

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**CURSO DE QUÍMICA COM ATRIBUIÇÕES TECNOLÓGICAS**  
**PROJETO DE CURSO (IQWX01)**

**PROCESSAMENTO DE PIGMENTOS MULTIMETÁLICOS DE TUBOS DE  
RAIOS CATÓDICOS.**

Aluno: Andrey Linhares Bezerra de Oliveira

Orientador: Júlio Carlos Afonso

Julho de 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

INSTITUTO DE QUÍMICA

CURSO DE QUÍMICA COM ATRIBUIÇÕES TECNOLÓGICAS

**PROCESSAMENTO DE PIGMENTOS MULTIMETÁLICOS DE TUBOS DE  
RAIOS CATÓDICOS.**

Andrey Linhares Bezerra de Oliveira

Projeto de curso apresentado como exigência para a conclusão do curso de Química com Atribuições Tecnológicas do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

INSTITUTO DE QUÍMICA

CURSO DE QUÍMICA COM ATRIBUIÇÕES TECNOLÓGICAS

FOLHA DE APROVAÇÃO

**Curso:** Química com Atribuições Tecnológicas

**Aluno:** Andrey Linhares Bezerra de Oliveira

**Orientador:** Professor Júlio Carlos Afonso, DQA/IQ/UFRJ

**Título do Projeto de Curso: PROCESSAMENTO DE PIGMENTOS  
MULTIMETÁLICOS DE TUBOS DE RAIOS CATÓDICOS.**

BANCA EXAMINADORA

---

**Marta Eloísa Medeiros, DQI/IQ/UFRJ**

---

**Arnaldo Alcover Neto, COAM/CETEM/MCTI**

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço a Deus por mais esta conquista.

Aos meus pais Velma e Biafra e ao meu irmão Igor, pelo apoio e amor incondicional.

À minha namorada Ligia, por estar sempre ao meu lado nos momentos mais difíceis.

Ao meu orientador Júlio Afonso, por todo suporte e apoio na confecção deste trabalho e também por todo convívio nestes anos da minha graduação.

Aos meus chefes Arnaldo e Gaspar por possibilitarem a realização deste trabalho no Centro de Tecnologia Mineral.

Ao pesquisador Reiner Neumann, também do Centro de Tecnologia Mineral, pelas análises de MEV e DRX.

Ao Marcos Batista, pelas análises no ICP-OES e ao Lucas Maia, pelos incontáveis dias que ficou à minha disposição também para realizar análises no ICP.

A todos aqueles que indiretamente me ajudaram na realização deste trabalho.

## **RESUMO**

### **PROJETO DE CURSO**

**TÍTULO: PROCESSAMENTO DE PIGMENTOS MULTIMETÁLICOS DE TUBOS DE RAIOS CATÓDICOS.**

**ALUNO: Andrey Linhares Bezerra de Oliveira**

**ORIENTADOR: Júlio Carlos Afonso, DQA – Instituto de Química - UFRJ**

A crescente substituição dos televisores e monitores de tubos de raios catódicos (CRT) pelas novas tecnologias LCD e LED, bem como a substituição das lâmpadas fluorescentes pelas de LED representam um potencial risco ao ambiente no que tange a geração de resíduos sólidos. Em comum nesses dois dispositivos, está a presença do chamado pó de fósforo, um pigmento multimetálico responsável pela geração de imagem nos equipamentos CRT e pela emissão de luz nas lâmpadas fluorescentes. O grande problema na substituição das tecnologias supracitadas está na presença de elementos tóxicos neste material, como bário, cádmio e chumbo, que apresentam não só riscos à saúde humana, mas para o ambiente como um todo. Por outro lado, a existência de elementos com alto valor agregado, tais como európio e ítrio, consiste em mais uma justificativa para o desenvolvimento de processos que visem à reciclagem desse resíduo. Este trabalho teve como objetivo a caracterização de uma amostra de pó de fósforo de televisores CRT e o desenvolvimento de rotas de separação físicas e hidrometalúrgicas para recuperação de ítrio e európio e, eventualmente, outros elementos. Inicialmente a amostra foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios-X (DRX) e espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Foram realizados procedimentos de separação por diferença de densidade em 1,1,2,2-tetrabromoetano e lixiviação em meio de ácido sulfúrico. Ao lixiviado, tentou-se a cristalização de sulfatos de ítrio e európio por evaporação controlada e, ainda, extração com o extratante organofosforado PC88A em n-heptano. O resultado das caracterizações em fase sólida revelou a presença de pelo menos 5 fases cristalinas na amostra e 17 elementos com teores acima de 0,1 % (m/m). A caracterização por ICP-OES revelou que os elementos majoritários na amostra são zinco (27,54 %) e ítrio (17,97 %). O ensaio de separação por densidade foi insatisfatório, pois não mostrou seletividade para quaisquer dos componentes. A lixiviação, porém, apresentou boas recuperações para ítrio, európio e zinco. O ensaio de cristalização apresentou resultados inesperados, pois ocorreu cristalização de sulfato de zinco com alta pureza ao invés dos sulfatos de ítrio e európio. Em um segundo experimento de cristalização, realizado em condições mais drásticas, observou-se a cocristalização dos sulfatos de ítrio, európio e zinco. A extração com o extratante organofosforado apresentou alto rendimento para ítrio e európio, apesar de ter extraído também a maior parte do zinco.

