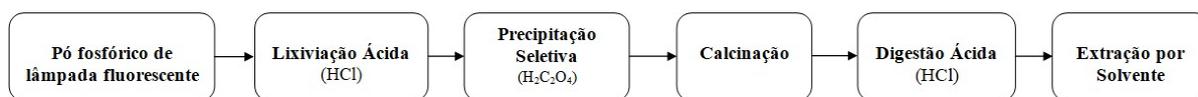
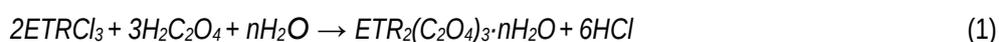


Figura 1. Fluxograma proposto com as principais etapas de extração e recuperação de ETR.

Com uma grande variação de composição entre países, os principais componentes das lâmpadas fluorescentes contendo ETR são os fósforos vermelhos $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (YOX), os fósforos verdes $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} (LAP), $(\text{Gd}, \text{Mg}) \text{B}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} (CBT), $(\text{Ce}, \text{Tb}) \text{MgAl}_2\text{SiO}_5$ (CAT) e os fósforos azuis $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM). Dados os possíveis fósforos da lâmpada, a fração reciclada de fósforo da lâmpada contém seis elementos de terras-raras: La, Ce, Eu, Gd, Tb, Y. Além disso, muitos outros elementos estão presentes: Al, Si, P, Ca em concentrações relativamente grandes e Ba, Sr, Mg, Mn, Sb, Cl, F, Hg, Pb, Cd em concentrações menores (BINNEMANS et al., 2013).

Na primeira etapa do processo, um dos principais desafios da lixiviação é conseguir a dissolução completa de todos os ETR. Os estudos do processo de lixiviação para o pó são realizados com diferentes ácidos e relatados por Rabah (2008), De Michelis et al. (2011), Innocenzi et al. (2016, 2017) e Ippolito et al. (2017), tendo a eficiência da lixiviação por HCl relatado por Otto e Wojtalewicz-kasprzac (2012). Os fósforos vermelhos são mais facilmente dissolvidos por soluções de HCl, isso se deve à menor solubilidade de sulfatos ETR em comparação com cloretos ETR (ZHANG et al., 2013). Contudo, a lixiviação com H₂SO₄ evita a dissolução de cálcio, bário e chumbo devido à formação de sulfatos insolúveis, mas isso também leva à coprecipitação de ETR, resultando em perdas de material reciclável potencial (De MICHELIS, 2011; INNOCENZI, 2013b). Através de soluções ácidas leves e em temperatura ambiente, o processo de lixiviação é efetivo para európio e ítrio. Contudo, para uma lixiviação eficaz de cério, gadolínio, lantânio e térbio, presentes nos fósforos verdes, a recuperação é mais difícil, pois a estrutura dos fósforos verdes é difícil de quebrar e são necessárias condições ácidas muito fortes para lixiviar os ETR (TUNSU et al. 2014).

Devido à complexidade química dos resíduos de lâmpadas fluorescentes, os ETR acabarão compondo o licor aquoso resultante com muitos outros elementos. A precipitação seletiva é a etapa que visa transferir os íons de terras-raras presentes no licor para a precipitação insolúvel pela adição de ácido oxálico, separando e/ou purificando os ETR de forma sólida de outros íons metálicos presentes na solução que formam complexos oxalatos solúveis, como por exemplo, ferro, alumínio, titânio, zircônio, nióbio, molibdênio, etc (TUNSU et al. 2015, TUNSU et al. 2016). A adição de um excesso de ácido oxálico na solução de cloreto de terras-raras pode gerar a precipitação de oxalato de terras-raras, a reação química é exemplificada na Equação 1 (ABRÃO, 1994; WU et al., 2014).



