UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA INSTITUTO DE QUÍMICA
CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

YAN GORSKI MELLO

Recuperação de lantanídeos à partir de resíduos de lâmpadas fluorescentes através de lixiviação química

Araraquara
2023

YAN GORSKI MELLO

Recuperação de lantanídeos à partir de resíduos de lâmpadas fluorescentes através de lixiviação química

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, da Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro
Coorientador: Prof. Dr. Elias Paiva Ferreira Neto

ARARAQUARA
2023

M527r

Mello, Yan Gorski
Recuperação de lantanídeos à partir de resíduos de lâmpadas fluorescentes através de lixiviação química / Yan Gorski Mello. -- Araraquara, 2023
58 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara
Orientador: Sidney José Lima Ribeiro
Coorientador: Elias Paiva Ferreira Neto

1. Terras raras. 2. Lixiviação. 3. Economia circular. 4. Lâmpadas fluorescentes. 5. Fluorescência. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

A recuperação de lantanídeos a partir de resíduos de lâmpadas fluorescentes via lixiviação química tende a gerar um impacto importante para a sociedade, pois, uma vez que recuperados, tais elementos podem promover sustentabilidade e diminuir o impacto ambiental causado pelo descarte incorreto desses resíduos. Além disso, a recuperação desses elementos é essencial para a reaplicação em áreas ligadas à energia e tecnologias mais atuais, como lâmpadas de LED, eletrônicos e cabos de fibra óptica.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

The recovery of lanthanides from waste fluorescent lamps through chemical leaching tends to generate an important impact on society, since once recovered they can generate sustainability and reduce the environmental impact caused by the incorrect disposal of this material. Additionally, recovery of these elements is essential for reapplication in areas related to energy and modern technologies, such as LED lamps, electronics and fiber optic cables.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Recuperação de lantanídeos à partir de resíduos de lâmpadas fluorescentes através de lixiviação química"

AUTOR: YAN GORSKI MELLO

ORIENTADOR: SIDNEY JOSE LIMA RIBEIRO

COORIENTADOR: ELIAS PAIVA FERREIRA NETO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Química, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. SIDNEY JOSE LIMA RIBEIRO (Participaçao Virtual)
Departamento de Quimica Analitica, Fisico-Quimica e Inorganica / Instituto de Quimica - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. SAJJAD ULLAH (Participaçao Virtual)
University of Peshawar - UOP - Paquistão

Prof. Dr. EDUARDO SIDINEI CHAVES (Participaçao Virtual)
Departamento de Química / Laboratório de espectrometria atômica - UFSC - Florianópolis

Sidney Jose Lima Ribeiro:01830169807
'00'03- 16:23:32 2023.08.24

Sidney Jose Lima Ribeiro:01830169807

Araraquara, 21 de agosto de 2023

DADOS CURRICULARES

I. DADOS PESSOAIS

Nascimento:	05/08/1993
Nacionalidade:	Brasileiro
Naturalidade:	São Paulo-SP

II. FORMAÇÃO ACADÊMICA

Graduação: Curso de Bacharel em Química, concluído em fevereiro de 2020 no Instituto de Química da UNESP, Campus de Araraquara.

Ensino Profissional de nível técnico: Curso de Técnico em Química, concluído em dezembro de 2013 na Escola Técnica de Paulínia.

Dedico esse trabalho aos meus queridos avós
Elane e Derly Gorski.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero expressar minha gratidão a Deus, por Sua infinita bondade e por colocar pessoas maravilhosas em minha vida. Agradeço a Ele por me guiar e fortalecer em todos os momentos desta jornada.

Sou imensamente grato ao meu orientador, Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro, e ao meu coorientador, Prof. Dr. Elias Paiva Ferreira Neto, pela orientação, apoio e paciência destes ao longo do desenvolvimento desta dissertação.

Não posso deixar de mencionar meus colegas de laboratório e amigos, Leonardo Marchiori e Marcos Henrique Ribeiro, que estenderam sua ajuda de maneira generosa e inestimável, contribuindo de maneira essencial para a conclusão deste trabalho.

Além disso, sou grato a Eduardo Raphael Rodrigues e Lia Mara Marcondes por sua disponibilidade e paciência ao me ajudarem a compreender melhor alguns conceitos teóricos. Sua expertise e disposição em compartilhar conhecimento foram essenciais para o desenvolvimento deste estudo.

Por fim, um agradecimento especial à minha esposa Mariana, por sempre estar ao meu lado, me incentivar e me apoiar. Seu amor, compreensão e encorajamento foram pilares essenciais para que eu pudesse me dedicar a esta pesquisa com tranquilidade e determinação.

Agradeço ao Instituto de Química de Araraquara e ao Departamento pela infraestrutura que tornou possível a produção deste trabalho.

Enfim, é com profunda gratidão que reconheço o papel de cada um em minha jornada acadêmica. Este trabalho não seria possível sem o suporte e a colaboração de todos vocês.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

As lâmpadas fluorescentes, amplamente aplicadas na iluminação domiciliar e industrial, têm sido aos poucos substituídas por tecnologias de iluminação mais modernas. O descarte das mesmas, entretanto, está longe de ser o ideal. Dentre os materiais que compõem as lâmpadas fluorescentes, as terras raras somam um percentual significativo, mas que não têm sido efetivamente recuperadas. A presença de interferentes, como o cálcio, no material descartado dificulta a extração eficiente do material a ser recuperado e reaplicado em novas tecnologias.

Com objetivo de auxiliar na compreensão de uma das rotas mais comuns de recuperação das terras raras, este estudo investigou alguns parâmetros da rota de lixiviação ácida com HCl, buscando entender o efeito na alteração de parâmetros e presença de uma etapa de pré-tratamento (lixiviação branda com HCl diluído). Análises detalhadas de cada etapa do processo foram realizadas à partir de técnicas como a espectroscopia de fotoluminescência e a fluorescência de raios X. O volume de solvente foi variado, analisando o efeito de usar metade do solvente proposto em estudos anteriores, assim como a presença de uma lixiviação branda aplicada como um pré-tratamento.

Os resultados analisados indicaram que a presença do pré-tratamento é essencial para a obtenção de um produto final com alta pureza (aproximadamente 99,5%), uma vez que ela é capaz de remover a maior parte do interferente presente na amostra inicial. Já a redução de volume de solvente não apresentou alterações significativas, justificando a redução do mesmo, uma vez que volumes menores de solvente são sempre mais desejáveis de um ponto de vista ambiental.

Diante disso, uma etapa de extrema importância em todo o processo e que ainda deve ser otimizada é a precipitação de oxalatos, uma vez que a extração dos materiais se provou efetiva, porém pôde ser percebido que a recuperação desses materiais através da etapa de precipitação ainda possui espaço para otimizações.

PALAVRAS-CHAVE: terras raras; Lixiviação; Economia Circular; Lâmpadas Fluorescentes

ABSTRACT

Fluorescent lamps, widely used in home and industrial lighting, have gradually been replaced by more modern lighting technologies. However, their disposal is far from ideal. Among the materials that make up fluorescent lamps, rare earth elements account for a significant percentage, but they have not been effectively recovered. The presence of interferents, such as calcium, in the discarded material hinders the efficient extraction of the material to be recovered and reused in new technologies.

With the aim of aiding the understanding of one of the most common routes for rare earth recovery, this study investigated certain parameters of the acid leaching process using HCl, seeking to understand the effect of parameter alterations and the inclusion of a pre-treatment step (gentle leaching with diluted HCl). Detailed analyses of each process step were conducted using techniques such as photoluminescence spectroscopy and X-ray fluorescence. The solvent volume was varied, examining the impact of using half the amount proposed in previous studies, as well as the inclusion of a gentle leaching step applied as a pre-treatment.

The analyzed results indicated that the presence of pre-treatment is essential to achieve a final product of high purity (approximately 99,5%), as it effectively removes the majority of the interferent present in the initial sample. Conversely, the reduction in solvent volume did not yield significant changes, justifying its reduction, given that smaller solvent volumes are always more environmentally desirable.

Given this, a step of utmost importance throughout the process that still needs optimization is the precipitation of oxalates, as material extraction proved effective, yet room for optimization in the recovery of these materials through the precipitation step was observed.

KEYWORDS: Rare Earth Elements; Leaching; Circular Economy; Fluorescent Lamps

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Raios Atômicos e Iônicos dos elemento do grupo terras raras 13
Tabela 2 – Resumo de experimentos e massas obtidas em cada etapa 32
Tabela 3 – Porcentagem de elementos presentes na Amostra Inicial, utilizada no decorrer de todo o estudo, determinados de maneira semi-quantitativa pela técnica de XRF 34
Tabela 4 – Porcentagem de elementos presentes no Resíduo Tratado do Experimento 1 determinados de maneira semi-quantitativa pela técnica de XRF 36
Tabela 5 – Porcentagem de elementos presentes no Resíduo Tratado do Experimento 2 determinados de maneira semi-quantitativa pela técnica de XRF 36
Tabela 6 – Porcentagem de elementos e óxidos presentes nos Óxidos de Lixiviação do Experimento 1 determinados de maneira semi-quantitativa pela técnica de XRF 37
Tabela 7 – Porcentagem de elementos e óxidos presentes nos Óxidos de Lixiviação do Experimento 2 determinados de maneira semi-quantitativa pela técnica de XRF 38
Tabela 8 – Porcentagem de elementos presentes no Resíduo Pré-Tratado do Experimento 4 determinados de maneira semi-quantitativa pela técnica de XRF 39
Tabela 9 – Porcentagem de elementos presentes no Resíduo Tratado do Experimento 3 determinados de maneira semi-quantitativa pela técnica de XRF 40
Tabela 10 – Porcentagem de elementos presentes no Resíduo Tratado do Experimento 4 determinados de maneira semi-quantitativa pela técnica de XRF 40
Tabela 11 – Porcentagem de elementos presentes nos Óxidos do Pré-Tratamento do Experimento 4 determinados de maneira semi-quantitativa pela técnica de XRF 41
Tabela 12 – Porcentagem de elementos e óxidos presentes nos Óxidos da Lixiviação do Experimento 3 determinados de maneira semi-quantitativa pela técnica de XRF 42
Tabela 13 – Porcentagem de elementos e óxidos presentes nos Óxidos da Lixiviação do Experimento 4 determinados de maneira semi-quantitativa pela técnica de XRF 42

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Tabela Periódica com destaque para os elementos agrupados como terras raras. 12

Figura 2 – Principais aplicações comerciais de terras raras – segundo a classificação por (a) volume utilizado e (b) valor agregado. 14

Figura 3 – Diagrama da construção de uma lâmpada fluorescente de tubo reto 17

Figura 4 – Esquema gráfico da recuperação de materiais à partir de lâmpadas fluorescentes descartadas 18

Figura 5 – Reciclagem de Lâmpadas – a) Sistema de reciclagem de lâmpadas do tipo "Bulb Eater" produzido pela empresa nacional Bulbox (Fonte: Bulbox[23]); b) Postos de coleta de lâmpadas fluorescentes descartadas fornecidos a comerciantes sem custo pela gestora Reciclus 19

Figura 6 – Fluxograma do processo de extração de terras raras à partir do pó de lâmpadas fluorescentes descartadas completo (No caso da ausência da etapa de Pré-Tratamento, a Amostra Inicial entra no lugar do Resíduo Pré-Tratado) 22

Figura 7 – Processo de preparo da amostra de resíduo de lâmpadas utilizada no estudo 33

Figura 8 – Espectro de Emissão da Amostra Inicial, utilizada em todos os experimentos obtidos através da técnica de espectroscopia de luminescência, utilizando a excitação em 254 nm 45

Figura 9 – Espectro de Emissão do Resíduo Pré-Tratado do experimento 4, obtidos através da técnica de espectroscopia de luminescência, utilizando a excitação em 254 nm 46

Figura 10 – Espectro de Emissão do Resíduo Tratado do experimento 4, obtidos através da técnica de espectroscopia de luminescência, utilizando a excitação em 254 nm 47

Figura 11 – Espectro de Emissão dos Óxidos da Lixiviação do experimento 4, com as bandas associadas a transições de estados eletrônicos, característicos do Eu+3, obtidos através da técnica de espectroscopia de luminescência, com excitação em 254 nm 47

Figura 12 – Espectro de Excitação dos Óxidos da Lixiviação do experimento 4, obtido através da técnica de espectroscopia de luminescência, mantendo o coletor de emissão em 613 nm. 49

Figura 13 – Espectroscopia de Fotoluminescência – Espectros de Emissão dos Óxidos da Lixiviação do Experimento 4 - Excitação em 270 nm, 394,5 nm e 464,5 nm, com as bandas atribuídas às suas respectivas transições eletrônicas, características do Y2O3:Eu+3. 50

Figura 14 – Espectroscopia de Fotoluminescência – Curvas de decaimento dos Óxidos da Lixiviação do Experimento 4 – Emissão em 613 nm e Excitação em 270 nm, 394,5 nm e 464,5 nm. 51

Figura 15 – Espectroscopia de Fotoluminescência – Curva de decaimento Normalizada dos Óxidos da Lixiviação do Experimento 4 - Excitação em 270 nm, com integração da área do gráfico 51

Figura 16 – difratograma obtidos à partir da análise dos Óxidos da Lixiviação do experimento 4 por Difração de Raios-X 52

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO **12**
1.1. Elementos Terras Raras 12
1.2. Fluorescência 15
1.3. Lâmpadas fluorescentes 16
1.4. Mineração Urbana 20
2. OBJETIVOS **21**
2.1. Objetivo Geral 21
2.2. Objetivos Específicos 21
2.2.1. Amostra Inicial 21
2.2.2. Processo 21
2.2.3. Produto Final 21
3. EXPERIMENTAL **22**
3.1. Materiais 22
3.2. Metodologia 22
3.2.1. Lixiviação 23
3.2.2. Pré-Tratamento (Lixiviação Branda) 23
3.2.3. Precipitação de Oxalatos 24
3.2.4. Calcinação - Recuperação das terras raras em forma de Óxidos 25
3.3. Experimentos 25
3.3.1. Experimento 1 25
3.3.2. Experimento 2 25
3.3.3. Experimento 3 26
3.3.4. Experimento 4 26
3.4. Caracterizações 26
3.4.1. Fluorescência de Raios X (XRF) 26
3.4.2. Espectroscopia de Luminescência 28
3.4.3. Difração de Raios-X (XRD) 30
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES **31**
4.1. Caracterização da amostra inicial de pó de lâmpada 32
4.2. Efeito da mudança dos parâmetros 35
4.3. Eficiência da lixiviação química em uma ou duas etapas 38
4.4. Caracterização da luminescência das amostras 44

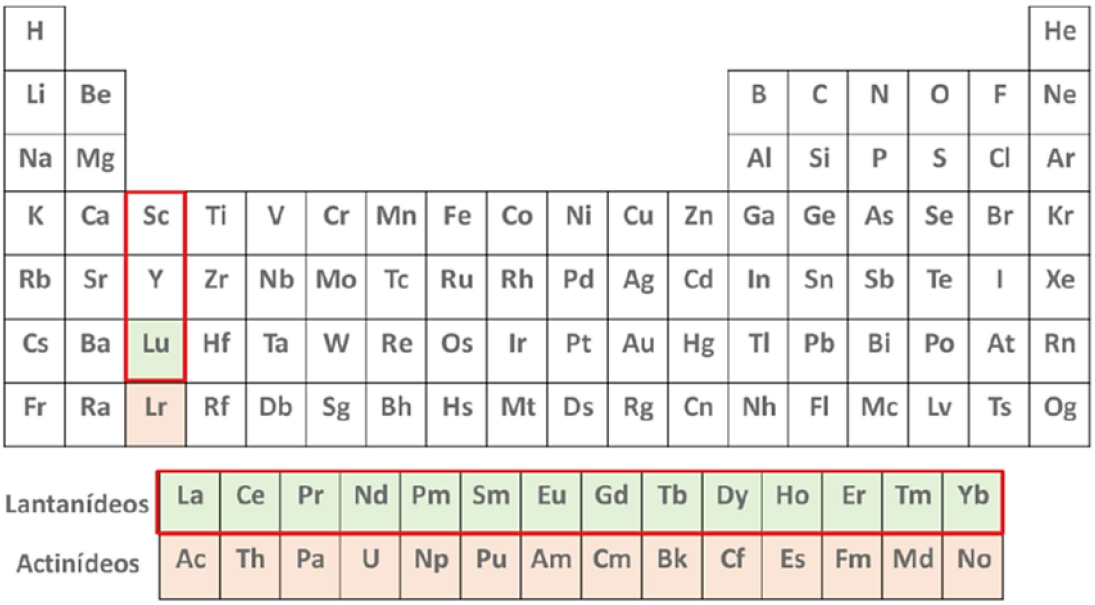
DESENVOLVIMENTO

1. INTRODUÇÃO

1.1. Elementos Terras Raras

Segundo a recomendação de nomenclatura da IUPAC, a denominação “terras raras” constitui grupo de elementos que incluem os lantanídeos (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) e mais o escândio (Sc) e ítrio (Y)[1]. A Figura 1 ilustra a posição destes elementos na tabela periódica. Apesar de ser uma nomenclatura oficialmente aceita e comumente usada, sua origem é histórica e atualmente gera uma ideia errônea acerca da natureza destes elementos. A origem do termo “terras” advém do fato que os elementos inicialmente foram isolados (ao longo dos séculos XVIII e XIX) na forma de seus óxidos, a partir dos seus respectivos minerais, sendo a palavra “terra” uma designação geral da época para óxidos metálicos tais como os óxidos de metais alcalinos-terrosos[2–4]. Já a denominação “raras” foi adotada por conta de inicialmente esses elementos serem encontrados apenas em determinados minerais da região de Ytterby, na Suécia, além do fato da separação destes ser considerada complexa[4]. Hoje sabe-se que esses elementos não são particularmente raros se comparados com outros metais, sendo sua concentração na crosta terrestre relativamente alta[2–4].