## SUMÁRIO

<b>1- Introdução</b>	10
<b>2- Objetivos</b>	18
<b>3- Materiais e Métodos</b>	18
3.1. Amostras	18
3.2. Caracterização química em fase sólida da amostra de pó de fósforo	19
3.2.1. Microscopia eletrônica de varredura	19
3.2.2. Difratomia de raios X	19
3.3. Separação dos componentes por diferença de densidade	19
3.4. Abertura das amostras para análise por ICP-OES	20
3.5. Caracterização química em fase líquida por ICP-OES	21
3.6. Ensaio de lixiviação do pó de fósforo	21
3.7. Ensaio de cristalização de sulfatos de ítrio e európio	22
3.8. Extração dos elementos de terras raras	23
<b>4- Resultados e Discussão</b>	23
4.1. Microscopia eletrônica de varredura	23
4.2. Difratomia de raios X	27
4.3. Separação dos componentes por diferença de densidade	28
4.4. Abertura das amostras para análise por ICP-OES	29
4.5. Caracterização química em fase líquida por ICP-OES	30
4.6. Ensaio de lixiviação do pó de fósforo	31
4.7. Ensaio de cristalização de sulfatos de ítrio e európio	32
4.8. Extração dos elementos de terras raras	36
<b>5- Conclusões</b>	37
<b>6- Anexos</b>	39
6.1. Microscopia eletrônica de varredura	39
6.2. Difratomia de raios X	41
6.3. Caracterização química em fase líquida por ICP-OES	43
<b>7- Referências Bibliográficas</b>	46

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Principais mecanismos de absorção e emissão de energia	11
<b>Figura 2.</b> Funcionamento de um televisor CRT e seus principais constituintes	12
<b>Figura 3.</b> Espectro de emissão de um pó de fósforo	13
<b>Figura 4.</b> Estruturas dos extratantes utilizados e do líquido iônico [C <sub>4</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	16
<b>Figura 5.</b> Amostra de pó de fósforo utilizada para estudo.	18
<b>Figura 6.</b> Curva de solubilidade do Y <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .8H <sub>2</sub> O e ZnSO <sub>4</sub> em água.	22
<b>Figura 7.</b> Imagens obtidas por MEV das partículas 1 e 2.	24
<b>Figura 8.</b> Imagens obtidas por MEV das partículas 3 e 4.	24
<b>Figura 9.</b> Imagens obtidas por MEV das partículas 5 e 6.	24
<b>Figura 10.</b> Imagens obtidas por MEV das partículas 7 e 8.	25
<b>Figura 11.</b> Imagens obtidas por MEV das partículas 9, 10 e 11.	25
<b>Figura 12.</b> Difratoograma da amostra de pó de fósforo.	27
<b>Figura 13.</b> Processo de separação por flutuação em 1,1,2,2-tetrabromoetano	28
<b>Figura 14.</b> Abertura da amostra de pó de fósforo e da fração decantada em chapa.	29
<b>Figura 15.</b> Tubo de ensaio contendo o sólido cristalizado e sobrenadante.	33
<b>Figura 16.</b> Processo de geração de raios X por ionização.	40
<b>Figura 17.</b> Interação da radiação com um cristal.	42
<b>Figura 18.</b> Funcionamento da tocha do ICP-OES	44