Os íons dos elementos de terras-raras (ETR³⁺) formam oxalatos de baixa solubilidade representados por ETR₂(C₂O₄)₃, que diminui com a diminuição do raio iônico. Com poucos Kps disponíveis na literatura, são relatados na Tabela 1 os oxalatos de terras-raras e contaminantes presentes no licor de lixiviação. Os pKps dos ETR situam-se entre 26 e 29 o que permite separar os ETR como oxalatos de outros metais presentes, como por exemplo, oxalato de cálcio que não precipita, obtendo-se uma precipitação seletiva. Os fatores que melhoram a eficiência da precipitação dos ETR são: a escolha correta do ácido inorgânico, o controle da quantidade de ácido e o ajuste do pH. Em seguida, a conversão de oxalatos de ETR em óxidos é alcançada usando calcinação a temperaturas elevadas (WU et al., 2014, TUNSU et al. 2015).

Tabela 1. Produto de solubilidade (Kps) do oxalato de terras raras e contaminantes.

Composto	Fórmula	pKps	Kps
Oxalato de lantânio	La ₂ (C ₂ O ₄) ₃	26,60	2,5 x 10 ⁻²⁷
Oxalato de cério (III)	Ce ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ·9 H ₂ O	25,50	3,2 x 10 ⁻²⁶
Oxalato de trio	Y ₂ (C ₂ O ₄) ₃	28,28	5,3 x 10 ⁻²⁹
Oxalato de cálcio	CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O	8,63	2,32 x 10 ⁻⁹

De acordo com Tunsu et al (2015), os processos de extração e precipitação de solvente podem ser usados juntos. A forma sólida dos ETR é obtida através da precipitação de íons metais dos ETR da solução de lavagem após a extração com solvente. Alternativamente, os íons metais dos ETR podem ser precipitados antes da extração com solvente, conforme apresentado anteriormente. Neste caso, o precipitado, contendo menos impurezas em comparação com o lixiviado inicial, é redissolvido com HCl, resultando em uma solução mais limpa e mais fácil de separar os ETR. A recuperação de ETR usando precipitação seletiva é citada e relatada em trabalhos como Tooru et al. (2001), De Michelis et al. (2011) e Innocenzi et al. (2013a, b). No trabalho realizado por Innocenzi et al. (2016) são relatados autores de processos que incluem extração por solvente, como por exemplo, Rabah (2008).

A extração por solvente é a parte do processo de separação para a obtenção dos elementos de terras-raras individuais e de alta pureza. Nesta técnica, o licor que foi obtido pelo processo de digestão com HCl, contendo o metal de interesse, é colocado em contato com um solvente orgânico, sendo os dois imiscíveis, distribuindo-se assim o metal nas duas fases. A transferência do metal para a fase desejada depende da natureza do solvente e das condições de extração (VERA, 2015). Um ou vários componentes podem ser extraídos no solvente orgânico, e alguns outros componentes permanecem na solução aquosa, de modo a alcançar o objetivo de separação (WU et al., 2014).

5. Conclusão

Após análise da literatura sobre o tema abordado, o presente trabalho apresentou uma estratégia de separação dos elementos de terras-raras do resto dos metais presentes no pó fosfórico de lâmpadas fluorescentes, determinando a melhor rota para prosseguimento com o processo de extração. Dessa forma, apresentou-se um fluxograma que contém os processos de lixiviação ácida, precipitação com ácido oxálico, calcinação, digestão ácida e extração por solvente. As lâmpadas fluorescentes é o lixo eletrônico de fonte secundária utilizada contendo os principais componentes de interesse que são os ETR. Mesmo com ampla literatura, necessita-se de mais estudos no desenvolvimento dos processos de reciclagem desse tipo de material. O fluxograma proposto foi realizado em escala laboratorial, entretanto, aguardam-se os resultados para análise da efetividade do mesmo. A eficiência de extração poderá ser melhorada ajustando os parâmetros do processo.

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.

7. Referências Bibliográficas

ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 1994.

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.

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, ISSN 1002-0721, [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60051-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60051-X), 2014.