Figura 1 – Tabela Periódica com destaque para os elementos agrupados como terras raras.



Fonte: Sousa; Serra (2019).

A dificuldade na separação dos lantanídeos, em situações onde temos mais de um desses elementos no mesmo material ou mineral, resulta do fato que eles são muito parecidos entre si, possuindo diversas similaridades químicas e diferenças muito pequenas no que se diz respeito à solubilidade de seus compostos ou à formação de complexos[4]. Tal similaridade tem origem na prevalência do estado de oxidação trivalente nos íons de terras raras[4–6], bem como raios iônicos muito próximos entre estes, como observado na Tabela 1. Essa faixa de raios iônicos relativamente, permite a acomodação de vários ligantes na esfera de coordenação, com prevalência de números tipicamente superiores a 6 (em geral 8-12). Ademais, a alta razão carga/raio dos cátions de elementos terra-raras os fazem ser comportar como ácidos duros de Pearson[4,6].

Tabela 1 – Raios Atômicos e Iônicos dos elemento do grupo terras raras

Elemento	Número Atômico	Raio Atômico (Å)	Raio Iônico (Å)
Sc	21	1.84	1.60
Y	39	2.12	1.85
La	57	1.95	1.95
Ce	58	1.85	1.85
Pr	59	2.47	1.85
Nd	60	2.06	1.85
Pm	61	2.05	1.85
Sm	62	2.38	1.85
Eu	63	2.31	1.85
Gd	64	2.33	1.80
Tb	65	2.25	1.75
Dy	66	2.28	1.75
Ho	67	2.26	1.75
Er	68	2.26	1.75
Tm	69	2.22	1.75
Yb	70	2.22	1.75
Lu	71	2.17	1.75

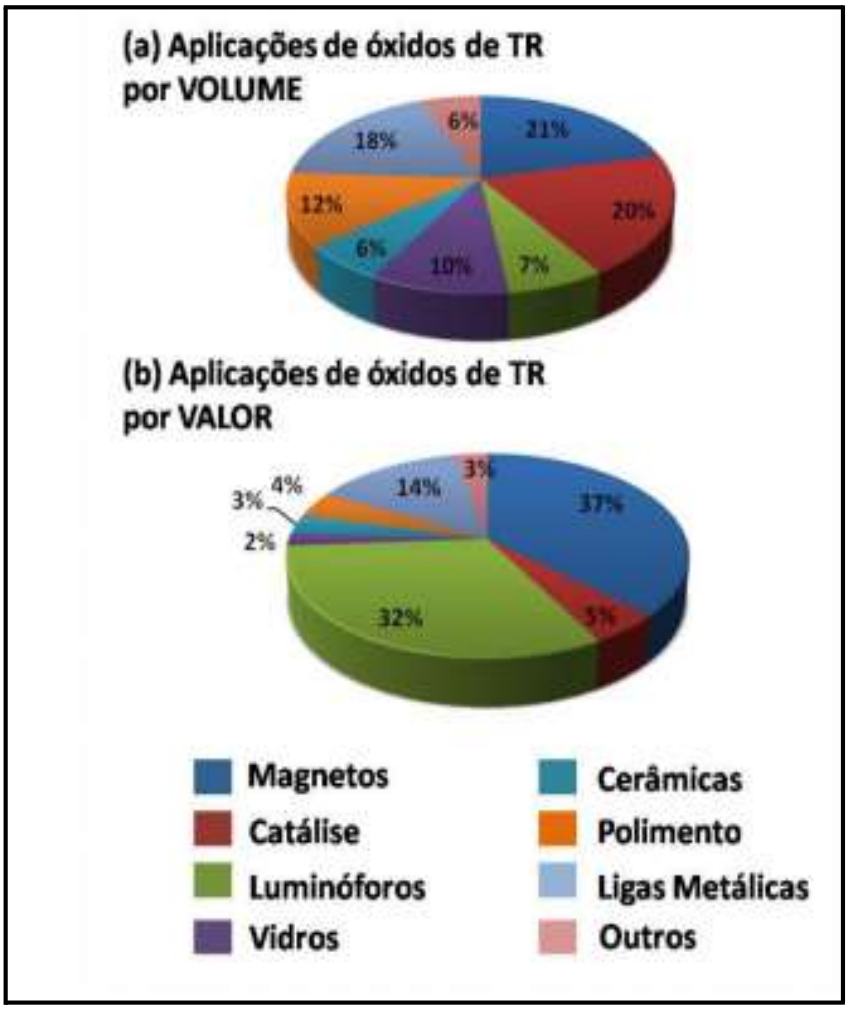
Fonte: Dados coletados a partir de Clementi; Raimondi, Reinhardt (1963)[59] e Slater (1964)[60]

Outra característica típica das terras raras é a chamada contração lantanídica, que consiste na diminuição progressiva e maior do que o esperado dos raios atômicos dos lantanídeos com o aumento do número atômico. Esse efeito advém do preenchimento dos orbitais 4f, que possuem baixa

capacidade de blindagem e cujo preenchimento ocorre mais internamente quando comparados com os orbitais 5s, 5p e 6s. Por conta disso, ocorre aumento da carga nuclear efetiva superior ao que é comumente esperado com a variação de número atômico ao longo de um período[3,4,6].

Atualmente a aplicação das terras raras envolve diversas áreas industriais e tecnológicas, estando cada vez mais presentes nos avanços científicos em cada área. Como pode ser visto na Figura 2, as terras raras se destacam com algumas de suas propriedades, como por exemplo a magnética, sendo aplicadas na produção equipamentos que envolvem o uso de fortes magnetos, como por exemplo alto-falantes e geradores eólicos. Suas propriedades ópticas, envolvendo tanto a absorção quanto a emissão de espectro eletromagnético garante sua aplicação nesse ramo da tecnologia, desde lâmpadas, lasers e telas. Outra propriedade que encontra ampla aplicação industrial é a qualidade redox que esses elementos possuem, podendo ter aplicações desde catalisadores a rota de craqueamento do petróleo[4].

Figura 2 – Principais aplicações comerciais de terras raras – segundo a classificação por (a) volume utilizado e (b) valor agregado.



Fonte: Adaptado da referência De Sousa Filho; Serra (2014).

A demanda por terras raras tem crescido exponencialmente, tendo um aumento em sua produção mundial em 100.000 toneladas métricas nos últimos 30 anos (dados de 2020), enquanto que nos 30 anos anteriores o aumento foi de menos da metade disso. Os processos aplicados para a extração das terras raras tem um custo e complexidade elevada, principalmente no caso de minerais onde podem ser encontrados mais de um elemento terra rara, já que a semelhança entre suas propriedades e reatividade torna difícil a seletividade das reações[7]. Dessa forma, diferentes processos e reações têm sido estudados a fim de se otimizar esse processo.

1.2. Fluorescência

A luminescência é o nome geral que se dá para a emissão de luz em algum material, resultante na excitação de elétrons o suficiente para ocorrer alterações nos estados eletrônicos. Esse fenômeno é subdividido em outros 2, chamados fosforescência e fluorescência. A fosforescência é uma emissão específica de fótons a partir de um estado excitado tripleto, especificamente quando o elétron que foi excitado muda seu spin, se emparelhando com o elétron que continuou no orbital fundamental. Nessas condições as transições necessárias para se voltar ao estado fundamental são proibidas, forçando as taxas de emissão a serem mais lentas, ficando entre 10^3 e 10^0 s^{-1}. Por conta dessa diminuição nas taxas de emissão, a duração do tempo de vida da emissão de fótons do material costuma durar alguns milissegundos, ou até mesmo, alguns segundos. Já a fluorescência provém da emissão de fótons a partir de um estado excitado singleto, onde o elétron excitado não muda seu spin e continua desemparelhado. Nessas condições o retorno do elétron excitado ocorre de maneira rápida, emitindo um fóton. Essa taxa de emissão geralmente fica numa taxa de 10^8 s^{-1}, contando com um tempo de vida aproximado de 10^{-9} s[8].

Além disso, os processos de luminescência podem ser classificados como uni ou bimoleculares, dependendo do número de fontes de emissão no sistema. Em um processo unimolecular, os cromóforos, após excitação por qualquer fonte, emitem fótons no comprimento de onda que lhes é característico, já nos processos bimoleculares, por conta das diversas entidades envolvidas no sistema, é possível ver a emissão característica assim como uma emissão diferente da originada pelo cromóforo, por conta das interações complexas que ocorrem entre os elementos presentes no sistema[9].

Os fótons emitidos podem ser registrados na forma de espectros, relacionando intensidade do fóton com o respectivo comprimento de onda. O espectro pode ser de emissão ou de excitação, onde o funcionamento é similar, mas observa informações diferentes. No espectro de emissão, é usado um único comprimento de onda para excitar o material, enquanto que o coletor percorre uma faixa definida de comprimentos de onda, capturando a intensidade de emissões em cada comprimento. Com essa análise é possível capturar as emissões características dos íons envolvidos. Já no espectro de excitação, o coletor é mantido em um mesmo comprimento de onda, e a fonte de excitação é que percorre uma faixa de comprimentos de onda. Com essa técnica pode ser encontrado o comprimento de onda que melhor gera as emissões mais intensas[8].

A luminescência de terras raras possui uma alta aplicabilidade em diversas áreas tecnológicas, e tem tido um grande avanço nos últimos anos. Os íons de terras raras têm sido usados em telas para produzir cores cada vez mais vivas, lasers com alta potência para aplicações industriais e médicas. A capacidade característica desses elementos de emitir bandas finas de emissões eletromagnéticas criando luzes de alta e resolução os torna extremamente valiosos em diversas aplicações tecnológicas[10].

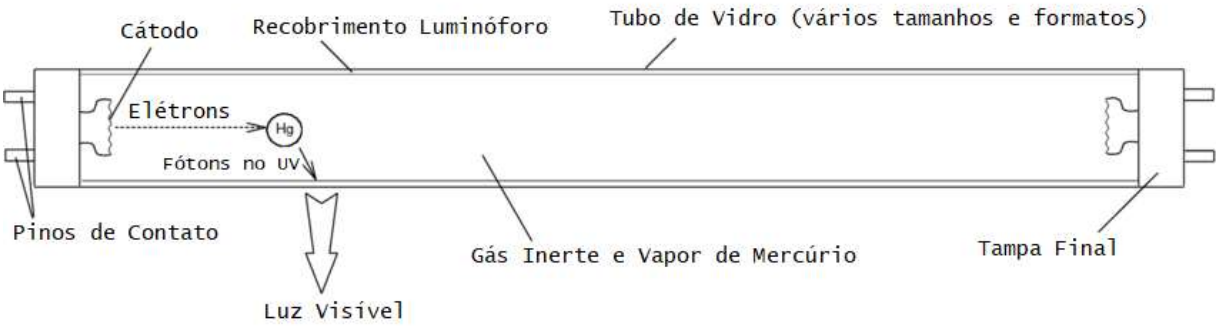
Recentemente, por exemplo, estudos onde o érbio trivalente pode ser aplicado em sistemas de comunicação óptica de longa distância como um amplificador de fibra dopada têm sido realizados com resultados promissores onde a emissão em torno de 1530 nm combina com a janela de baixa perda da fibra óptica de sílica, por conta disso a é possível realizar uma aplicação direta dos sinais ópticos, sem precisar da conversão para sinais elétricos[10].

1.3. Lâmpadas fluorescentes

As lâmpadas fluorescentes estão na categoria de lâmpadas conhecida como lâmpadas de descarga de gás, onde seus principais componentes são o mercúrio, responsável por converter a energia elétrica em fótons, e os pós fosfóricos, que convertem os fótons no ultravioleta emitidos pelo mercúrio em fótons no espectro visível da luz. O esquema de construção de uma lâmpada fluorescente de tubo reto pode ser vista na Figura 3. Para o correto funcionamento da lâmpada o interior do tubo deve estar preenchido com um gás

inerte, e a coloração, temperatura e intensidade da luz emitida pela lâmpada depende fortemente dos pós fósforos depositados no interior do tubo[11].

Figura 3 – Diagrama da construção de uma lâmpada fluorescente de tubo reto



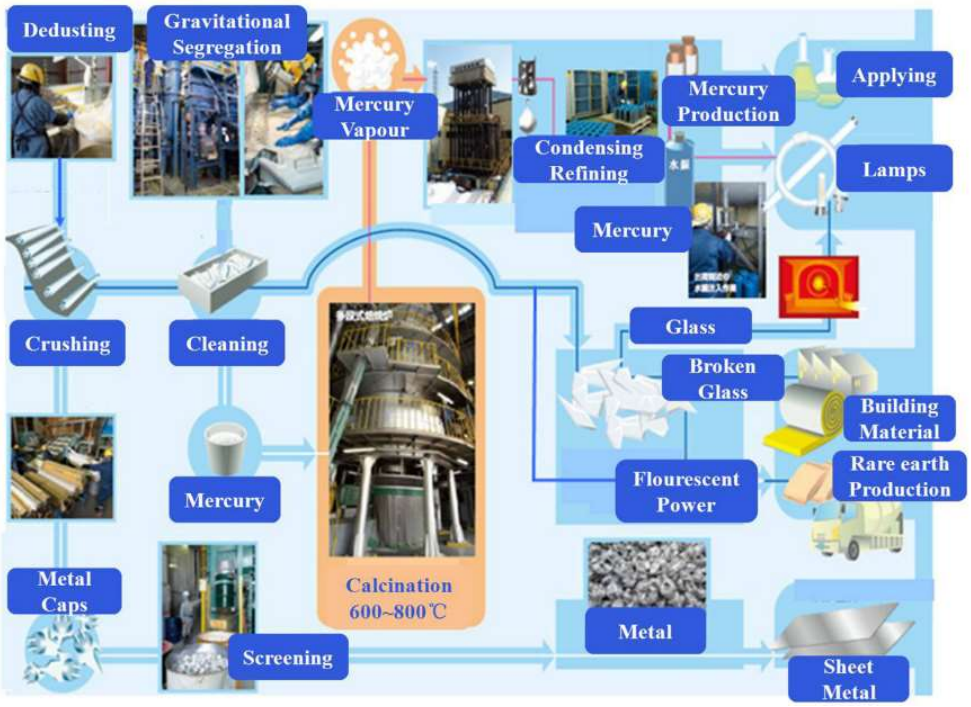
Fonte: Tunsu, Cristian, Retegan, Ekberg (2012).

Antigamente, as lâmpadas fluorescentes eram produzidas aplicando principalmente o halofosfato ($Ca_5(PO_4)_3(F,Cl)$:(Sb,Mn) como o fósforo depositado no interior da lâmpada, onde ambos, Sb^{+3} e Mn^{+2}, convertem os fótons ultravioletas do mercúrio, gerando emissões na região do azul e amarelo, respectivamente, resultando em uma luz branca. Mais recentemente, a aplicação de fósforos baseados na emissão de terras raras permitiram uma emissão com maior resolução e eficiência, aplicando diferentes fósforos em uma mesma lâmpada, como o $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{+2}$, responsável por uma emissão na faixa azul do espectro, $Y_2O_3:Eu^{+3}$, emitindo na faixa vermelha do espectro, e $(Ce,Tb)MgAl_{11}O_{19}$, com uma emissão na faixa verde do espectro. Interessante notar que para o Tb^{+3} emitir no verde, ele depende de uma transmissão de energia a partir dos íons de Ce^{+3}[12].