## ÍNDICE DE TABELAS

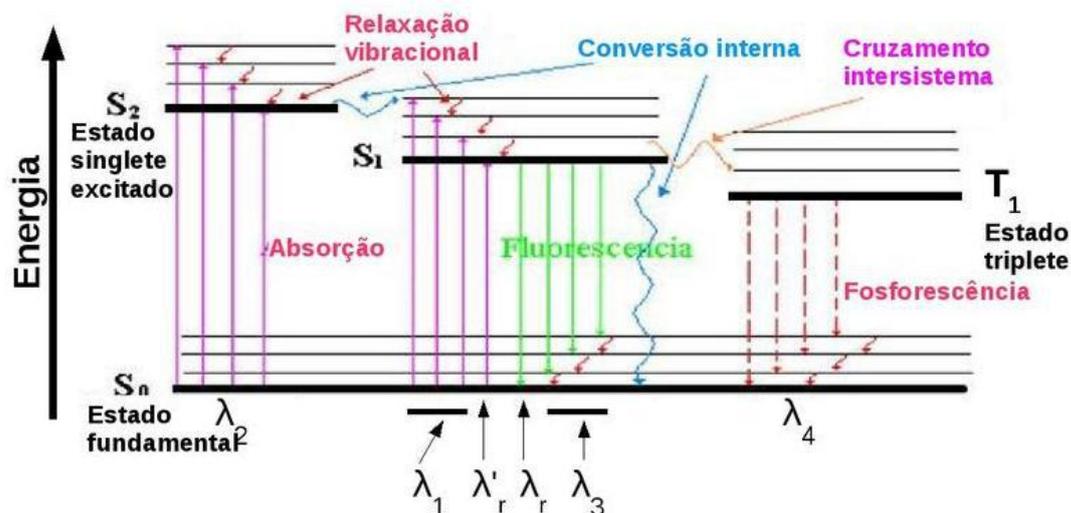
<b>Tabela 1.</b> Composição do pó de fósforo de uma lâmpada fluorescente	14
<b>Tabela 2.</b> Programa de aquecimento para digestão das amostras por micro-ondas.	20
<b>Tabela 3.</b> Programa de aquecimento para complexação do HF residual	21
<b>Tabela 4.</b> Resultados da análise quantitativa das partículas por MEV (em % m/m).	26
<b>Tabela 5.</b> . Resultados das análises por ICP-OES das frações decantada, flutuada e pó de fósforo	30
<b>Tabela 6.</b> Resultados das análises por ICP-OES dos ensaios de lixiviação para a amostra de pó de fósforo para os elementos Y, Zn e Eu	32
<b>Tabela 7.</b> Resultado da análise do sólido cristalizado (solução 1) no primeiro experimento de cristalização por ICP-OES	34
<b>Tabela 8.</b> Resultado da análise do líquido sobrenadante do primeiro experimento de cristalização (solução 2) por ICP-OES	34
<b>Tabela 9.</b> Resultados da análise do sólido cristalizado no segundo experimento de cristalização (solução 3) por ICP-OES	35
<b>Tabela 10.</b> Resultados da análise do sobrenadante do segundo experimento de cristalização diluído 10x (solução 4) por ICP-OES	35
<b>Tabela 11.</b> Análise do refinado do procedimento de extração por ICP-OES	36

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- AAS. Do inglês, Espectroscopia de Absorção Atômica (Atomic Absorption Spectroscopy)
- BSE. Do inglês, Elétrons Retroespalhados (Back Scattering Electrons)
- [C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]. 1-butil 3-metilimidazólio-bis(trifluorometilsulfonil)imida
- CETEM. Centro de Tecnologia Mineral
- COAM. Coordenação de Análises Mineraias do CETEM
- CRT. Do inglês, Tubo de Raios Catódicos (Cathode Ray Tube)
- D2EHPA. Ácido bis-2-etil-hexil-fosfórico
- DODGAA. Ácido âmico N,N-dioctildiglicol
- DRX. Difractometria de Raios X
- EDS. Do inglês, Espectroscopia por Dispersão de Energia (Energy Dispersion Spectroscopy)
- ETR. Elementos de Terras Raras
- ICP-OES. Do inglês, Espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy)
- LCD. Do inglês, Tela de Cristal Líquido (Liquid Crystal Display)
- LED. Do inglês, Diodo Emissor de Luz (Light Emitting Diode)
- MEV. Microscopia Eletrônica de Varredura
- PC88A. Mono-2-etilhexil éster do ácido 2-etilhexil fosfônico
- RGB. Do inglês, Vermelho, Verde, Azul (Red, Green, Blue)
- SE. Do inglês, Elétrons Secundários (Secondary Electrons)
- TBP. Fosfato de tributila
- WDS. Do inglês, Espectroscopia por Dispersão de Comprimento de Onda (Wavelength Dispersive Spectroscopy)