DE MICHELIS, I.; FERELLA, F.; FIORAVANTE VARELLI, E.; VEGLIO, F. Treatment of exhaust fluorescent lamps to recover yttrium: experimental and process analyses. **Waste Manage**, v.31, p.2559-2568, 2011.

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.

INNOCENZI, V.; MICHELIS, I.; FERELLA, F.; VEGLIO, F. Recovery of yttrium from cathode ray tubes and lamps fluorescent powders: experimental results and economic simulation. **Waste Manage**, 33(11), p.2390-2396, 2013a.

INNOCENZI, V.; MICHELIS, I.; FERELLA, F.; BEOLCHINI, F.; KOPACEK, B.; VEGLIO, F. Recovery of yttrium from fluorescent powder of cathode ray tube, CRT: Zn removal by sulphide precipitation. **Waste Manage**, 33(11), p.2364-2371, 2013b.

INNOCENZI, V.; MICHELIS, I.; FERELLA, F.; VEGLIO, F. Rare earths from secondary sources: profitability study. **Advances in Environmental Research**. 5. p.125-140, 2016.

INNOCENZI, V.; MICHELIS, I.; FERELLA, F.; VEGLIO, F. Secondary yttrium from spent fluorescent lamps: Recovery by leaching and solvent extraction. **Int. J. Miner. Process.**, v.168, p.87-94, 2017.

IPPOLITO, N.M.; INNOCENZI, V.; DE MICHELIS, I.; MEDICI, F.; VEGLIO, F. Rare earth elements recovery from fluorescent lamps: a new thermal pretreatment to improve the efficiency of the hydrometallurgical process. **J. Clean. Prod.**, v.153, p.287-298, 2017.

OTTO, R.; WOJTALEWICZ-KASPRZAC, A. Method for Recovery of Rare Earths from Fluorescent Lamps. **US Patent 0027651 A1**, 2012.

RABAH, M.A. Recyclables recovery of europium and yttrium metals and some salts from spent fluorescent lamps. **Waste Manage**, v.28, p.218-325, 2008.

SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, v.37, n.4, p. 753-760, 2014.

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.

TOORU, T.; AKETOMI, T.; TAKAYUKI, S.; NOBUHIRO, N.; SHINJI, H.; KAZUYOSHI, S. Separation and recovery of rare earth elements from phosphor sludge in processing plant of waste fluorescent lamp by pneumatic classification and sulfuric acidic leaching. **J. Min. Mater. Process. Inst.**, JPN 117, p.579-585, 2001.

TUNSU, C.; EKBERG, C.; RETEGAN, T. Characterization and leaching of real fluorescent lamp waste for the recovery of rare earth metals and mercury. **Hydrometallurgy**, 144-145, p.91-98, 2014.

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.

TUNSU, C.; LAPP, J.; EKBERG, C.; RETEGAN, T. Selective separation of yttrium and europium using Cyanex 572 for applications in fluorescent lamp waste processing. **Hydrometallurgy**, 166. 10.1016/j.hydromet.2016.10.012, 2016.

WU, Y.; YIN, X.; ZHANG, Q.; WANG, W.; MU, X. The recycling of rare earths from waste tricolor phosphors in fluorescent lamps: A review of processes and technologies. **Resources, Conservation and Recycling**, ed.88, p.21-31. 10.1016/j.resconrec.2014.04.007, 2014.

VERA, Y. M. Separação de Terras Raras a partir da extração por solvente: revisão sobre o uso dos extratantes ácidos organofosforados. **CETEM/MCTI**, Rio de Janeiro, 2015.

XIE, F.; ZHANG, T.A.; DREISINGER, D.; DOYLE, F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. **Min. Eng.**, ed.56, p.10-28, 2014.

ZHANG, S.G.; YANG, M.; LIU, H.; PAN, D.A.; TIAN, J.J. Recovery of rare earth fluorescent powders by two steps acid leaching. **Rare Met.** ed.32, p.609-615, 2013.