Lâmpadas fluorescentes são dispositivos essenciais amplamente empregados na iluminação pública e doméstica. No Brasil, seu uso cresceu e se popularizou muito após a crise energética de 2001[13], e, ainda mais significativamente, após a completa proibição da comercialização de lâmpadas incandescentes em território nacional a partir de 2016[14]. Ainda que hoje as lâmpadas LED estejam paulatinamente substituindo as fluorescentes, dados da ABILUMI (Associação Brasileira de Fabricantes e/ou Importadores de Produtos de Iluminação) estimam que mais de 150 milhões de lâmpadas fluorescentes são comercializadas anualmente no Brasil[15]. Neste contexto, o descarte seguro e reciclagem dessas lâmpadas são problemas contemporâneos da gestão nacional de resíduos sólidos[13], uma vez que, por conta

da presença de mercúrio nestes dispositivos, seu descarte impróprio ou em aterros sanitários junto a resíduos domésticos podem causar graves prejuízos à saúde humana, contaminação de solos e lençóis freáticos[16–18]. O processo de recuperação das lâmpadas fluorescentes é complexo e envolve várias etapas diferentes, levando à recuperação de diversos materiais, como mostra a Figura 4. A Política Nacional de Resíduos Sólidos, promulgada em 2010, estabelece a obrigatoriedade de política de logística reversa de lâmpadas fluorescentes, ou seja, a exigência de que os fabricantes, comerciantes e importadores das lâmpadas sejam responsáveis pelo pela coleta e retorno de seus produtos após uso, devendo estes serem reciclados, reaproveitados ou descartados de maneira adequada[13,19].

Figura 4 – Esquema gráfico da recuperação de materiais à partir de lâmpadas fluorescentes descartadas



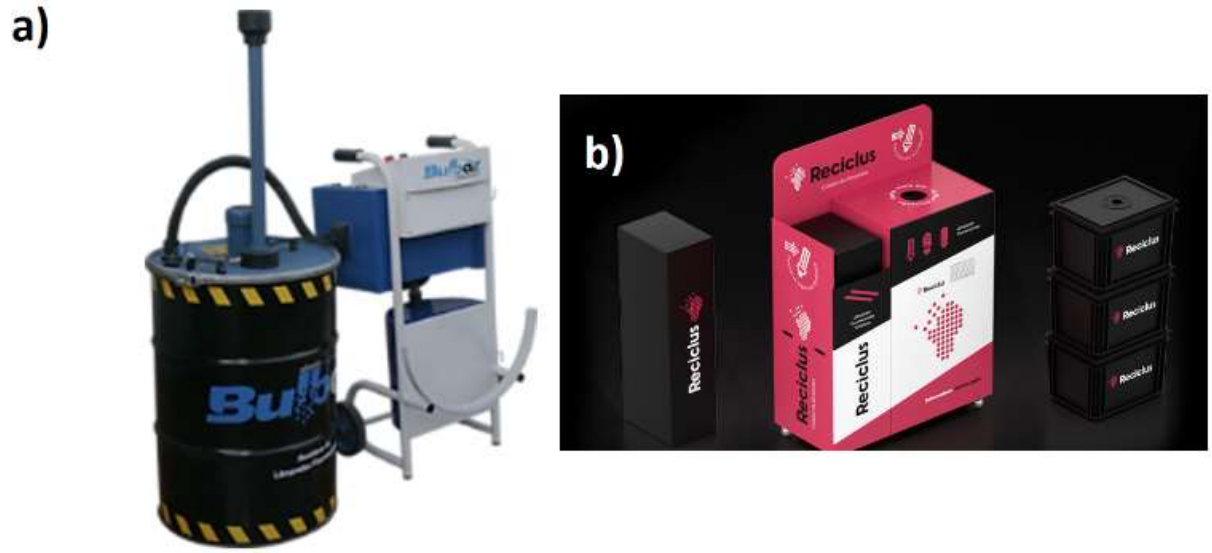
Fonte: WU, et al. (2014)[62].

Acordo setorial firmado com o Ministério do Meio Ambiente dispõe serem os comerciantes e distribuidores responsáveis pela instalação de postos coleta de lâmpadas, enquanto fabricantes e importadores devem fazer a destinação final ecologicamente correta dos resíduos, fazendo uso do serviço de gestoras e empresas de reciclagem especializadas para cumprir tal exigência[20].

No Brasil, a maior parte das empresas de reciclagem usam o processo de moagem simples utilizando equipamentos do tipo "*Bulb Eater*", equipamentos de especializados de moagem equipados com filtros capazes de reter a maior parte do mercúrio liberado com a

quebra da lâmpadas (ver Figura 5a, exemplo de sistema "*Bulb Eater*"). Enquanto peças metálicas podem ser recuperadas e recicladas convencionalmente, o vidro e pós fosfórico luminescentes são moídos em menor granulometria e reutilizados como carga mineral nas indústrias cerâmicas e de tintas[13,21]. Apesar desta tecnologia de reciclagem já ser bem estabelecida e a popularização da instalação de postos de coleta de lâmpadas (tais como o da gestora Reciclus, Figura 5b), recicladoras estimam que apenas 6% do total de lâmpadas fluorescentes consumidas anualmente são recicladas, sendo a maior parte descartada de maneira inadequada em aterros sanitários, muitas vezes junto ao lixo doméstico[21,22].

Figura 5 – Reciclagem de Lâmpadas – a) Sistema de reciclagem de lâmpadas do tipo "Bulb Eater" produzido pela empresa nacional Bulbox (Fonte: Bulbox[23]); b) Postos de coleta de lâmpadas fluorescentes descartadas fornecidos a comerciantes sem custo pela gestora Reciclus



Fonte: variação de Reciclus; Acessado em: 1 ago. 2023[24]

Outro ponto de grande relevância acerca da reciclagem de lâmpadas fluorescentes é a significativa presença de terras raras em sua composição (de 20% a 40% do conteúdo dos pós fosfóricos que recobrem a superfície interna das lâmpadas), principalmente Eu, Y, Tb, Ce e La, na forma de materiais inorgânicos luminescentes tais como Y_2O_3:Eu (Fósforo vermelho), $CeMgAl_{11}O_{19}$: Tb, $LaPO_4$: Ce, Tb (Fósforos verdes), $BaMgAl_{10}O_{17}$: Eu e $(Sr, Ca, Ba)_{10}(PO_4)_6Cl_2$:Eu (Fósforos azuis)[25]. Tendo em vista a escassez mundial e a importância estratégica destes elementos para diversas aplicações, incluindo catalisadores, baterias e a maior parte dos produtos eletrônicos e monitores, a reciclagem destes a partir de lâmpadas fluorescentes é de grande relevância em contexto de desenvolvimento sustentável[26,27]. Essa importância é ainda mais reiterada considerando que o Brasil importa praticamente toda a

quantidade de terras-raras que consome, cuja produção é hoje fortemente monopolizada pela China[28]. Enquanto, muitos países já atuam em processos de recuperação das terras raras presentes no pó fosfórico de lâmpadas fluorescentes descartadas no Brasil a pouca fração de material reciclado é destinado a fins de baixo valor, como aditivos na indústria cerâmica junto ao vidro moídos, por exemplo[4,29]. Perde-se assim grande potencial de recuperação destes valiosos elementos de vital importância para diversas tecnologias.

1.4. Mineração Urbana

A mineração urbana é um ponto de interesse crescente nos últimos anos, baseando-se no princípio de aproveitamento econômico de matérias-primas secundárias. Em contraponto da mineração tradicional, que explora a extração de recursos naturais, a mineração urbana se dá pela exploração e aquisição de recursos provenientes do descarte ou até mesmo de resíduos gerados a partir do uso dos mais diversos tipos de produtos. A partir deste processo as matérias-primas podem voltar à cadeia de produção, seja através de reaproveitamento, recirculação ou reciclagem.

Esse princípio faz parte do conceito de Economia Circular, que tem por objetivo reduzir a exploração de recursos naturais de maneira linear, como é praticado na mineração tradicional, buscando reduzir, reutilizar e reciclar materiais e energia, num processo que idealmente seria fechado e integrado, similar ao que podemos ver em diversos sistemas de metabolismo naturais[30].

Com o crescente número de descartes e a falta de leis e incentivos para que a população e indústrias lidem corretamente com o pós-uso do tipo de material que pode ser utilizado na mineração urbana, novos métodos e processos de aplicação nos processos industriais estão cada vez mais sendo estudados. Com a estimativa de que o Brasil tenha gerado cerca de 2 milhões de toneladas de Resíduo de Equipamento Eletroeletrônico no ano de 2019, material que pode ser uma fonte de ouro, prata, cobre, platina e diversas terras raras, uma maneira de se reintegrar esse material no ciclo de produção se faz cada vez mais necessário[31].

Atualmente as terras raras estão sendo extraídas a partir de 4 principais resíduos de equipamentos eletroeletrônicos: lâmpadas fluorescentes, tubos de raios catódicos, ímãs permanentes e baterias de níquel-hidreto metálico. Para as lâmpadas fluorescentes, onde a

presença das terras raras é em seu pó fósforo, as principais estratégias para sua recuperação têm sido o ataque químico ao pó fluorescente com posterior recuperação ou extração por solventes. A recuperação a partir de tubos de raios catódicos, componentes essenciais para monitores e televisores antigos, têm empregado as mesmas técnicas que as lâmpadas fluorescentes. Já os ímãs permanentes são a fonte que possui mais métodos de extração sendo estudados ou aplicados, podendo ser por métodos de extração hidrometalúrgicos, pirometalúrgicos, biometalúrgicos, extração em fase gasosa ou reprocessamento de ímãs após decrepitação por hidrogênio. Os processos hidrometalúrgicos e pirometalúrgicos também são aplicados para a extração das terras raras a partir das baterias de níquel-hidreto metálico[32].

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Caracterizar e analisar quimicamente os resíduos de lâmpadas fluorescentes fornecidos por empresas especializadas de reciclagem do Estado de São Paulo. Além disso, aplicar rotas de lixiviação seletiva das terras raras presentes nesses resíduos. Por fim, recuperar esses elementos na forma de óxidos com um alto grau de pureza.

2.2. Objetivos Específicos

2.2.1. Amostra Inicial

Caracterizar o material inicial, conhecendo os elementos que o compõem a fim de saber que tipos de elementos estão envolvidos e podem causar interferência no processo aplicado para a recuperação das terras raras.

2.2.2. Processo

Caracterizar cada etapa do processo a fim de analisar as mudanças que o material inicial sofre.

Analisar a influência na alteração de parâmetros do processo, em especial a presença ou não de uma etapa de pré-tratamento.

2.2.3. Produto Final

Caracterizar o produto final obtido através do processo de recuperação das terras raras e analisar o efeito da alteração dos parâmetros do processo, a fim de se definir a melhor maneira de se realizar a extração e possíveis melhorias futuras.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

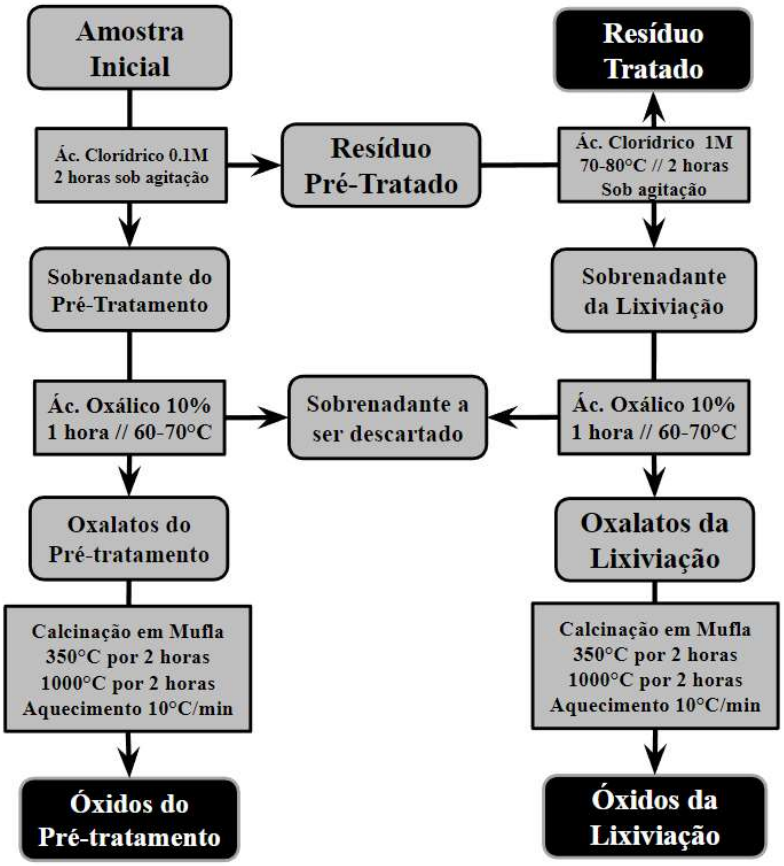
Quadro 1: Reagentes utilizados no estudo

Reagentes	Concentração	Massa Molecular (g/mol)
Resíduo de Pó de Lâmpadas Fluorescentes Descartadas	-	-
Ác. Oxálico dihidratado ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$)	99% (m/m)	126,07
Ácido Clorídrico (HCl)	37% (v/v)	36,5

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

3.2. Metodologia

Figura 6 – Fluxograma do processo de extração de terras raras à partir do pó de lâmpadas fluorescentes descartadas completo (No caso da ausência da etapa de Pré-Tratamento, a Amostra Inicial entra no lugar do Resíduo Pré-Tratado)



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

3.2.1. Lixiviação

A lixiviação é feita com uma solução de Ácido Clorídrico 1M, onde a porção sólida a ser tratada é deixada imersa na solução ácida por 2 horas, sob agitação e aquecimento entre 70 ºC e 80 ºC. Nesse estudo, dependendo do experimento, a porção sólida que foi tratada foi a amostra inicial ou o precipitado resultante do pré-tratamento. Após o tempo de reação, o precipitado e o sobrenadante foram separados através de filtração à vácuo.

A quantidade de solvente que foi utilizada se manteve numa proporção de aproximadamente 1 Litro de Solvente para cada 10 g de Amostra Inicial, com exceção do Experimento 2, que teve por objetivo analisar a mudança deste parâmetro, assumindo uma proporção de 500 ml de Solvente para cada 10 g de Amostra Inicial.

O precipitado resultante dessa separação é reservado para análise a fim de se confirmar a teoria de que o processo retirou o material de interesse dessa parte sólida.

O sobrenadante é reservado para que passe pela etapa de precipitação de oxalatos, uma vez que deve conter cloretos de terras raras solubilizados, como o Ítrio exemplificado na equação:

$$Y_2O_{3(s)} + 6\,HCl_{(aq)} \rightarrow 3\,YCl_{3(aq)} + 3\,H_2O_{(l)}$$

Essa reação, entretanto, também ocorre com compostos de Cálcio, onde o Cálcio é extraído e se torna um cloreto solubilizado, agindo como interferente na recuperação das terras raras[33]. Com a finalidade de reduzir a presença do Cálcio no produto final, foi proposto adicionar uma etapa anterior à etapa principal de Lixiviação, denominada Pré-Tratamento, onde a maior parte do Cálcio seria extraída para não reduzir a pureza do produto final obtido à partir da Lixiviação.

3.2.2. Pré-Tratamento (Lixiviação Branda)

O pré-tratamento, também conhecido como “lixiviação branda”, consiste de se fazer o mesmo processo da lixiviação principal, porém sem o aquecimento e com o solvente em menor concentração. A adição deste pré-tratamento ao processo de recuperação das terras raras a partir do pó de lâmpadas fluorescentes tem por objetivo remover parte dos interferentes, elementos diferentes de terras raras que acabam sendo extraídos pela lixiviação, em especial o Cálcio. A similaridade entre o cálcio e as terras-raras pode apresentar desafios significativos durante a lixiviação ácida desses elementos, interferindo na seletividade da reação. As similaridades nas propriedades químicas, fazem com que o Cálcio seja dissolvido

junto com as terras-raras durante o processo de lixiviação, reduzindo assim a pureza dos extratos de terras-raras obtidas[33].

O pré-tratamento nesse estudo foi feito com uma solução de Ácido Clorídrico 0,1M, seguindo a relação de volume para Amostra Inicial de acordo com o experimento, que em sua maioria foi utilizado 1 litro de Solução para 10 g de Amostra Inicial, com apenas o experimento 2 aplicando a relação de 500 ml de Solução para 10 g de Amostra Inicial, sendo depositado no béquer contendo o ácido a amostra a ser tratada, mantendo a solução sob agitação por 2 horas. Ao final do tempo determinado, a solução foi separada através de filtração à vácuo, obtendo-se uma porção de precipitado e outra porção de sobrenadante. O sobrenadante contém íons de Lantanídeos e também de seus interferentes, em específico o Cálcio, uma vez que a lixiviação ácida forma os cloretos desses elementos.

O precipitado, por sua vez, consiste do restante da amostra inicial, os elementos que não reagiram com o solvente. A utilização de um ácido menos concentrado e a reação não ser submetida a aquecimento serve para que o Cálcio, que é mais reativo do que as terras raras, seja priorizado, sofrendo a reação enquanto que os lantanídeos presentes na amostra inicial permanecem no precipitado, onde serão extraídos na próxima etapa.