## 1- INTRODUÇÃO

O “pó de fósforo” ou simplesmente “fósforo” (do grego, phosphor, portador de luz) consiste em um pigmento multimetálico capaz de emitir luz ao ser submetido a uma fonte de energia não térmica. Este processo de emissão, conhecido como luminescência, está relacionado a transições eletrônicas do estado fundamental atômico ou molecular para estados excitados através da absorção de energia “fria” (luz, feixe de elétrons) e posterior emissão de um espectro eletromagnético quando ocorre o retorno dos elétrons ao estado fundamental ou de menor energia. Este fenômeno de regressão pode ser de dois tipos: fluorescência ou fosforescência<sup>1</sup>. Ambos são mecanismos de luminescência e são caracterizados pela emissão de luz. O primeiro processo ocorre em intervalos de tempo muito curtos, aproximadamente de  $10^{-5}$  a  $10^{-8}$  segundos e, portanto, só pode ser observado pelo olho humano enquanto a fonte de energia está ativa. Esta emissão instantânea é resultante de uma transição eletrônica com alta probabilidade, visto que ocorre entre dois estados singletes (S) sem alteração de spin eletrônico. Já o segundo fenômeno, consiste em uma transição eletrônica cuja probabilidade é relativamente menor em comparação com a anterior, pois ocorre de um estado singlete (S) para um estado triplete (T) ou vice versa, com mudança de spin eletrônico. Portanto, como a probabilidade da transição é pequena, a fosforescência ocorre em intervalos de tempo que variam de  $10^{-4}$  a vários segundos e pode ser percebida muitas vezes mesmo quando a fonte de energia foi interrompida. Outros mecanismos de perda de energia não radiativos também são possíveis: relaxação vibracional, conversão interna e cruzamento intersistema. O diagrama da Figura 1 descreve as principais formas de excitação e relaxamento de um sistema.

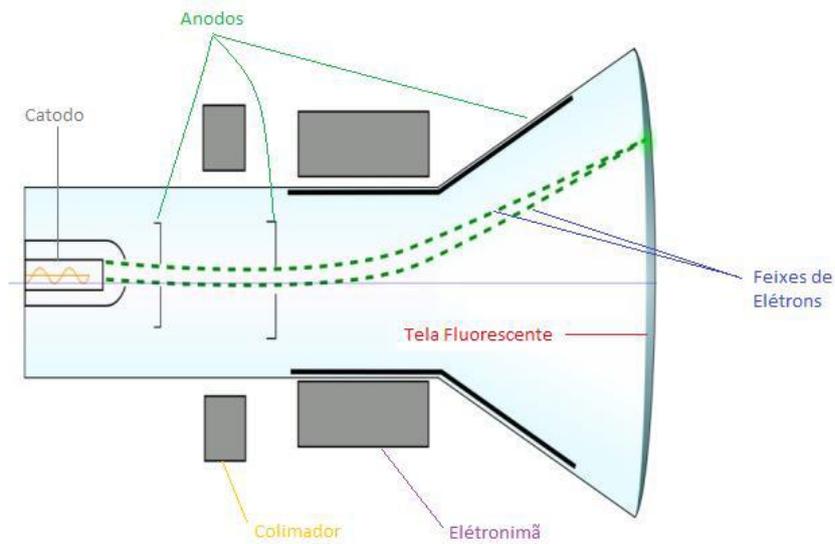


**Figura 1.** Principais mecanismos de absorção e emissão de energia<sup>1</sup>

Segundo Kazan<sup>2</sup>, o primeiro material luminescente sintetizado foi resultado dos esforços do italiano Vincenzo Cascariolo em 1603. Com o objetivo de produzir metais preciosos, ele aqueceu uma mistura de carvão com barita (sulfato de bário). O sulfeto de bário resultante atraiu sua atenção devido ao seu intenso brilho no escuro. Em 1700, o sulfeto de cálcio, outro sal considerado luminescente, foi sintetizado. Porém, apesar de esses materiais chamarem a atenção de todos pela capacidade de emitir luz, oxidavam-se rapidamente na presença de ar e, portanto, não tinham utilidade prática. Em 1750, Lehmann e Hoffman<sup>2</sup> descobriram que amostras naturais contendo sulfeto de zinco também eram luminescentes. Contudo, apenas em 1866 o sulfeto de zinco foi sintetizado por Sidot, aquecendo óxido de zinco com uma corrente gasosa de sulfeto de hidrogênio. Este foi o primeiro pó de fósforo sintetizado pelo homem e que apresentava estabilidade à atmosfera. No final do século XIX, Auguste Verneuil e Philipp Lenard descobriram que os sais sulfeto de cálcio e sulfeto de zinco quando puros não exibiam propriedades luminescentes. Na verdade, esta propriedade existia devido à presença de contaminantes metálicos em quantidades traço (dopantes) que desempenhavam a função de ativadores da luminescência no material.