3.2.3. Precipitação de Oxalatos

A etapa de precipitação de Oxalatos se faz necessária para que as terras raras que estão presentes como íons no sobrenadante da lixiviação possam se tornar uma porção sólida a ser calcinada, obtendo-se o óxido final. A precipitação é feita a partir de uma solução concentrada de Ácido Oxálico 10% (m/m) de mesmo volume que o sobrenadante a ser precipitado. As duas soluções são misturadas e mantidas sob aquecimento entre 60 ºC e 70 ºC por 1 hora. Nesse tempo, sem agitação, os cristais de oxalato são formados e ao final do tempo de precipitação a solução é filtrada à vácuo, separando o precipitado, que é separado para passar pela próxima etapa, do sobrenadante, que pode passar pela etapa de precipitação mais uma vez se necessário. Nesse estudo foi mantido o padrão de apenas uma precipitação, sendo assim ao final o sobrenadante da precipitação era descartado ao destino correto.

3.2.4. Calcinação - Recuperação das terras raras em forma de Óxidos

O precipitado coletado após a precipitação dos oxalatos é levado à um forno mufla, onde se é configurado o padrão de aquecimento para se obter o Óxido das terras raras,

executando um aquecimento em uma taxa de 10 ºC por minuto, mantendo a temperatura a 350 ºC por 2 horas e depois em 1000 ºC por mais 2 horas. O primeiro patamar de aquecimento é necessário para a secagem completa do material antes se seguir para o próximo patamar de aquecimento, responsável pela decomposição térmica do material, fazendo com que os oxalatos de terras raras se tornem óxidos, reação descrita na equação:

$$2Ln_2(C_2O_4)_{3(s)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2Ln_2O_{3(s)} + 12CO_{2(g)}$$

Após essa etapa, o óxido de terras raras é separado para análise, tendo sido finalizado o processo de extração de Óxido de terras raras a partir do pó de lâmpada fluorescente descartada.

3.3. Experimentos

3.3.1. Experimento 1

Neste experimento, a amostra inicial foi tratada por um pré-tratamento e lixiviação com a relação de Volume de Solvente para Massa da Amostra Inicial de 1 litro para cada 10 g de Amostra Inicial, sendo assim, para a Amostra Inicial de massa 10,0085 g, foi utilizado 1 Litro de Solução de Ácido Clorídrico 0.1M na etapa de Pré-Tratamento e 1 Litro de Solução de Ácido Clorídrico 1M na etapa de Lixiviação. A precipitação dos oxalatos foi feita com o mesmo volume do sobrenadante proveniente da etapa anterior, portanto, 1 Litro de Solução de Ácido Oxálico 10% (m/m), e a calcinação com os parâmetros descritos em sua respectiva parte experimental.

3.3.2. Experimento 2

O segundo experimento, com o objetivo de comparação ao primeiro, teve a relação de Volume de Solvente para Massa da Amostra Inicial reduzida pela metade, aplicando apenas 500 ml de Solvente para cada 10 g de Amostra Inicial. Com uma massa de Amostra Inicial de 10,0045 g, o volume utilizado de solventes nas etapas de Pré-Tratamento e Lixiviação foram 500 ml de Solução de Ácido Clorídrico 0.1M e 500 ml de Solução de Ácido Clorídrico 1M, respectivamente, sendo assim, o volume aplicado na etapa de Precipitação de Oxalatos foi também de 500 ml para a Solução de Ácido Oxálico 10% (m/m). A calcinação se manteve nos mesmos parâmetros.

3.3.3. Experimento 3

Este experimento manteve o padrão de relação de Volume de Solvente para Massa de Amostra Inicial igual ao Experimento 1, porém a massa inicial dessa vez foi reduzida pela metade. A massa da Amostra Inicial neste caso foi de 5,0039 g, e ela passou diretamente pelo processo de Lixiviação, com 500 ml de Solução de Ácido Clorídrico 1M, seguida da Precipitação de Oxalatos com 500 ml de Solução de Ácido Oxálico 10% (m/m) e finalmente pela Calcinação, mantendo o mesmo parâmetro dos outros experimentos.

3.3.4. Experimento 4

O último experimento manteve os mesmos padrões de massa e volume do anterior, porém os 5,0023 g de Amostra Inicial passaram pelo Pré-Tratamento, com 500 ml de Solução de Ácido Clorídrico 0.1M, que depois foi tratada com a etapa de Lixiviação com 500 ml de Solução de Ácido Clorídrico 1M. A Precipitação de Oxalatos ocorreu a partir do sobrenadante da Lixiviação e foi feita com 500 ml de Solução de Ácido Oxálico 10% (m/m), tendo seu precipitado levado à última etapa, a Calcinação.

3.4. Caracterizações

3.4.1. Fluorescência de Raios X (XRF)

A análise por Fluorescência de raios-x é caracterizada pela emissão característica de raios x secundários de um material que tenha sido excitado por raios x de alta energia ou raios gama bombardeados. Quando os materiais são expostos a raios-x de baixo comprimento de onda ou à raios gama, a ionização dos átomos em sua composição pode acontecer. A ionização consiste na expulsão de um ou mais elétrons do átomo, e costuma ocorrer quando a energia a que foi exposto é maior do que a energia de ionização de seus componentes. A energia de raios x ou raios gama pode ser alta o suficiente para causar a expulsão de elétrons de orbitais mais internos do átomo. A remoção de elétrons dessa forma faz com que a estrutura eletrônica do átomo se torne instável, e elétrons de orbitais mais altos “caiam” até orbitais mais baixos para preencher o “buraco” deixado. Durante essa queda, energia é liberada na forma de fótons, que possui a mesma quantidade de energia da diferença entre os níveis energéticos envolvidos. Dessa forma, o material emite radiação, que possui energia característica dos átomos presentes. O termo fluorescência é dado ao fenômeno onde a

absorção de radiação de uma energia específica resulta na re-emissão de radiação de energia diferente (geralmente menor)[34].

Por conta da energia característica dos orbitais em cada elemento, quando um elétron interno é removido por um fóton energizado proveniente de uma fonte primária de radiação e outro elétron de uma camada mais externa se move pra preencher aquele buraco, ele libera uma energia que lhe é característica, que pode ser lida e quantizada a fim de se determinar qual é o átomo responsável por emitir tal energia. Existe um número limitado de formas que isso pode ocorrer. As principais transições são nomeadas: uma transição L→K é chamada K_α, uma transição M→K é chamada K_β, uma transição M→L é chamada L_α, e assim por diante. Cada uma dessas transições emite um fóton fluorescente com energia característica igual a diferença de energia entre o orbital inicial e final. O comprimento de onda dessa radiação fluorescente pode ser calculada usando a Lei de Planck:

$$\lambda = \frac{hc}{E}$$

A radiação fluorescente então pode ser analisada separando as energias dos fótons (Análise por Dispersão em Energia) ou separando os comprimentos de onda da radiação (Análise por Dispersão em Comprimento de Onda). Uma vez que elas são classificadas, a intensidade de carga característica está diretamente relacionada com a quantidade de cada elemento no material analisado[35].

Nas análises apresentadas neste estudo, o espectrômetro de energia dispersiva de raios X, modelo "MiniPal4" (PaNalytical, Holanda), contendo um tubo de Rh como fonte de raio X, foi utilizado. As medidas foram coletadas sob atmosfera de He, mantendo um tempo de coleta em 840 segundos.

O programa utilizado para se analisar os dados, e determinar de forma semi-quantitativa os elementos e óxidos das amostras foi o "*standardless* Omnian" da PaNalytical, baseando-se em um conjunto de parâmetros fundamentais, sendo que essa análise dispensa o uso de padrões analíticos.

3.4.2. Espectroscopia de Luminescência

A espectroscopia de Luminescência é uma técnica baseada na emissão de fótons de íons após sua excitação eletrônica. Ao receber energia de uma fonte externa, os elétrons do material são excitados à estados energéticos mais elevados, porém devem retornar ao seu estado fundamental, e no processo emitem energia, na forma de fóton ou calor. Os elementos

e sua presença em matrizes específicas emitem alguns comprimentos de onda específicos, dessa forma permitindo a identificação dos compostos presentes na amostra analisada[8].

Com a análise de espectroscopia de luminescência é possível obter informações com relação ao comprimento de onda, intensidade e tempo da emissão originada do material. Esses dados analisados permitem uma melhor discussão e guiam o caminho da elucidação com relação ao composto presente, sua estrutura eletrônica e pureza.

A Luminescência como evento pode ser descrita em 2 categorias, ambas dependentes do tipo de excitação eletrônica que ocorre no composto, que resulta em tempos de emissão diversificados, sendo categorizado como Fluorescência emissões rápidas, da ordem de 10^{-8} s, enquanto que a fosforescência pode durar alguns milissegundos ou até mesmo segundos, o que depende do estado em que o seu elétron excitado estava quando começou seu retorno ao estado fundamental, geralmente sendo a fluorescência associada à uma transição à partir de um Singleto, enquanto que a fosforescência de um Tripleto[8].

Para a obtenção dos espectros de emissão e excitação foi utilizado um espectrômetro Fluorolog Horiba Jobin Yvon, modelo FL3-222, de lâmpada contínua e *ozone-free*. As medidas foram obtidas em temperatura ambiente. O equipamento foi também configurado para usar a lâmpada pulsando a fim de se obter as curvas de decaimento, utilizadas no cálculo de tempo de vida de emissão.

- Espectros de Emissão

  Os Espectros de Emissão da espectroscopia de Luminescência são obtidos à partir da excitação do material por uma fonte onde o comprimento de onda emitido é mantido fixo, e o coletor percorre uma faixa de comprimentos de onda pré-definidos pelo usuário, e o coletor mede a intensidade das emissões de feixes de fótons em cada um desses comprimentos de onda, à partir do material a ser analisado. Eles são plotados em um gráfico de Intensidade do Feixe por Comprimento de Onda.

  A configuração do equipamento conta com alguns parâmetros, sendo eles o comprimento de onda da excitação, que define qual o comprimento de onda que a fonte irá usar para excitar a amostra a ser analisada, assim como a faixa de comprimentos de onda da emissão, onde definimos quais os comprimentos de onda o coletor irá receber. Pode-se configurar também a abertura da fenda de excitação e de emissão, configurações que servem para configurar a sensibilidade do equipamento, no caso de se ter uma amostra que possui uma alta intensidade de emissão, aberturas

menores já são o suficiente para se gerar um espectro com boa resolução, porém se a amostra possui uma emissão de baixa intensidade, pode ser necessário abrir uma ou as duas fendas para permitir uma maior exposição aos fótons, no entanto, abrir muito as fendas pode resultar em muita interferência de ruído.

Outra configuração que pode ser ajustada a fim de melhorar a resolução do espectro é o tempo de integração, que define o período de tempo que o coletor irá permanecer detectando os feixes.

Para as análises realizadas neste estudo, os Espectros de Emissão foram obtidos se mantendo o comprimento de onda da Excitação em 254 nm, pois esse é o comprimento de onda emitido pelo Mercúrio presente dentro da lâmpada, portanto o objetivo foi simular a excitação que o pó sofreria dentro de uma lâmpada fluorescente[36].

A faixa de comprimentos de onda do coletor foi definida entre 400 nm e 700 nm, uma vez que essa é a faixa do espectro eletromagnético conhecida como espectro visível, onde a emissão de uma lâmpada fluorescente seria encontrada, além de ser uma faixa que permite o surgimento da banda de emissão característica do Európio, em 613 nm[37]. Com esse parâmetro definido foi colocado também um filtro de 399 nm na frente do coletor, dessa forma, comprimentos de onda menores que a faixa de análise não poderiam causar interferência, como o harmônico do comprimento de onda da excitação, que pode aparecer na análise caso não houvesse o filtro.

A abertura da fenda da fonte foi definida em 5 nm e a do coletor em 0,5 nm, dessa forma a intensidade analisada da amostra não passou dos limites de detecção do equipamento. O tempo de integração foi definido em 0,5 segundos, permitindo uma boa resolução do gráfico[38].

Alguns Espectros de Emissão adicionais foram feitos para o produto final do Experimento 4, os comprimentos de onda da fonte foram configurados em 270 nm, 394,5 nm e 464,5 nm.

- Espectros de Excitação

Os Espectros de Excitação são distintos dos de Emisão, pois se mantém fixo o comprimento de onda do coletor, ou seja, é identificado em uma amostra qual o comprimento onde ela é mais ativa, e depois se percorre vários comprimentos de onda de excitação a fim de se determinar qual o comprimento de onda tem maior eficiência

na excitação do material. Demais parâmetros de configuração são similares ao do Espectro de Emissão.

O Espectro de Excitação foi feito apenas para o produto final do Experimento 4, definindo a faixa de comprimentos de onda da fonte entre 370 nm e 605 nm, enquanto que o comprimento de onda do coletor foi mantido fixo em 613 nm. O restante dos parâmetros foi mantido igual ao Espectro de Emissão.[38].

- Tempo de Vida

Também conhecida como Curva de Decaimento, é um gráfico plotado a partir da Intensidade por Tempo, dessa forma é o perfil de decaimento da intensidade da emissão da amostra, podendo utilizar isso para descobrir algumas informações importantes, como por exemplo o rendimento quântico da amostra.

Para essa análise, ambos os comprimentos de onda são mantidos fixos, tanto o da fonte quanto do coletor. Para as três análises realizadas nesse estudo o comprimento de onda do coletor foi mantido em 613 nm e cada um dos gráficos foi analisado em 270 nm, 394,5 nm e 464,5 nm, definidos à partir dos Espectros de Emissão adicionais que foram feitos com o produto final do experimento 4.

3.4.3. Difração de Raios-X (XRD)

A técnica de difração de raios-x é embasada no fenômeno que resulta no espalhamento dos raios-x ao terem contato com os elétrons de um átomo, sem alterações no comprimento de onda. Isso ocorre apenas quando determinadas condições geométricas são satisfeitas, podendo ser expressas pela equação de Bragg: $n\lambda = 2d\, sen\theta$, onde λ representa o comprimento de onda dos raios-x incidentes e θ o ângulo de incidência desses feixes. A variável d representa a distância entre as camadas atômicas do cristal e n é um número inteiro[39].

O padrão de difração de um cristal, considerando as posições e intensidades de difração, são propriedades físicas fundamentais das substâncias. Sendo assim, a aplicação dessa técnica serve tanto para uma rápida identificação de substâncias quanto para uma elucidação mais completa da estrutura.

Informações como tamanho, forma e orientação da célula unitária do material analisado podem ser rapidamente obtidas através da análise. Já informações mais precisas como as posições de átomos individuais na célula dependem da medição e análise das

intensidades. A equação de fator de estrutura é a mais importante no que se diz respeito à relação entre posições de átomos no material[40].

Para a obtenção dos dados apresentados neste estudo, foi utilizado o Difratômetro de Raios-X do Instituto de Química da Unesp de Araraquara, modelo SmartLab SE da Rigaku, com detector D/tex Ultra 250. Para a Fenda de Incidência foi utilizado ½ grau, enquanto que a Fenda Limitador de Comprimento foi de 10 nm e a Fenda Soller de Incidência foi uma Fenda Soller 2.5°. A radiação utilizada foi CuK_{α} : 1,54186Å, com o tubo operando em 40 kV de tensão e 20 mA de corrente.

O intervalo utilizado na medida foi do ângulo inicial de 10° e o ângulo final de 90°, sendo o passo de varredura de 0,02° e a velocidade de varredura de 5°/minuto.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

No decorrer do estudo foram realizados 4 experimentos distintos relacionados ao processo de extração das terras raras do resíduo de lâmpadas fluorescentes, cujas condições experimentais e valores de massa de resíduos e produtos são apresentados na tabela 2, abaixo.

Tabela 2 – Resumo de experimentos e massas obtidas em cada etapa

	Relação de Volume de Solvente para Massa de Amostra Inicial	Etapas Presentes no Experimento	Massas de Material em cada Etapa (g)				
			Amostra Inicial	Óxidos do Pré-Tratamento	Resíduo Pré-Tratado	Óxidos da Lixiviação	Resíduo Tratado
Experimento 1	1 L para 10 g	Pré-Tratamento, Lixiviação, Precipitação, Calcinação	10,0085	0,7427	7,3182	0,9793	6,1666
Experimento 2	500 ml para 10 g	Pré-Tratamento, Lixiviação, Precipitação, Calcinação	10,0045	0,6382	7,5231	0,8315	6,4857
Experimento 3	1 L para 10 g	Lixiviação, Precipitação, Calcinação	5,0039	-	-	0,4587	3,2053
Experimento 4	1 L para 10 g	Pré-Tratamento, Lixiviação, Precipitação, Calcinação	5,0023	0,1409	3,6571	0,2185	3,1660

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

4.1. Caracterização da amostra inicial de pó de lâmpada

As amostras utilizadas no estudo são resíduos de lâmpadas fluorescentes obtidas através da empresa de reciclagem de lâmpadas Tramppo, sediada na cidade de Osasco-SP. Além disso, a amostra foi primeiramente pré-tratada através de uma peneiragem, removendo as partes maiores de impurezas como partes metálicas, pedaços grandes de vidro e circuitos

eletrônicos. Em seguida, a amostra foi homogeneizada por moagem no equipamento SpeedMixer por 1 minuto e peneirada granulometricamente com abertura de 88 µm.