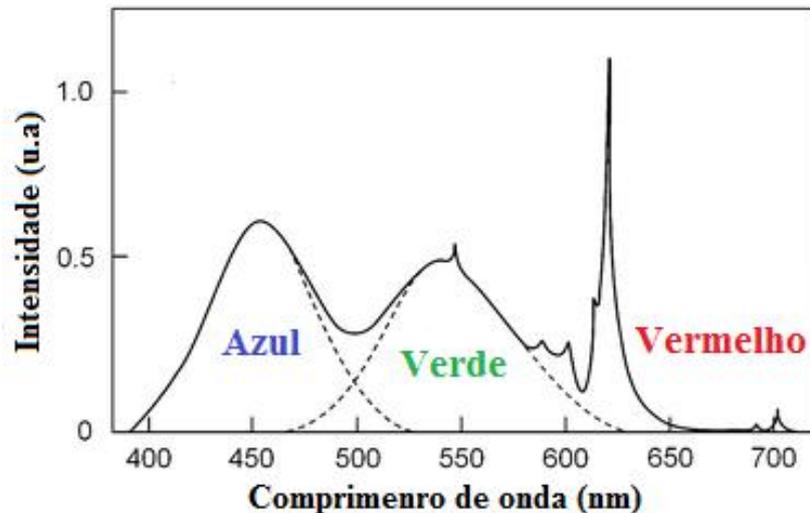
Na mesma época da descoberta do elétron por Joseph John Thompson (1897), minerais como willemita ( $Zn_2SiO_4$ ) e scheelita ( $CaWO_4$ ) foram identificados como luminescentes quando excitados por radiação ultravioleta ou por elétrons acelerados em um tubo de raios catódicos (Cathode Ray Tube - CRT). Em 1925, Kenjiro Takayanagi, considerado o pai da televisão japonesa<sup>3</sup>, reconheceu a importância dos tubos CRT no processo de geração da imagem, e assim, inventou a primeira televisão completamente

eletrônica. Nesta primeira tecnologia de televisores e monitores, conhecida como televisores CRT, uma descarga elétrica é gerada em um catodo e atraída na direção do anodo devido a uma diferença de potencial elétrico. Em seguida, o feixe de elétrons é submetido a um campo magnético e defletido em direção à parte interna da tela do televisor, recoberta com o pó luminescente. Ao receber a radiação, o material fluoresce, emitindo radiação e gerando a imagem<sup>4</sup>. A Figura 2 exibe os principais componentes de um televisor CRT.



**Figura 2.** Funcionamento de um televisor CRT e seus principais constituintes<sup>5</sup>.

Nas televisões em preto e branco, o pó luminescente era composto por uma mistura de sulfetos mistos de cádmio e zinco e sulfeto de zinco, ambos dopados com prata iônica,  $ZnS:Ag_2S$  e  $(Zn,Cd)S:Ag_2S$ , capazes de emitir luz branca quando excitados por feixes de elétrons<sup>6</sup>. Para o desenvolvimento da TV em cores, foi utilizado o modelo RGB (do inglês, Red, Green and Blue) onde as cores eram geradas a partir da mistura de pós que emitiam as cores vermelho, verde e azul. Para que isso fosse possível, foi necessária a criação de um pó de fósforo cujos componentes emitissem luz nessas três regiões espectrais. O primeiro componente vermelho desenvolvido era  $YVO_4:EuVO_4$  mas logo foi substituído por  $Y_2O_2S:Eu_2O_2S$  devido ao brilho mais intenso deste último<sup>7</sup>. Já os componentes verde e azul são produzidos por  $ZnS:CuS$  e  $ZnS:Ag_2S$ , respectivamente.<sup>8</sup> A Figura 3 apresenta o espectro de emissão de um pó de fósforo.



**Figura 3.** Espectro de emissão de um pó de fósforo<sup>9</sup>

Além de estar presente em aparelhos de televisão e monitores CRT, o pó de fósforo também é empregado em lâmpadas fluorescentes com a finalidade de gerar luz visível. Estas lâmpadas foram desenvolvidas como uma alternativa para substituir as lâmpadas incandescentes. Sua vantagem está na maior eficiência energética, visto que consomem 70 % menos energia e duram até 10 vezes mais em comparação com as lâmpadas incandescentes<sup>10</sup>. O princípio da emissão de luz visível em uma lâmpada fluorescente é semelhante ao de um televisor. O interior de seu bulbo é preenchido com pequena quantidade de vapor de mercúrio e um gás nobre (argônio, xenônio, neônio ou criptônio). Quando o interruptor é acionado, uma diferença de potencial entre os terminais acelera elétrons do catodo em direção ao anodo de maneira semelhante a um tubo de raios catódicos. Durante o percurso, os elétrons colidem com átomos de mercúrio, fazendo com que os elétrons da camada de valência sejam excitados. Ao regressarem para o estado fundamental, liberam energia na forma de luz ultravioleta e visível. As emissões na região do ultravioleta são utilizadas para excitar o pó de fósforo aderido na parte interior do bulbo da lâmpada fluorescente. Ao ser excitado, o pó de fósforo fluoresce, emitindo luz visível.

Assim como nas televisões e monitores CRT, a composição do material luminescente utilizado nas lâmpadas deve ser tal que luz visível seja emitida. Antigamente, o pó de fósforo de lâmpadas fluorescentes era composto por halofosfatos<sup>11</sup>,  $\text{Ca}_5(\text{PO})_4(\text{F},\text{Cl})$  dopados com  $\text{Sb}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ . Este material emite principalmente luz amarela e azul, e relativamente pouca luz verde e vermelha. Na ausência de uma referência, esta luz se assemelha à luz branca apesar de possuir um

espectro incompleto. Recentemente, fósforos compostos por fosfato de lantânio dopado com térbio (III) e cério (III),  $\text{LaPO}_4:(\text{Ce}^{3+};\text{Tb}^{3+})\text{PO}_4$  passaram a ser usados para emitir na região do verde enquanto óxido de ítrio dopado com európio (III),  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3$ , para emitir no vermelho, e aluminato de bário e magnésio ativado com európio (II),  $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$  para emitir no azul<sup>12</sup>. A Tabela 1 apresenta a composição de um pó de fósforo encontrado em uma lâmpada fluorescente<sup>13</sup>.

**Tabela 1.** Composição do pó de fósforo de uma lâmpada fluorescente

Elemento	Y	La	P	Sr	Ca	Ba	Tb	Eu	Cl	Al
% (m/m)	31,9	11,8	7,4	6,4	5,5	3,4	2,7	2,2	1,2	0,8

Hoje, os monitores e televisores de tubos de raios catódicos são tidos como uma tecnologia obsoleta e vêm sendo gradualmente substituídos pelas tecnologias mais modernas LCD e LED<sup>14</sup>. De acordo com algumas pesquisas, somente em 2010 foram descartados 56 milhões de televisores na China, o que representa 81,53 % do lixo eletrônico coletado por empresas especializadas naquele país.<sup>15-17</sup>. Segundo o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) em 2010<sup>18</sup>, o Brasil produziu da ordem de 366 milhões de toneladas de lixo por ano, dos quais 137 mil toneladas são de televisores e 96,8 mil toneladas de computadores. Além disso, a substituição das lâmpadas fluorescentes por lâmpadas de LED também está ocorrendo gradualmente tendo em vista que esta última consome 15 % menos de energia e possui vida útil 10 vezes maior em relação à primeira<sup>10</sup>. O grande problema reside no fato de que o pó de fósforo empregado nesses dispositivos pode conter elementos que causam riscos à saúde humana, tais como bário, chumbo e cádmio. Enquanto o bário e cádmio fazem parte da composição do material, conforme supracitado, o chumbo pode ser incorporado ao mesmo pela raspagem do vidro plumbífero no momento da separação do pó da parte interna da tela do televisor CRT.

Outra questão é a presença de elementos de terras raras (ETR), tais como ítrio e európio, que possuem grandes aplicações tecnológicas e alto valor agregado. Alguns exemplos da utilização desses elementos são a construção de magnetos, catalisadores e ligas metálicas<sup>19</sup>. Cerca de 95 % dos elementos de terras raras são extraídos a partir de 3 fontes minerais: monazita,  $(\text{Ce},\text{La},\text{Nd},\text{Th})\text{PO}_4$ , xenotímio,  $\text{YPO}_4$ , e bastnasita,  $(\text{Ce},\text{La})\text{CO}_3\text{F}$ . O xenotímio é a principal fonte de ítrio, contendo aproximadamente 60 % em

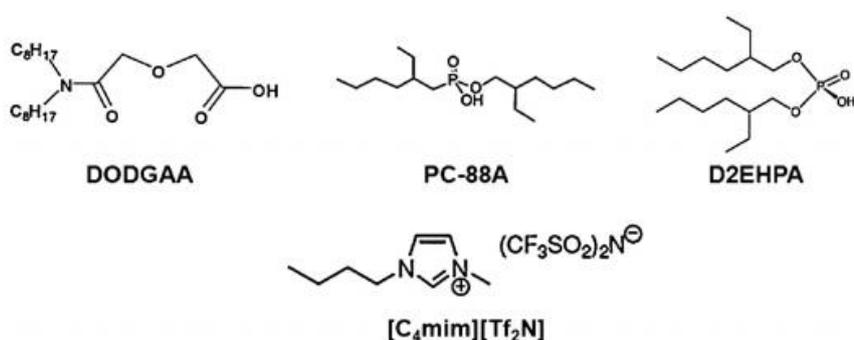
massa deste metal e 0,01 % de európio. Já a bastnasita contém európio e ítrio em um teor de cerca de 0,1 %. Finalmente, a monazita apresenta aproximadamente 2 % de ítrio e 0,1 % de európio<sup>20</sup>. Por outro lado, o pó de fósforo de lâmpadas fluorescentes contém em média 31,9 % de ítrio e 2,2 % de európio (Tabela 1), enquanto no mesmo material utilizado em televisores e monitores CRT apresentam em média 13,4 % de ítrio e 0,73 % de európio<sup>21</sup>. Portanto, a reciclagem do pó luminescente pode constituir em uma fonte secundária dos elementos de terras raras supracitados com o objetivo de diminuir os impactos ambientais causados pela sua disposição inadequada e evitar a exaustão dos recursos minerais.