Figura 7 – Processo de preparo da amostra de resíduo de lâmpadas utilizada no estudo

Fonte: Mitsuhara; Ribeiro (2019)[61].

A amostra inicial foi submetida à análise de XRF a fim de se obter mais informações quanto aos elementos presentes na mesma. Por conta de XRF ser uma técnica não destrutiva, foi possível utilizar a amostra inicial analisada pelo processo, e essa prática se estendeu em cada um dos experimentos realizados, considerando as porcentagens elementais da amostra inicial aplicada para a massa utilizada.

É importante destacar que o XRF pode ser uma técnica quantitativa, desde que as calibrações necessárias sejam feitas, por se tratar de uma amostra desconhecida os resultados obtidos com a técnica XRF foram semi-quantitativos, ou seja, apesar de obtermos um percentual da presença dos diferentes elementos na amostra e podermos fazer uma relação proporcional com a massa conhecida da amostra, tais valores não representam quantidades exatas, e sim estimativas, o que é adequado para o presente estudo de natureza exploratória. Assim, as informações obtidas podem servir de base para uma discussão que trata sobre a presença de determinados elementos na amostra, mas para se obter informações exatas e

quantitativa sobre a massa de cada material seria necessário a aplicação de técnicas quantitativas, como a análise por Espectrometria de Massa ou Espectrometria Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS ou ICP-OES, respectivamente)

Para as tabelas apresentadas, a massa dos elementos presentes é relacionada com a massa, presente na Tabela 2, dessa forma, a Tabela 3, por exemplo, mostra as massas relacionando os percentuais encontrados pelo XRF multiplicados pela massa da amostra inicial do Experimento 1, sendo 10,0085 g.

Tabela 3 – Porcentagem de elementos presentes na Amostra Inicial, utilizada no decorrer de todo o estudo, determinados de maneira semi-quantitativa pela técnica de XRF

Elemento	Percentual (m/m %)	Massa (g)
Si	20,1	2,012
Ca	15,2	1,521
Y	13,2	1,321
Al	5,5	0,550
Ba	4,8	0,480
P	3,3	0,330
K	1,9	0,190
Fe	1,3	0,130
Ce	1,0	0,100
Eu	0,9	0,090
Pb	0,7	0,070
Tb	0,7	0,070
Sr	0,5	0,050
Mg	0,4	0,040
Cl	0,4	0,040
Mn	0,3	0,030
Zn	0,1	0,010
Br	0,1	0,010

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Os maiores percentuais de elementos na amostra são de Silício, Cálcio e Ítrio. A alta porcentagem de Silício provavelmente se deve pela presença de vidro moído. O Cálcio, presente nas principais matrizes ativadoras dos compostos luminóforos utilizados nas lâmpadas fluorescentes, como o halofosfato de Cálcio ($3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$:Mn, Sb), é o

segundo elemento mais abundante[41]. Vale lembrar que esses percentuais são de um pó que já foi homogeneizado, passado por peneiramento, onde apenas o material mais fino se acumulou, dessa forma, as porcentagens dos elementos não correspondem ao percentual da presença desses elementos em uma lâmpada, pois vemos uma maior concentração dos elementos presentes nos pós fluorescentes, como o Ítrio por exemplo.

O Ítrio está presente nos principais luminóforos que costumam fazer parte da composição do pó luminescente das lâmpadas fluorescentes, como por exemplo o Óxido de Ítrio dopado com Európio (Y_2O_3:Eu^{+3}), luminóforo responsável por emissões da cor vermelha no espectro eletromagnético[37].

A presença dos metais (Al, Fe, Pb, Mg, Zn) pode ser explicada pela possível presença de terminais elétricos, utilizados na parte elétrica do funcionamento da lâmpada. O Manganês (Mn), quando presente na matriz de fluorapatita serve de ativador para os íons luminóforos[42].

A presença do Cério, Térbio e Európio são explicadas pela função que esses elementos têm em compostos luminóforos, emitindo comprimentos de onda no Azul (CeO_2:Mg)[43], Verde (Tb)[44] e Vermelho (Eu)[45], dessa forma criando a ilusão de uma luz branca, característica das lâmpadas fluorescentes[42].

Essa análise inicial da amostra é a base para o estudo das modificações que ocorrem no material no decorrer da aplicação das etapas do processo.

4.2. Efeito da mudança dos parâmetros

No experimento 1, a relação de amostra inicial por litro de solvente de lixiviação foi de 10 g/L, enquanto que no experimento 2 essa relação foi dobrada através da redução de solvente pela metade, mantendo a massa de amostra inicial em aproximadamente 10 g. Buscou-se analisar se o processo estava próximo ao seu limite de extração, se a redução da quantidade de solvente pela metade teria algum efeito na quantidade de Óxido de terras raras recuperado a partir da amostra inicial.

Após ambos os processos, o resíduo final foi analisado por XRF, representados nas tabelas 4 e 5. Comparando a diferença nas massas do resíduo final dos processos, no experimento 2, com a aplicação da metade do solvente, a massa é maior do que a do resíduo final do processo realizado no experimento 1. Cerca de 5,17% a mais de massa permaneceu sem ser afetada.

Tabela 4 – Porcentagem de elementos presentes no Resíduo Tratado do Experimento 1 determinados de maneira semi-quantitativa pela técnica de XRF

Elemento	Percentual (m/m %)	Massa (g)
Si	26,5 ± 0,5	1,634 ± 0,031
Al	7,9 ± 0,3	0,487 ± 0,018
Ba	6,5 ± 0,1	0,401 ± 0,006
Ca	2,8 ± 0,2	0,173 ± 0,012
K	2,4 ± 0,1	0,148 ± 0,006
Ce	1,8 ± 0,1	0,111 ± 0,006
Tb	1,6 ± 0,1	0,099 ± 0,006
Pb	1,1 ± 0,0	0,068 ± 0,001
Sr	0,6 ± 0,0	0,037 ± 0,001
Y	0,4 ± 0,0	0,025 ± 0,001
Br	0,1 ± 0,0	0,006 ± 0,000
Eu	traços*	-
Zn	traços*	-
	Massa Total:	**6,1666 ± 0,253**

*detectado, porém abaixo do limite de quantificação do método empregado

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Tabela 5 – Porcentagem de elementos presentes no Resíduo Tratado do Experimento 2 determinados de maneira semi-quantitativa pela técnica de XRF

Elemento	Percentual (m/m %)	Massa (g)
Si	28,6 ± 0,4	1,855 ± 0,026
Al	6,6 ± 0,2	0,428 ± 0,013
Ba	6,5 ± 0,1	0,422 ± 0,006
Ca	2,9 ± 0,1	0,188 ± 0,006
K	2,5 ± 0,1	0,162 ± 0,006
Ce	1,8 ± 0,1	0,117 ± 0,006
Tb	1,6 ± 0,1	0,104 ± 0,006
Pb	1,1 ± 0,0	0,071 ± 0,003
Sr	0,6 ± 0,0	0,039 ± 0,001
Y	0,4 ± 0,0	0,026 ± 0,001
Br	0,1 ± 0,0	0,006 ± 0,000
Eu	traços*	-
Zn	traços*	-
	Massa Total:	**6,4857 ± 0,221**

*detectado, porém abaixo do limite de quantificação do método empregado

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Com relação à diferença na presença dos elementos, quando comparado com a amostra inicial, os únicos que tiveram uma redução significativa em sua presença foram o Cálcio, Ítrio e o Europio. Dessa forma é considerado que os principais elementos a estarem sendo afetados pelo processo de lixiviação com o Ácido Clorídrico são estes, e comparando esse valor entre os resultados nas Tabelas 4 e 5, a porcentagem desses elementos no Resíduo Tratado permaneceu praticamente igual, levando à conclusão de que a redução do solvente não influenciou o quanto dos elementos foi retirado da amostra inicial.

Pensando na extração exclusivamente do Ítrio com uma equivalência química simplificada, para cada 1 mol de Ítrio são necessários 3 mols de íon cloreto, e considerando a presença de aproximadamente 1,3 g de Ítrio em 10 g da amostra inicial, apenas 16,65 ml de solução de Ácido Clorídrico 1M seriam o suficiente para extrair todo o Ítrio, entretanto por se tratar de uma matriz complexa, populada com diferentes espécies químicas, pode ser notado que entre as massas dos Óxidos da Lixiviação para o experimento 1 e 2 a massa de Óxidos da Lixiviação foi reduzida quando se aplicou apenas metade do volume do solvente. Os percentuais dos óxidos encontrados podem ser vistos nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6 – Porcentagem de elementos e óxidos presentes nos Óxidos de Lixiviação do Experimento 1 determinados de maneira semi-quantitativa pela técnica de XRF

Elemento	**Percentual (m/m %)**	**Massa (g)**
Y	75,9 ± 1,5	0,743 ± 0,015
Eu	6,8 ± 1,5	0,067 ± 0,015
Ca	0,9 ± 0,1	0,009 ± 0,001
Sr	traços*	-
Óxidos	**Percentual (m/m %)**	**Massa (g)**
Y_2O_3	90,7 ± 1,9	0,944 ± 0,019
Eu_2O_3	8,1 ± 1,7	0,077 ± 0,017
CaO	1,1 ± 0,1	0,012 ± 0,001
SrO	traços*	-
	Massa Total:	**0,9793 ± 0,367**

*detectado, porém abaixo do limite de quantificação do método empregado

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Tabela 7 – Porcentagem de elementos e óxidos presentes nos Óxidos de Lixiviação do Experimento 2 determinados de maneira semi-quantitativa pela técnica de XRF

Elemento	Percentual (m/m %)	Massa (g)
Y	72,4 ± 1,3	0,602 ± 0,011
Eu	6,6 ± 1,7	0,055 ± 0,014
Ca	1,3 ± 0,1	0,011 ± 0,001
Sr	0,1 ± 0,0	0,001 ± 0,000
Óxidos	**Percentual (m/m %)**	**Massa (g)**
Y_2O_3	91,9 ± 1,7	0,764 ± 0,014
Eu_2O_3	7,7 ± 2,0	0,064 ± 0,016
CaO	1,8 ± 0,1	0,015 ± 0,001
SrO	traços*	-
	Massa Total:	**0,8315 ± 0,399**

*detectado, porém abaixo do limite de quantificação do método empregado

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

A diferença de massa representa uma redução de aproximadamente 15% da massa de Óxidos da Lixiviação, considerando uma pureza de perto de 90% de Y_2O_3, significando uma perda de eficiência de aproximadamente 32% quando comparada com o quanto de Ítrio foi extraído no experimento 1.

No entanto, como a quantidade de Ítrio no resíduo final foi quase que reduzida a zero, pode-se inferir que a etapa que está afunilando os resultando possivelmente é etapa de precipitação de oxalatos. Considerando estes resultados, foi decidido continuar com a relação amostra inicial / volume de solvente do experimento 1 nos experimentos seguintes.

4.3. Eficiência da lixiviação química em uma ou duas etapas

Foram realizados outros 2 experimentos, onde um deles não teve a presença da etapa chamada de Pré-Tratamento (Experimento 3) e o outro empregou essa etapa (Experimento 4), que tem como intuito remover parte do interferente antes de extrair a maior parte das terras raras de interesse. Observa-se que cada etapa foi analisada por XRF, assim como o produto final dos dois processos a fim de comparação.

O processo com a presença do Pré-Tratamento apresenta um material adicional em relação ao outro processo, o Resíduo Pré-Tratado, composto pelo precipitado da etapa de Pré-Tratamento, cuja composição determinada por XRF é apresentada na tabela 8, abaixo.

Tabela 8 – Porcentagem de elementos presentes no Resíduo Pré-Tratado do Experimento 4 determinados de maneira semi-quantitativa pela técnica de XRF

Elemento	Percentual (m/m %)	Massa (g)
Si	26,1 ± 10,1	0,971 ± 0,376
Y	15,0 ± 3,5	0,558 ± 0,128
Al	9,4 ± 4,1	0,350 ± 0,151
Ba	7,3 ± 2,6	0,271 ± 0,095
Ca	3,3 ± 1,1	0,123 ± 0,041
K	2,8 ± 1,0	0,104 ± 0,036
Ce	2,0 ± 0,7	0,074 ± 0,028
Eu	1,5 ± 0,6	0,056 ± 0,020
Tb	1,3 ± 0,4	0,048 ± 0,014
Pb	1,1 ± 0,4	0,041 ± 0,014
Fe	0,8 ± 0,3	0,030 ± 0,012
Sr	0,7 ± 0,2	0,026 ± 0,006
P	0,6 ± 0,2	0,022 ± 0,009
	Massa Total:	**3,7189 ± 0,055**

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Considerando que a massa da amostra inicial utilizada no experimento 3 foi de 5,0039 g, enquanto que no experimento 4 foi de 5,0021 g, cerca de 25,65% da amostra inicial já foi retirada, deixando apenas 3,7189 g para passar pela etapa de Lixiviação. Algo importante de se notar é a quantidade de Cálcio presente no material isolado após essa etapa, considerando o percentual de Cálcio presente na amostra inicial, a massa inicial do elemento era de aproximadamente 0,760 g, apresentando a remoção de mais de 83% de Cálcio do do material que sofrerá a lixiviação principal. Sendo assim, fica claro que a etapa de Pré-Tratamento tem um papel fundamental no aumento da pureza do produto final, uma vez que pouco mais de 15% do Cálcio inicial agora está disponível como possível interferente para o produto final.

As tabelas 9 e 10, abaixo, apresentam os resultados dos resíduos finais tratados nos experimentos 3 e 4, respectivamente.

Tabela 9 – Porcentagem de elementos presentes no Resíduo Tratado do Experimento 3 determinados de maneira semi-quantitativa pela técnica de XRF

Elemento	Percentual (m/m %)	Massa (g)
Si	23,2 ± 0,5	0,745 ± 0,016
Al	8,9 ± 0,1	0,285 ± 0,004
Ba	6,5 ± 0,1	0,210 ± 0,002
Ca	2,6 ± 0,1	0,082 ± 0,002
K	2,2 ± 0,1	0,072 ± 0,002
Ce	2,0 ± 0,1	0,065 ± 0,002
Tb	1,5 ± 0,1	0,049 ± 0,002
Pb	1,1 ± 0,0	0,037 ± 0,000
Sr	0,6 ± 0,0	0,019 ± 0,000
Y	0,3 ± 0,0	0,009 ± 0,000
Fe	0,2 ± 0,0	0,008 ± 0,000
P	0,1 ± 0,0	0,005 ± 0,000
Br	traços*	-
Eu	traços*	-
	Massa Total:	**3,2053 ± 0,074**

*detectado, porém abaixo do limite de quantificação do método empregado

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 10 – Porcentagem de elementos presentes no Resíduo Tratado do Experimento 4 determinados de maneira semi-quantitativa pela técnica de XRF

Elemento	Percentual (m/m %)	Massa (g)
Si	22,3 ± 0,4	0,707 ± 0,012
Al	9,9 ± 1,4	0,313 ± 0,045
Ba	6,4 ± 0,1	0,202 ± 0,004
Ca	2,5 ± 0,0	0,079 ± 0,000
K	2,1 ± 0,0	0,067 ± 0,000
Ce	1,9 ± 0,1	0,060 ± 0,004
Tb	1,7 ± 0,0	0,054 ± 0,001
Pb	1,1 ± 0,1	0,035 ± 0,002
Sr	0,6 ± 0,1	0,018 ± 0,002
Eu	0,5 ± 0,0	0,014 ± 0,001
Cl	0,4 ± 0,1	0,012 ± 0,002
	Massa Total:	**3,1660 ± 0,035**

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Ambos os resíduos possuem uma massa próxima, sendo 3,2053 g para o experimento 3 e 3,1660 g para o experimento 4, apesar do Resíduo Tratado do experimento 4 ter passado por 2 etapas de extração, o pré-tratamento e a lixiviação. No entanto, com relação às porcentagens de Cálcio, Ítrio e Európio, todos apresentam valores bem baixos, demonstrando que ocorreu a extração da maior parte de suas massas iniciais.

Os resultados de XRF do Óxido do Pré-Tratamento (Tabela 11), proveniente da calcinação dos oxalatos precipitados a partir do sobrenadante filtrado na etapa de Pré-Tratamento no experimento 4, nos traz mais informações com relação ao que foi extraído nessa etapa, lembrando que o experimento 3 não possui esse resultado devido à ausência da etapa de pré-tratamento no processo aplicado no mesmo.

Tabela 11 – Porcentagem de elementos presentes nos Óxidos do Pré-Tratamento do Experimento 4 determinados de maneira semi-quantitativa pela técnica de XRF

Elemento	Percentual (m/m %)	Massa (g)
Y	58,8 ± 0,6	0,104 ± 0,001
Ca	14,1 ± 0,1	0,025 ± 0,000
Eu	5,5 ± 0,0	0,010 ± 0,000
Mg	3,8 ± 0,0	0,007 ± 0,000
Sr	0,5 ± 0,0	0,001 ± 0,000
Ba	0,4 ± 0,0	0,001 ± 0,000
	Massa Total:	**0,1776 ± 0,040**

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Apesar da presença de Ítrio e Európio, é possível que o material recuperado nessa etapa não seja desejável, uma vez que existe uma concentração de Cálcio quando comparado com os Óxidos de outras lixiviações. Observando as Tabelas 12 e 13, com os dados obtidos dos XRF dos Óxidos de Lixiviação de ambos os experimentos, é possível ver significativas diferenças.

Tabela 12 – Porcentagem de elementos e óxidos presentes nos Óxidos da Lixiviação do Experimento 3 determinados de maneira semi-quantitativa pela técnica de XRF

Elemento	Percentual (m/m %)	Massa (g)
Y	60,2 ± 2,5	0,276 ± 0,011
Ca	11,9 ± 0,4	0,055 ± 0,002
Eu	4,3 ± 0,9	0,020 ± 0,004
Mg	1,9 ± 1,4	0,008 ± 0,006
Sr	0,3 ± 0,1	0,001 ± 0,000
Ba	traços*	-
Oxido	**Percentual (m/m %)**	**Massa (g)**
Y_2O_3	76,5 ± 3,2	0,351 ± 0,015
CaO	13,8 ± 0,5	0,063 ± 0,002
Eu_2O_3	6,0 ± 1,2	0,028 ± 0,006
MgO	3,1 ± 2,3	0,014 ± 0,011
SrO	0,4 ± 0,1	0,002 ± 0,000
BaO	0,2 ± 0,0	0,001 ± 0,000
	Massa Total:	**0,4587 ± 0,060**

*detectado, porém abaixo do limite de quantificação do método empregado

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 13 – Porcentagem de elementos e óxidos presentes nos Óxidos da Lixiviação do Experimento 4 determinados de maneira semi-quantitativa pela técnica de XRF

Elemento	Percentual (m/m %)	Massa (g)
Y	70,9 ± 1,1	0,155 ± 0,002
Eu	8,2 ± 1,2	0,018 ± 0,003
Ca	traços*	-
Ba	traços*	-
Sr	traços*	-
Oxido	**Percentual (m/m %)**	**Massa (g)**
Y_2O_3	90,0 ± 1,4	0,197 ± 0,003
Eu_2O_3	9,5 ± 1,3	0,021 ± 0,003
CaO	0,3 ± 0,0	0,001 ± 0,000
BaO	traços*	-
SrO	traços*	-
	Massa Total:	**0,2185 ± 0,089**

*detectado, porém abaixo do limite de quantificação do método empregado

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Com a massa total dos Óxidos da Lixiviação sendo 0,4587 g para o experimento 3 e 0,2185 g para o experimento 4, a grande diferença na massa obtida é imediatamente percebida, uma vez que a massa de Óxidos da Lixiviação obtido no experimento 4 foi de apenas 47,63% do total obtido no experimento 3. Com relação à eficiência geral do processo, considerando a massa conjunta de Ítrio e Európio na amostra inicial, sendo 0,660 g e 0,0450 g respectivamente, e o quanto dela que foi recuperada na forma de Óxido da Lixiviação, o processo executado no experimento 3, recuperando 0,276 g de Ítrio e 0,020 g de Európio descreve uma eficiência de 42%, enquanto que o processo do experimento 4, recuperando 0,155 g de Ítrio e 0,018 g de Európio resulta em uma eficiência de apenas 24,5%.

Com relação à pureza, a presença do pré-tratamento se mostrou um diferencial, uma vez que os dados na Tabela 12 mostram que o óxido no experimento 3 possui 13,8% de cálcio, a pureza do composto, considerando apenas as terras raras de interesse é de apenas 82,5%, enquanto que a pureza do Óxido resultante do processo com o Pré-Tratamento presente fica em 99,5%, como pode ser visto na Tabela 13.

Apesar do resultado negativo com relação à eficiência da recuperação no processo contendo o pré-tratamento, é válido levar em consideração a possibilidade de se otimizar os parâmetros da precipitação e fazer estimativas com relação à quantidade do material que foi de fato extraído das amostras, que é possível de ser feito através das análises dos resíduos.

Considerando o experimento 3, a amostra inicial, de massa 5,0039 g, possuía 0,760 g de Ca, 0,660 g de Y e 0,045 g de Eu, já no Resíduo Tratado, esses valores foram reduzidos à 0,079 g, 0,002 g e 0,009 g, respectivamente. Isso demonstra que o restante da massa, 0,681 g de Ca. 0,658 g de Y e 0,036 g de Eu, foram extraídos na etapa de Lixiviação. Dessa forma, a Lixiviação em 1 etapa tem o potencial de recuperar 98,4% da massa conjunta de Ítrio e Európio, no entanto, da mesma forma, tem um interferente em potencial para compor 49,5% do produto final, chegando em uma pureza teórica de 50,5%, considerando a massa do Ítrio e Európio. No entanto, vale lembrar que a precipitação dos oxalatos pode ser parametrizada para favorecer a precipitação dos oxalatos de terras raras ao invés do Oxalato de Cálcio, como é visto nos resultados a presença de 76,5% de Y e apenas 13,8% de Ca nos Óxidos da Lixiviação do experimento 3.

Aplicando o mesmo raciocínio para o processo do experimento 4, tendo como massa inicial 5,0021 g, a amostra inicial possuía 0,760 g de Ca, 0,660 g de Y e 0,045 g de Eu. No Resíduo Pré-Tratado, esses valores reduziram para 0,123 g de Ca, 0,558 g de Y e 0,056 g de Eu, ou seja, o resto dessa massa foi removida no Pré-Tratamento, e não pode ser considerado

no valor final de recuperação. Os valores do Resíduo Pré-Tratado então é considerado quando comparamos com o Resíduo Tratado, contendo apenas 0,079 g de Ca e 0,014 g de Eu, uma vez que o Ítrio não foi detectado no Resíduo Tratado do experimento 4. provavelmente por sua massa estar próxima do limite de detecção da técnica, assim pode se considerar que aproximadamente 0,044 g de Ca, 0,558 g de Y e 0,042 g de Eu foram extraídos, e tem o potencial de serem recuperados. Com isso, a Lixiviação em 2 etapas tem um potencial de recuperação de 85,1% da massa conjunta de Ítrio e Európio da Amostra Inicial, em compensação, existe apenas um potencial de interferente de 6,8%, ou seja a menor pureza possível para esse processo é de 93,2% de terras raras.

Dessa forma, a Lixiviação em 2 etapas, como foi descrita e aplicada nesse estudo, mesmo que tendo uma maior massa de oxalatos precipitada na etapa de precipitação.

Ajustes na etapa de precipitação dos oxalatos, para garantir uma recuperação maior dos elementos extraídos poderia tirar maior proveito deste processo em 2 etapas, garantindo uma grande quantidade de massa extraída juntamente com a alta pureza do produto final.

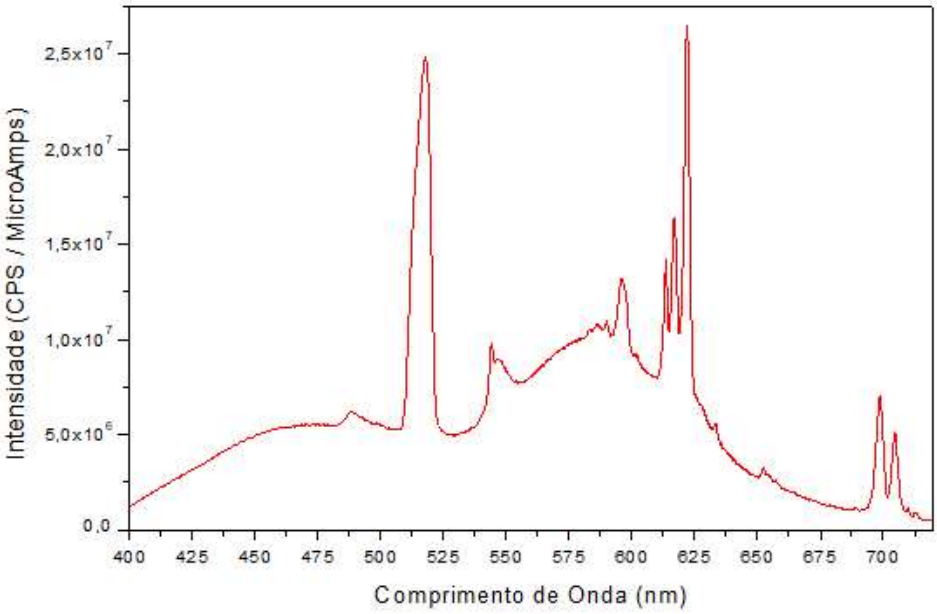
4.4. Caracterização da luminescência das amostras

Outra análise feita de cada etapa dos processos foi a espectroscopia de luminescência, cujos resultados são apresentados na forma de espectros de emissão de cada material sólido obtido. Lembrando que o comprimento de onda utilizado na fonte emissora foi de 254 nm, com o intuito de simular a emissão do vapor de mercúrio presente no interior das lâmpadas fluorescentes[46].

Tendo como base a análise do experimento 4 e os espectros de emissão da Amostra Inicial (Figura 8), Resíduo Pré-Tratado (Figura 9), Resíduo Tratado (Figura 10) e Óxidos da Lixiviação (Figura 11), é possível ver aos poucos a presença do pico de emissão característico do Európio sendo removido.

A Figura 8 mostra o espectro quase que completo de emissões na faixa visível do espectro, evidenciando a presença de diversos tipos de luminóforos diferentes, o que traz ao olho humano a sensação de uma luz branca, característica das lâmpadas fluorescentes[47].

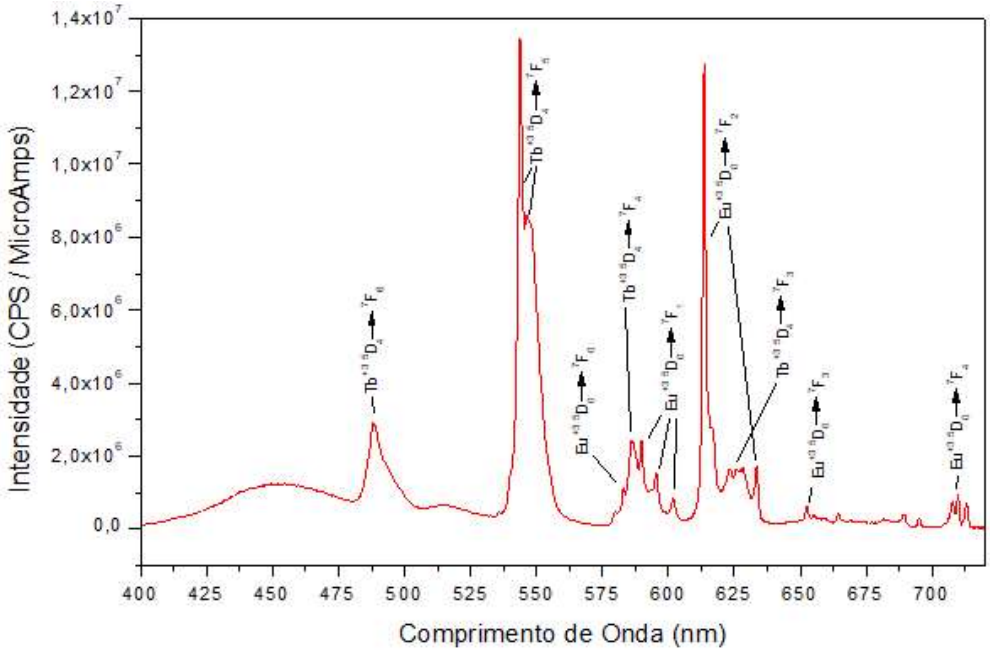
Figura 8 – Espectro de Emissão da Amostra Inicial, utilizada em todos os experimentos obtidos através da técnica de espectroscopia de luminescência, utilizando a excitação em 254 nm



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Após o processo de Pré-Tratamento, o Espectro de Emissão foi obtido a partir do Resíduo Pré-Tratado (Figura 9), e por possuir algumas bandas melhor definidas foi possível fazer a atribuição de transições de níveis de energia, atribuindo a qual elemento a mesma seria pertencente.

Figura 9 – Espectro de Emissão do Resíduo Pré-Tratado do experimento 4, obtidos através da técnica de espectroscopia de luminescência, utilizando a excitação em 254 nm



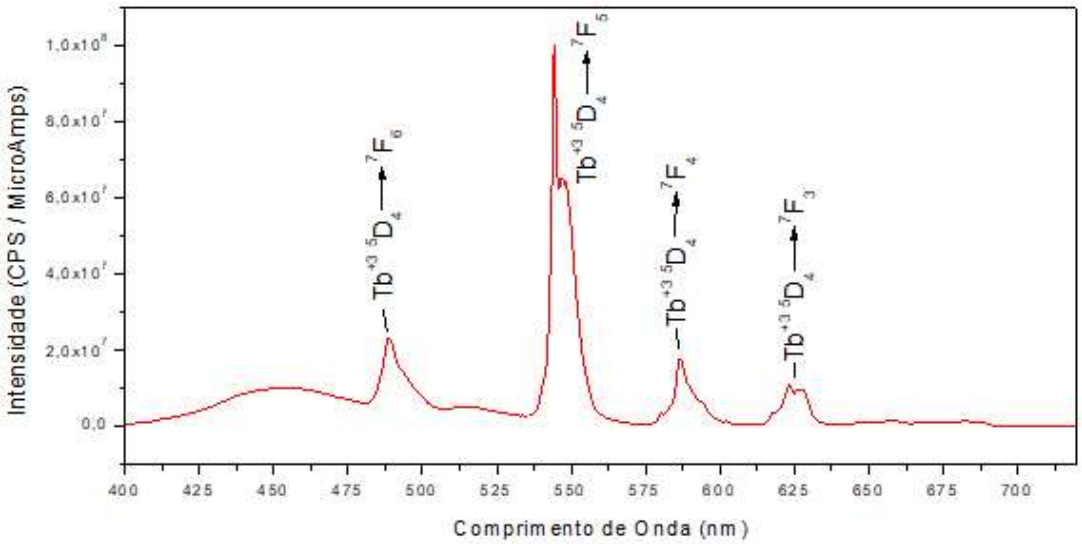
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Foi possível encontrar principalmente transições pertencentes ao Tb^{+3} e ao Eu^{+3}, sendo as do Térbio relacionadas às transições entre o estado excitado $^5D_4$ ao estado fundamental ^7F_J, onde J = 6 (488 nm), 5 (544 nm e 546 nm), 4 (586 nm) e 3 (623 nm) são representações de subníveis energéticos do Tb^{+3}[48].

Já as transições relacionadas ao Eu^{+3} são entre o estado excitado $^5D_0$ para o estado fundamental ^7F_J, onde J = 0 (583 nm), 1 (590 nm, 595 nm e 602 nm), 2 (613 nm e 633 nm), 3 (652 nm) e 4 (708 nm, 710 nm e 713 nm)[49].

Já para o Resíduo Tratado representado na Figura 10, foi possível encontrar apenas os picos relacionados às transições energéticas do Tb já mencionadas anteriormente.

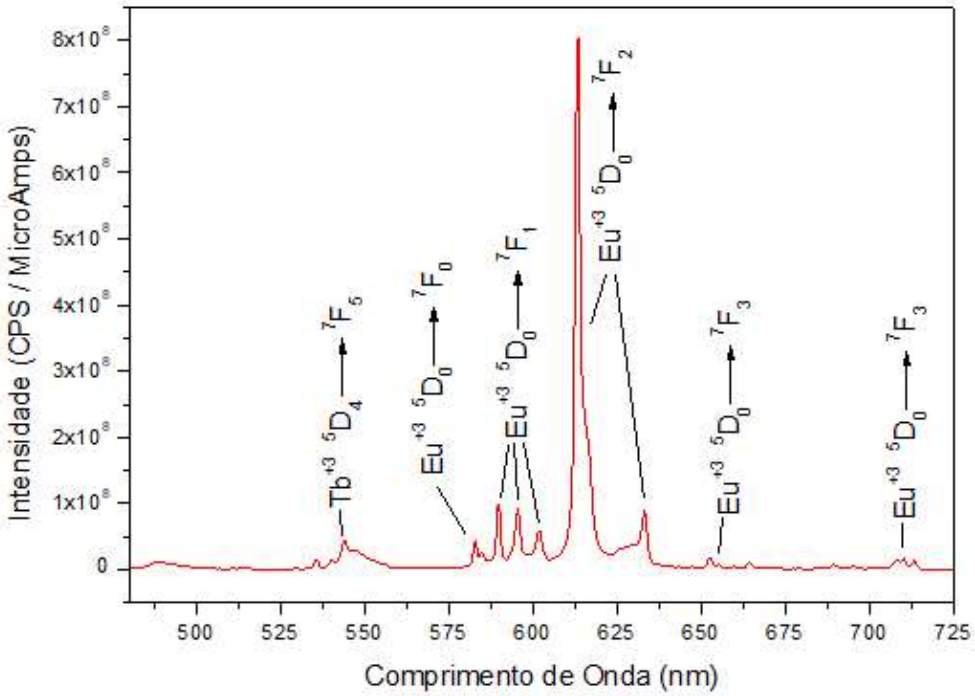
Figura 10 – Espectro de Emissão do Resíduo Tratado do experimento 4, obtidos através da técnica de espectroscopia de luminescência, utilizando a excitação em 254 nm



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A análise e atribuição de bandas dos Óxidos da Lixiviação, apresentadas na Figura 11, mostram a presença principal das bandas provenientes de transições energéticas entre os estados do Európio.