Na literatura, existem muitos estudos sobre a recuperação de ETR provenientes do pó de fósforo de lâmpadas fluorescentes. Takahashi desenvolveu pesquisas para recuperação hidrometalúrgica desses elementos a partir de lixiviação com ácido sulfúrico<sup>22-25</sup>. Após a otimização das condições de processo, 92 % de ítrio e 98 % do európio presentes no resíduo foram lixiviados com ácido sulfúrico 1,5 mol/L a 70 °C por 1 h. Durante a lixiviação, muitos outros elementos metálicos foram dissolvidos juntamente com os ETR. Após procedimento de purificação por precipitação de hidróxidos metálicos em pH 10, um sal de oxalato ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) foi adicionado para precipitar oxalato de ítrio e európio. Finalmente, o produto foi calcinado a 900 °C para resultar na formação de óxido de ítrio e európio com pureza de 98,2 % e rendimento de 65 % em massa.

Outros estudos de lixiviação foram conduzidos utilizando outras misturas ácidas. Rabah investigou a recuperação de ítrio e európio do pó de fósforo de lâmpadas fluorescentes através de lixiviação com mistura de ácidos sulfúrico e nítrico sob pressão<sup>26</sup>. A digestão foi realizada em autoclave por 4 h, a 125 °C e pressão de 5 MPa (aproximadamente 50 atm), resultando em um lixiviado contendo 96,4 % m/m de ítrio e 92,8 % m/m de európio. Michelis e colaboradores<sup>27</sup> investigaram a recuperação de ítrio a partir da lixiviação com  $\text{NH}_3$  e ácidos nítrico, clorídrico e sulfúrico. Eles observaram que os maiores índices de recuperação deste elemento foram obtidos com a utilização de ácido nítrico. Porém, seu uso implica também na solubilização de uma maior quantidade de impurezas. Segundo os autores, o rendimento na solubilização de ítrio utilizando ácido sulfúrico ou clorídrico é semelhante, mas o processo de lixiviação com ácido sulfúrico é mais vantajoso na medida em que inibe a dissolução de bário, cálcio e chumbo, devido à formação de sulfatos insolúveis. Além disso, o processo de

solubilização do pó de fósforo com amônia apresentou resultados insatisfatórios, pois poucos elementos foram solubilizados.

Graças à baixa seletividade das lixiviações ácidas, métodos de separação são necessários a fim de fracionar os elementos presentes no lixiviado. Dentre estes métodos, destaca-se o uso de extratantes para extrações líquido-líquido (ELL). Extratantes como mono-2-etilhexil éster do ácido 2-etilhexil fosfônico (PC88A) e ácido bis-2-etil-hexil-fosfórico (D2EHPA) estão entre os mais comuns utilizados para extração de ETR devido ao elevado rendimento de extração e alta seletividade para eles<sup>28</sup>. Nakamura estudou a extração teórica de ETR após abertura ácida de fósforo de lâmpadas<sup>13</sup>. A partir das constantes de extração dos íons trivalentes de európio, ítrio e térbio com PC88A e do teor desses elementos na amostra, ele calculou o rendimento teórico de suas extrações. Os rendimentos obtidos foram: ítrio (97,8 % m/m), európio (52,8 % m/m) e térbio (58,1 % m/m). Kubota et al aplicou o ácido âmico N,N-dioctildiglicol (DODGAA) para a separação em meio ácido de ETR de uma solução rica em zinco<sup>29</sup>. Foram comparados o uso de n-dodecano e do líquido iônico 1-butil 3-metilimidazólio bis (trifluorometilsulfonil) imida, [C<sub>n</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] (n = 4, 8, 12) como diluentes. O resultado mostrou que em pH abaixo de 3, os elementos de interesse foram extraídos enquanto o zinco permaneceu na fase aquosa. A Figura 4 exibe as estruturas dos compostos mencionados acima.



**Figura 4.** Estruturas dos extratantes utilizados e do líquido iônico [C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]<sup>28</sup>

Comparada à reciclagem do material fluorescente presente em lâmpadas, poucos estudos foram desenvolvidos com o objetivo de recuperar os ETR do pó de fósforo presentes em televisores e monitores CRT. Toma e Kojima desenvolveram um procedimento para recuperação de ítrio e európio de tubo de raios catódicos por dois processos<sup>30</sup>. O primeiro consistiu na calcinação do material para converter o sulfeto de