Figura 11 – Espectro de Emissão dos Óxidos da Lixiviação do experimento 4, com as bandas associadas a transições de estados eletrônicos, característicos do Eu^{+3}, obtidos através da técnica de espectroscopia de luminescência, com excitação em 254 nm



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

É possível notar um pequeno pico característico do Térbio nos Óxidos da Lixiviação, e apesar de não ter sido identificado na amostra nas análises de DRX ou XRF, não pode ser descartada a possibilidade de se haver algum traço de Térbio emitindo no Óxido da Lixiviação, uma vez que pode ser notada uma redução da massa inicial do Térbio no decorrer do processo.

Interessante notar que após a etapa de Pré-Tratamento, onde nominalmente o principal elemento que é removido é o Cálcio, também algumas bandas de emissão desaparecem (Figura 9), levando à conclusão de que existem algum composto luminóforo, dependente do Cálcio, que acabou por ser decomposto por conta do Pré-Tratamento, como por exemplo o halofosfato de Cálcio, que possui uma banda com seu máximo próximo de 600 nm[41, 50].

Analisando as figuras 10, 11 e 12 em sequência, representando os espectros de emissão do Resíduo Pré-Tratado, Resíduo Tratado e Óxidos da Lixiviação, respectivamente, é possível ver a movimentação do composto responsável pelo pico de emissão próximo a 610 nm, presente no Resíduo Pré-Tratado, porém ausente no espectro do Resíduo Tratado, surgindo novamente no espectro dos Óxidos da Lixiviação. Os principais elementos que estavam presentes no Resíduo Pré-Tratado e foram extraídos, não aparecendo no Resíduo Tratado, mas sim nos Óxidos da Lixiviação, são os elementos Ítrio e Európio. Com a

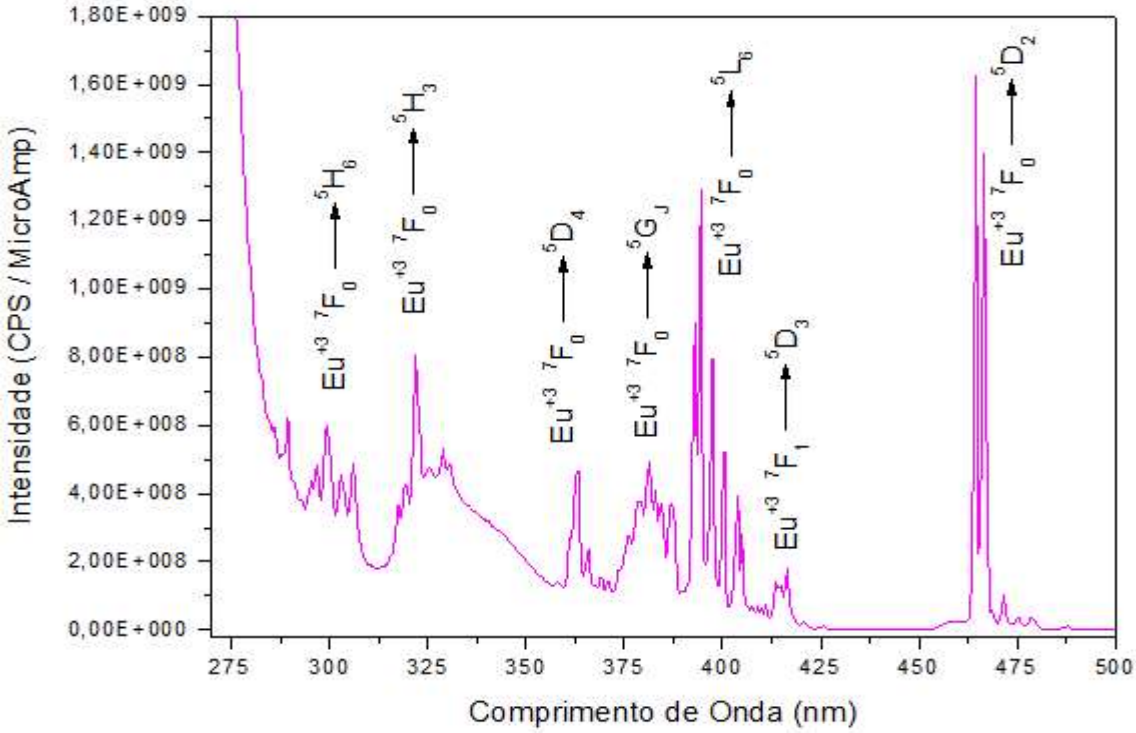
confirmação da literatura que sua emissão característica fica situada perto de 611 nm[51], pode-se concluir que o composto formado por esses elementos de fato foi extraído da Amostra Inicial.

Os picos que continuam emitindo no Resíduo Tratado pode ser relacionado aos elementos que não foram extraídos, como por exemplo o Térbio, o talvez um Óxido de Cério dopado com Magnésio, que já foram citados anteriormente como presentes em compostos responsáveis pela emissão de bandas no Verde e no Azul, respectivamente[43, 44], como aparecem as bandas no espectro de emissão do Resíduo Tratado.

Um ponto importante de se destacar é que o processo também serviu para separar o Európio dos outros Lantanídeos presentes na amostra inicial. Geralmente fazer essa separação é algo difícil devido à similaridade de reatividade dos íons lantanídeos, e este processo foi possível de fazer isso satisfatoriamente.

Outras análises foram realizadas com os Óxidos da Lixiviação para se obter mais detalhes sobre o produto final do processo, tal como o espectro de excitação do material. Essa análise é feita mantendo o receptor em um único comprimento de onda, enquanto a fonte de excitação percorre uma faixa de comprimentos de onda. O intuito dessa análise é determinar o comprimento de onda que exibe uma melhor excitação do material naquele comprimento de onda. Pensado a partir do pico característico do Eu^{+3} encontrado nos espectros de emissão do material, o comprimento de onda fixado para a recepção da emissão foi de 613 nm, enquanto que a fonte de excitação percorreu a faixa entre 270 nm e 500 nm, análise representada pela Figura 12.

Figura 12 – Espectro de Excitação dos Óxidos da Lixiviação do experimento 4, obtido através da técnica de espectroscopia de luminescência, mantendo o coletor de emissão em 613 nm.



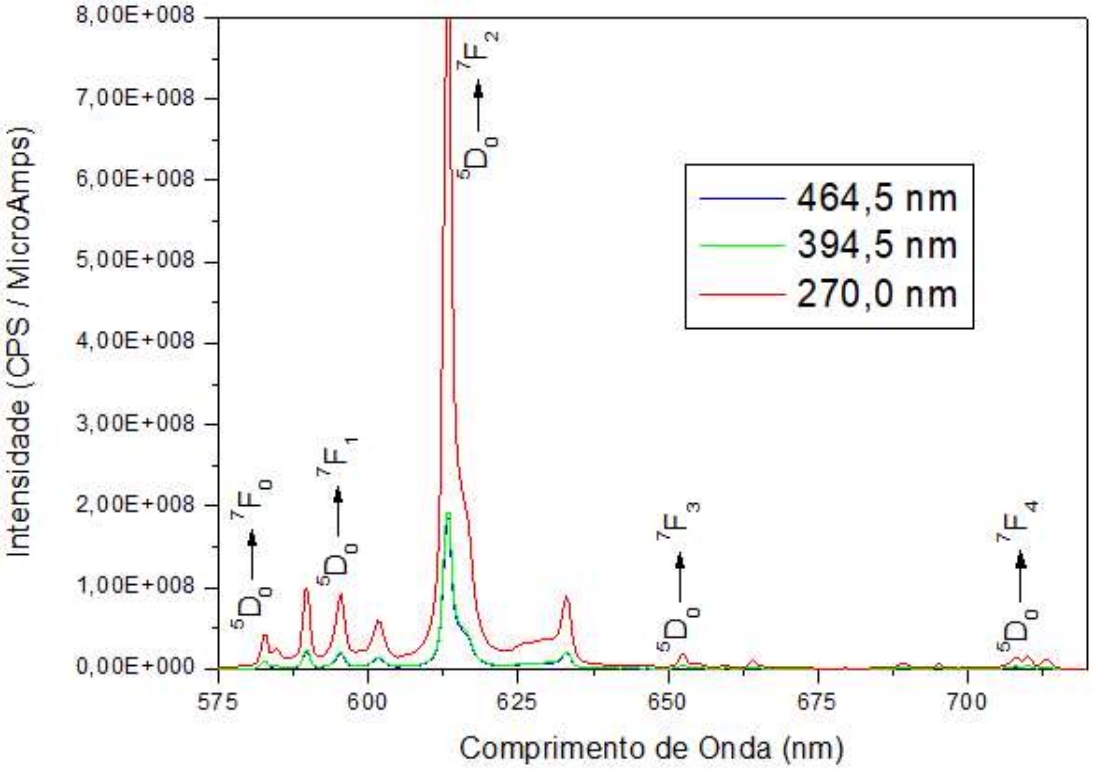
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Considerando apenas as transições responsáveis pelas emissões em 613 nm quando existe a excitação nos comprimentos de onda relacionados, é possível se atribuir essas excitações à transições de diferentes estados de energia do Eu^{+3}, como demonstra a Figura 12. Além disso, no início da análise, próximo de 270 nm, já havia uma intensa emissão, que pode ser atribuída ao mecanismo de transferência de carga de ligante-metal[49, 52].

À partir desses resultados, foram plotados outros 3 espectros de emissão, onde a fonte de excitação foi fixada nos comprimentos de onda onde foram encontrados picos mais intensos e característicos no espectro de excitação realizado. Dessa forma, a Figura 13 mostra o espectro de emissão em cada comprimento de onda diferente, sobreposto, atribuindo a linha vermelha à excitação em 270 nm, a verde em 394,5 nm e, por fim, a linha azul representa o espectro de emissão mantendo a excitação em 464,5 nm.

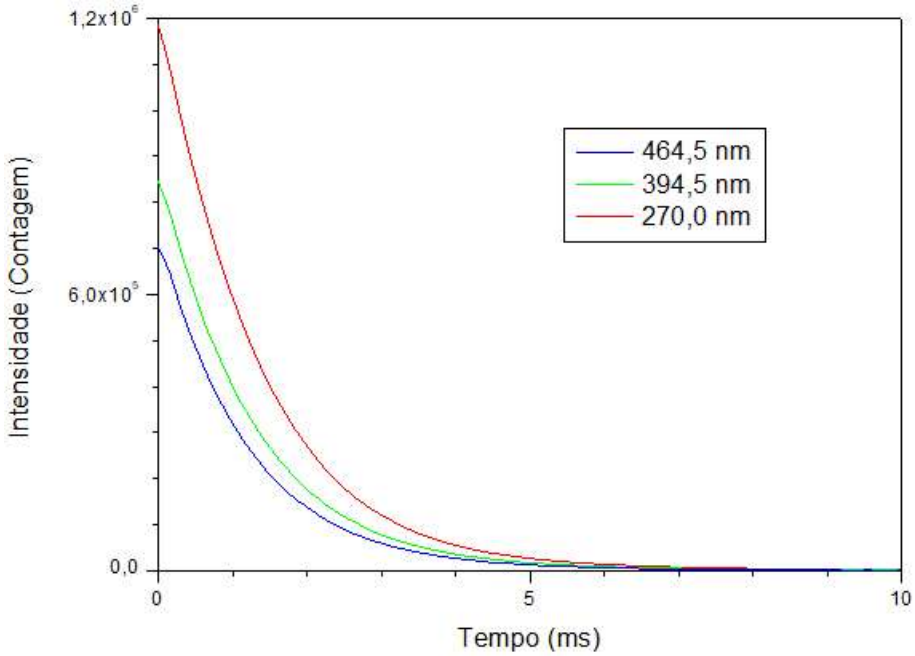
Além disso, foram obtidas curvas de decaimento com a emissão em cada um dos comprimentos de onda citados anteriormente, e similarmente aos espectros de emissão, foram plotadas sobrepostas em um único gráfico (Figura 14) a fim de comparar as diferentes intensidades de emissão e o tempo de decaimento. Posteriormente, a curva de decaimento mais intensa foi normalizada e sua área integralizada (Figura 15) a fim de se obter um tempo de vida médio das emissões.

Figura 13 – Espectroscopia de Fotoluminescência – Espectros de Emissão dos Óxidos da Lixiviação do Experimento 4 - Excitação em 270 nm, 394,5 nm e 464,5 nm, com as bandas atribuídas às suas respectivas transições eletrônicas, características do $Y_2O_3:Eu^{+3}$.



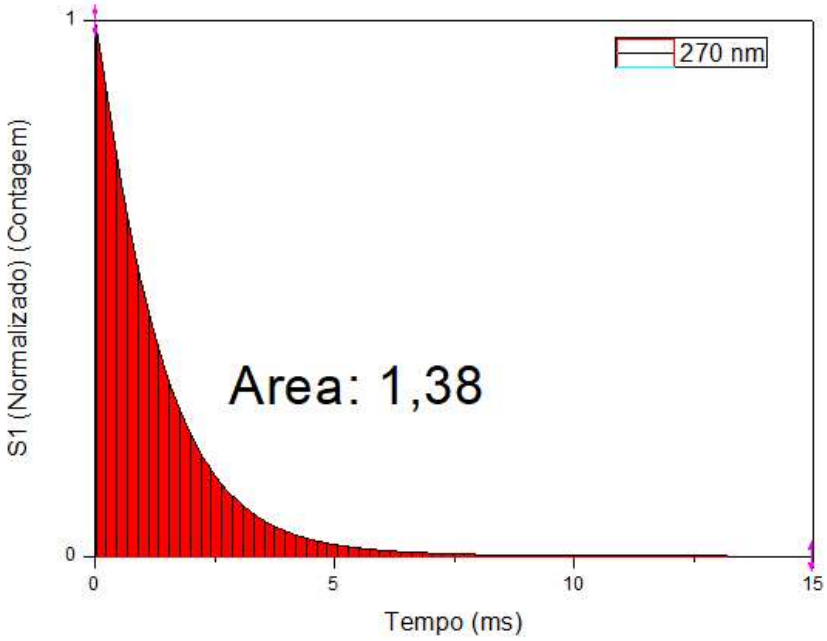
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura 14 – Espectroscopia de Fotoluminescência – Curvas de decaimento dos Óxidos da Lixiviação do Experimento 4 – Emissão em 613 nm e Excitação em 270 nm, 394,5 nm e 464,5 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura 15 – Espectroscopia de Fotoluminescência – Curva de decaimento Normalizada dos Óxidos da Lixiviação do Experimento 4 - Excitação em 270 nm, com integração da área do gráfico



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

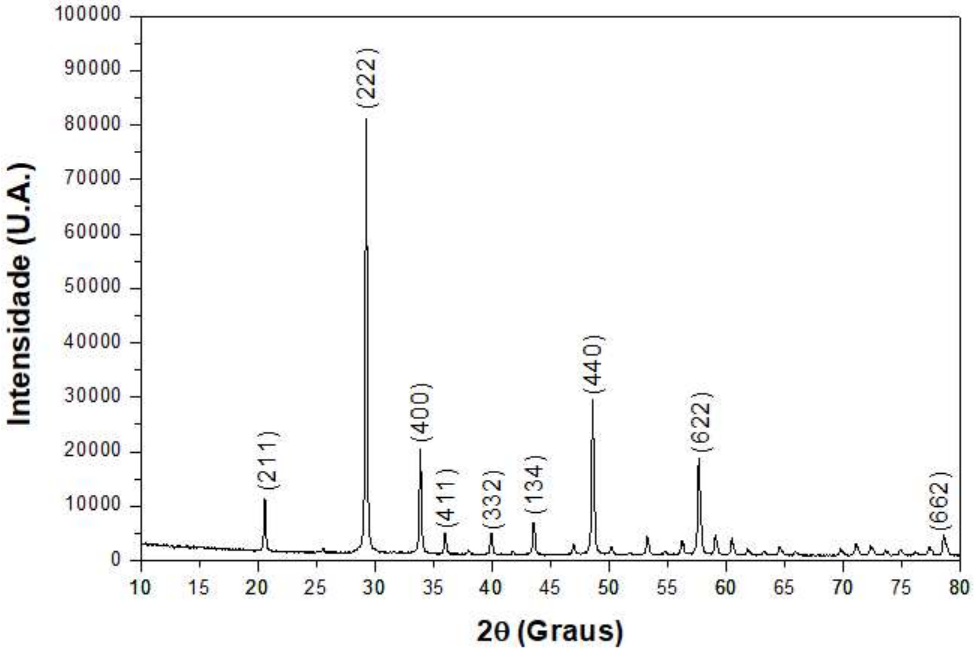
A partir da atribuição de transições eletrônicas às bandas mostradas na Figura 13, é possível perceber que todas elas envolvem as emissões das transições do Európio trivalente $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 0, 1, 2, 3, 4), sendo a emissão mais intensa e características resultado da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Essas bandas de emissão em comprimentos de ondas específicos ocorrem pelas transições entre estados eletrônicos quantizados específicos que sempre possuem a mesma energia, podendo variar dependendo da matriz onde o elemento está presente, porém para o óxido de Ítrio temos na literatura uma equivalência quase que exata dessa disposição de bandas de emissão[49, 53].

Através da curva de decaimento foi possível a obtenção de um tempo de vida médio da emissão ao se normalizar a curva e integrar sua área, o resultado foi um tempo de vida médio de 1,38 ms, como demonstrado na Figura 15. Comparando com outros estudos, o tempo de vida do Óxido de Itrio dopado com Európio fica próximo de 1,6 ms, tendendo a aumentar conforme o tamanho da partícula diminui para o campo dos nanocristais[55, 56].

Para caracterizar estruturalmente a amostra de Óxido de Terras-Raras isolado, realizou-se análise pela técnica de DRX, sendo o difratograma obtido apresentado na Figura 16. Os dados obtidos correspondem aos planos presentes numa estrutura cúbica de corpo centrado do Óxido de Ítrio, sendo caracterizados pelos picos de difração que aparecem em 2θ = 20,6°, 29,2°, 31,5°, 33,8°, 48,5°, 57,6° e 78,8°, como mostra o padrão JCPDS

#71-0099-cubic Y_2O_3. A alta intensidade e boa resolução dos picos demonstra uma boa cristalinidade das partículas presentes na amostra[57].

Figura 16 – difratograma obtidos à partir da análise dos Óxidos da Lixiviação do experimento 4 por Difração de Raios-X



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

CONCLUSÃO

Após análise dos dados obtidos em cada experimento, no que diz respeito aos parâmetros e etapas no processo de extração de terras raras a partir do resíduo de pó de lâmpadas fluorescentes descartadas, pode-se dizer que o processo da maneira que foi realizado neste estudo, pode ser aplicado para recuperar apenas o Ítrio e o Európio das amostras. Além disso, também foi possível notar que o processo foi capaz de separar com sucesso o Európio de uma matriz com outros lantanídeos presentes, como o Térbio e o Cério, algo que costuma ser difícil de realizar.

A quantidade de Ítrio e Európio que foi extraída com uma quantidade menor de solvente é significativa o suficiente para justificar o ajuste desse parâmetro. Infere-se que a etapa de precipitação de oxalatos precisa ser melhor otimizada, a fim de se precipitar mais dos elementos que foram extraídos da Amostra Inicial com sucesso. Alterações nos parâmetros como pH e temperatura da solução tem uma grande influência nas constantes de solubilidade dos compostos, sendo possível o estudo dos melhores parâmetros para a precipitação dos compostos de interesse.

A aplicação do pré-tratamento se provou essencial para a obtenção de um produto final com alto grau de pureza, apesar de mesmo em situações ideais a eficiência ser um pouco reduzida, o alto grau de pureza permite uma reaplicação imediata do produto final, justificando a escolha do processo de lixiviação em duas etapas.

PERSPECTIVAS

Existem algumas possibilidades de se aprofundar o estudo, buscando um aumento de eficiência no processo de extração de terras raras a partir do pó de lâmpadas fluorescentes.

- Melhoria da etapa de precipitação de oxalatos - neste estudo foi possível perceber que esta é a etapa em que grande parte do material de interesse está se perdendo. Estudos futuros de condições melhores de precipitação dos oxalatos das terras raras, evitando a precipitação de oxalato dos interferentes, pode resultar em uma maior eficiência na recuperação do material de interesse.
- Exploração de outros solventes para a lixiviação - existem outros solventes que podem ser aplicados para se extrair as terras raras da matriz complexa que é o pó de lâmpadas fluorescentes descartadas. Talvez até algum solvente que já sirva de separador entre as terras raras e os interferentes, como por exemplo o Ácido Sulfúrico, que geraria Sulfatos de Cálcio e de terras raras, porém os Sulfatos de terras raras tendem a ser mais solúveis do que o Sulfato de Cálcio[58], dessa forma as terras raras seriam solubilizadas e quando fosse feita a filtração, as mesmas se manteriam no sobrenadante, enquanto que o Sulfato de Cálcio ficaria no precipitado. Estudos mais precisos das condições específicas para proporcionar essa diferença na solubilidade são necessários.

REFERÊNCIAS

1. DAMHUS, Ture; HARTSHORN, R. M.; HUTTON, A. T. Nomenclature of Inorganic Chemistry – IUPAC Recommendations 2005. **Chemistry International** -- Newsmagazine for IUPAC, v. 27, n. 6, jan. 2005.

2. SASTRI, V. R. et al. **Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes.** [s.l.] Elsevier, 2003.

3. SOUSA FILHO, P.; GALAÇO, A.; SERRA, O. terras raras: tabela periódica, descobrimento, exploração no brasil e aplicações. **Química Nova**, v. 42, p. 1208-1224, 2020.

4. SOUSA FILHO, P. C. DE; SERRA, O. A. Rare Earths in Brazil: historical aspects, production, and perspectives. **Química Nova,** v. 37, n. 4, 2014.

5. RAINER PÖTTGEN; JÜSTEL, T.; STRASSERT, C. A. **Rare Earth Chemistry**. [s.l.] Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2020.

6. COTTON, S. **Lanthanides And Actinides**. 1991 [s.l: s.n.].

7. DE SOUZA, S. P.; A. C.; NASCIMENTO, M.; GIESE, E. C. Desafios para a extração sustentável de minérios portadores de terras raras. **HOLOS**, v. 1, p. 1–23, 3 dez. 2019.

8. LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. New York, Ny: Springer Us, 2006.

9. SHARNOFF, M. Photophysics of aromatic molecules. **Journal of Luminescence**, v. 4, n. 1, p. 69–71, jul. 1971.

10. KENYON, A. Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics. **Progress in Quantum Electronics**, v. 26, n. 4-5, p. 225–284, 2002.

11. TUNSU, C.; RETEGAN, T.; EKBERG, C. **Sustainable processes development for recycling of fluorescent phosphorous powders – rare earths and mercury separation: A literature report**. Chalmers University of Technology. 1 jan. 2012.

12. RONDA, C. R.; JÜSTEL, T.; NIKOL, H. Rare earth phosphors: fundamentals and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 275-277, p. 669–676, jul. 1998.

13. BACILA, D. M.; FISCHER, K.; KOLICHESKI, M. B. Estudo sobre reciclagem de lâmpadas fluorescentes. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 19, n. spe, p. 21–30, 2014.

14. **Portaria Interministerial MME/MCT/MDIC** no 1.007, de 31.12.2010. n.d.

15. SORDILI, H. **Comparativo entre incandescentes, fluorescentes e LED - As novas tecnologias na produção de lâmpadas**. Disponível em: <https://www.abilumi.org.br/novas-tecnologias-na-producao-do-led-mais-qualidade-e-menos-custos>. Acesso em: 1 ago. 2023.

16. DURÃO JÚNIOR, W. A.; WINDMÖLLER, C. C. A Questão do Mercúrio em Lâmpadas Fluorescentes. **Química Nova Na Escola**, v. 28, p. 15-19, 2008.

17. CHOWDHURY, S. et al. Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries. **Science of The Total Environment**, v. 569-570, p. 476–488, nov. 2016.

18. JÄRUP, L. Hazards of heavy metal contamination. **British Medical Bulletin**, v. 68, n. 1, p. 167–182, 1 dez. 2003.

19. BRASIL. LEI Nº 12.305, DE 2 DE AGOSTO DE 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, 2010.

20. **Ministério do Meio Ambiente**. Disponível em: <https://www.mma.gov.br/informma/item/12474-noticia-acom-2014-11-639>. Acesso em: 1 ago. 2023.

21. MOURAO, R. F.; SEO, E. S. M. Logística reversa de lâmpada fluorescentes. **InterfacEHS - Revista de Saúde Meio Ambiente e Sustentabilidade**, v. 7, n. 3, p. 94-112, jul. 2012.

22. **Tramppo sustentabilidade – Tramppo Desenvolvimento Sustentável de Lâmpadas**. Disponível em: <http://www.tramppo.com.br>. Acesso em: 1 ago. 2023.

23. **BulBox - Metalúrgica e Serviços Ambientais**. Disponível em: <https://bulbox.com.br>. Acesso em: 1 ago. 2023.

24. **Reciclus | Logística Reversa de Lâmpadas no Brasil**. Disponível em: <https://reciclus.org.br>. Acesso em: 1 ago. 2023.

25. TAN, Q.; LI, J.; ZENG, X. Rare Earth Elements Recovery from Waste Fluorescent Lamps: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 7, p. 749–776, 31 dez. 2014.

26. JOWITT, S. M. et al. Recycling of the rare earth elements. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry,** v. 13, p. 1–7, out. 2018.

27. QIU, Y.; SUH, S. Economic feasibility of recycling rare earth oxides from end-of-life lighting technologies. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 150, nov.2019.

28. SOUSA FILHO, P.; GALAÇO, A.; SERRA, O. terras raras: tabela periódica, descobrimento, exploração no brasil e aplicações. **Química Nova**, v. 42, p. 1208-1224, 2020.

29. GSCHNEIDNER, K. A.; J. CAPELLEN. **Two hundred years of rare earths, 1787-1987**. Iowa State Univ. of Science and Technology, Ames (USA), 1987.

30. Xavier, L. H., & Lins, F. A. F. Mineração Urbana de resíduos eletroeletrônicos: uma nova fronteira a explorar no Brasil. **Brasil Mineral**, v. 379, n. 1, p. 22-26, 2018.

31. GIESE, E. C.; LINS, F. A. F.; XAVIER, L. H. Desafios da reciclagem de lixo eletrônico e as cooperativas de mineração urbana / Challenges of e-waste recycling and urban mining cooperatives. **Brazilian Journal of Business**, v. 3, n. 5, p. 3647–3660, 18 out. 2021.

32. DA SILVA, J. T. et al. A importância no Brasil da mineração urbana de terras raras nos resíduos eletroeletrônicos: cenário atual, políticas, extração e perspectivas. **Revista Mundi Engenharia, Tecnologia e Gestão (ISSN: 2525-4782)**, v. 2, n. 2, 29 nov. 2017.

33. PANDA, R. et al. Leaching of rare earth metals (REMs) from Korean monazite concentrate. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 2035–2042, jul. 2014.

34. WOBRAUSCHEK, P. Total reflection x-ray fluorescence analysis—a review. **X-Ray Spectrometry: An International Journal**, v. 36, n. 5, p. 289–300, 2007.

35. ARMANDO, O. **Métodos de análise de materiais híbridos: um estudo comparativo entre fluorescência de raios-x com detecção dispersiva em energia usando fonte tradicional e luz síncroton**. 2016. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

36. WELKER, T. Recent developments on phosphors for fluorescent lamps and cathode-ray tubes. **Journal of Luminescence**, v. 48-49, p. 49–56, jan. 1991.

37. EYRING, L.; GSCHNEIDNER, Karl A.; LANDER, G. H. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.** Capítulo 35. Elsevier, 2002.

38. J MICHAEL HOLLAS. **Modern spectroscopy**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2013.

39. POPE, C. G. X-Ray Diffraction and the Bragg Equation. **Journal of Chemical Education**, v. 74, n. 1, p. 129, jan. 1997.

40. ANDRÉ GUINIER. **X-ray diffraction : in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies.** New York: Courier Corporation, 1994.

41. BUTLER, K. H.; JEROME, C. W. Calcium Halophosphate Phosphors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 97, n. 9, p. 265, 1950.

42. RAPOSO, C. **Contaminação ambiental provocada pelo descarte não-controlado de lâmpadas de mercúrio no Brasil**. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/CDTN, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2001.

43. CASALI, G. P. et al. Síntese e propriedades fotoluminescentes do óxido de cério dopado com magnésio. **Cerâmica**, v. 60, n. 355, p. 371–378, set. 2014.

44. DU, C. et al. Low temperature nanocasting synthesis of lanthanide ions (Ln = Tb, Eu, Dy) doped $CaWO_4$ mesoporous structure with efficiently luminescent properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 394, p. 94–99, mar. 2013.

45. TATIANA MARTELLI MAZZO et al. $CaTiO_3$:Eu^{3+} obtained by microwave assisted hydrothermal method: A photoluminescent approach. **Optical Materials**, v. 32, n. 9, p. 990–997, 1 jul. 2010.

46. MICARONI, R. C. DA C. M.; BUENO, M. I. M. S.; JARDIM, W. DE F. Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 487–495, ago. 2000.

47. SRIVASTAVA, A. M.; SOMMERER, T. J. Fluorescent Lamp Phosphors. **The Electrochemical Society Interface**, v. 7, n. 2, p. 28–31, 1 jun. 1998.

48. ŻUR, L. et al. Absorption and luminescence properties of terbium ions in heavy metal glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 578, p. 512–516, nov. 2013.

49. VIEIRA, S. A. et al. Upconversion luminescence in europium doped Y_2O_3 powder excited by absorption of three, four, and five infrared photons. **Optical Materials Express**, v. 9, n. 10, p. 3952, 4 set. 2019.

50. STUDER, F. J.; ROSENBAUM, A. The Phosphorescence Decay of Halophosphates and Other Doubly Activated Phosphors. **Journal of the Optical Society of America,** v. 39, n. 8, p. 685–685, 1 ago. 1949.

51. CHANG, N. C. Fluorescence and Stimulated Emission from Trivalent Europium in Yttrium Oxide. **Journal of Applied Physics**, v. 34, n. 12, p. 3500–3504, dez. 1963.

52. JADHAV, A. P. et al. Red emitting Y_2O_3:Eu^{3+} nanophosphors with >80% down conversion efficiency. **Journal of Materials Chemistry C,** v. 2, n. 3, p. 496–500, 1 jan. 2014.

53. CHANG, N. C.; GRUBER, J. B. Spectra and Energy Levels of Eu^{3+} in Y_2O_3. **Journal of Chemical Physics,** v. 41, n. 10, p. 3227-3234, 1964.

54. KRAUSER, Maike de Oliveira. **Efeito da microestrutura na cintilação de nanopartículas de Y_2O_3 : Eu^{3+}**. 2011. 90 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química de Araraquara, 2011. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/97927>.

55. WILLIAMS, D. K.; YUAN, H.; TISSUE, BRIAN M. Size dependence of the luminescence spectra and dynamics of Eu^{3+}:Y_2O_3 nanocrystals. **Journal of Luminescence**, v. 83-84, p. 297–300, nov. 1999.

56. WILLIAMS, D. K. et al. ChemInform Abstract: Preparation and Fluorescence Spectroscopy of Bulk Monoclinic Eu^{3+}:Y_2O_3 and Comparison to Eu3+:Y2O3 Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 6, p. 916-920, 1998.

57. JADHAV, A. P. et al. Effect of Different Surfactants on the Size Control and Optical Properties of Y2O3:Eu3+ Nanoparticles Prepared by Coprecipitation Method. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 31, p. 13600–13604, 1 jul. 2009.

58. ROJAS, R. M.; TORRALVO, M. J.; OTERO-DIAZ, L. C. Thermal behaviour and microstructural characterization of lanthanide sulphides. **Journal of Thermal Analysis**, v. 38, n. 4, p. 961–971, abr. 1992.

59. CLEMENTI, E.; RAIMONDI, D. L. Atomic Screening Constants from SCF Functions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 38, n. 11, p. 2686–2689, jun. 1963.

60. SLATER, J. C. Atomic Radii in Crystals. **Journal of Chemical Physics**, v. 41, n. 10, p. 3199–3204, 1 nov. 1964.

61. SÃO PAULO. ARIANE T. MITSUHARA. **Recuperação de lantanídeos e outros metais de lixo eletrônico (RECOLA)**. Araraquara: Fapesp, 2019.

62. WU, Y. 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, 1 jul. 2014.