zinco em óxido de zinco, lixiviação com ácido clorídrico e posterior precipitação dos ETR como oxalatos. Já o segundo, assemelha-se ao primeiro com exceção da calcinação. Como resultado, os autores concluíram que a calcinação prévia do material acelera o processo de lixiviação dos ETR, além de possibilitar uma recuperação de 99 % m/m destes elementos com apenas uma pequena contaminação por zinco. Outro grupo de pesquisa investigou a utilização de ácido sulfúrico em temperatura ambiente para lixiviação do pó de fósforo de monitores de computador<sup>31</sup>. Eles observaram que 96 % em massa de ítrio e európio foram extraídos do material fluorescente nessas condições e que a lixiviação em altas temperaturas não alterou significativamente os resultados. Além disso, a solução obtida do processo era passível de aproveitamento para extração desses elementos sem nenhum pré-tratamento. Wang Qin desenvolveu um procedimento para recuperar ítrio, európio e outros elementos através de calcinação entre temperaturas de 500 °C a 800 °C por intervalos de tempo entre 1 a 4 h<sup>32</sup>. Em seguida, realizou uma lixiviação ácida juntamente com um agente oxidante em temperaturas variando de 60-90 °C por 2 a 5 h. Após filtração, adicionou-se sulfato de sódio no filtrado para remover  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  como sulfatos insolúveis. Este resíduo foi separado por nova filtração e no segundo filtrado foram adicionados íons fosfatos para precipitar ítrio e európio.

A literatura contém algumas patentes que descrevem o processo de separação dos diferentes constituintes do CRT<sup>33-36</sup>. A patente EP 1817437<sup>37</sup> está relacionada com a separação seletiva de sais de ítrio e európio presentes no material luminescente. Nesta metodologia, após lixiviação ácida, estes elementos são recuperados por extração por solventes. Outra patente, DE 19918793A1<sup>38</sup> descreve um processo para extração desses elementos através de uma lixiviação ácida, usando ácido nítrico em baixas temperaturas para remover impurezas, seguida de outra lixiviação com uma solução de carbonato alcalino em alta temperatura para extrair os ETR. Em seguida, estes elementos são precipitados e calcinados para obter os óxidos. Finalmente, as patentes WO 2007/003722A1<sup>39</sup> e US 2010062673<sup>40</sup> reportam um processo de reciclagem do pó fluorescente onde sua dissolução é feita com ácido sulfúrico 1 mol/L na temperatura de 70 °C. Em seguida, a lixívia é neutralizada com solução de hidróxido de sódio ou potássio e os ETR são precipitados na forma de fluoretos com a adição de sais de fluoretos alcalinos. Finalmente, o precipitado é filtrado e tratado com solução de NaOH 30 % para convertê-los nos hidróxidos correspondentes.

## 2- OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de uma nova rota para recuperação de ítrio e európio do pó de fósforo de televisores CRT através de procedimento de separação física e processos hidrometalúrgicos. A partir de uma caracterização química detalhada, ensaios físicos de separação por densidade e lixiviação ácida foram empregados e suas potencialidades como métodos de fracionamento/solubilização foram investigadas. Os processos de separação e lixiviação foram realizados no Instituto de Química da UFRJ, enquanto as análises de caracterização foram realizadas no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), na Coordenação de Análises Mineraias (COAM).

## 3- MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1. Amostras

A amostra de pó de fósforo (Figura 5) foi coletada de televisores CRT, cuja marca, modelo e ano de fabricação são desconhecidos. A amostra foi preservada em atmosfera inerte de argônio a fim de evitar a oxidação dos sulfetos metálicos. No total, foram disponibilizados 1,5 g de amostra.



**Figura 5.** Amostra de pó de fósforo utilizada para estudo.

### **3.2. Caracterização química em fase sólida da amostra de pó de fósforo**

A amostra de pó de fósforo foi inicialmente caracterizada em fase sólida pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX). Vale ressaltar que estas caracterizações não são citadas na literatura para este tipo de amostra e, portanto, constituem em uma inovação.

#### **3.2.1. Microscopia eletrônica de varredura**

A análise em MEV da amostra de pó de fósforo foi realizada em um microscópio Quanta 400 com um sistema de microanálise química por dispersão de energia (EDS) Bruker Quantax 800 acoplado. O MEV foi operado em alto vácuo, tensão de aceleração de elétrons de 20 kV, e spot size de 5  $\mu\text{m}$ . As imagens do MEV foram geradas com um detector de elétrons retroespalhados. O limite de detecção do equipamento para os elementos encontrados era próximo de 0,1 %, de modo que resultados abaixo desse valor não foram considerados. Não foi necessário nenhum tipo de preparação prévia da amostra para análise além da sua fixação em durex de carbono.

#### **3.2.2. Difratometria de raios X**

O difratograma de raios X da amostra, obtido pelo método do pó, foi coletado em um equipamento Bruker ECO D8 ADVANCE sem utilização de padrão interno, nas seguintes condições de operação: radiação Cu  $K\alpha$ , gerador operado a 40 kV e 40 mA. Não foi necessário nenhum tipo de preparação prévia da amostra para esta análise. A mesma foi distribuída uniformemente em um suporte de acrílico e analisada.

### **3.3. Separação dos componentes por diferença de densidade**

Em uma balança analítica, foram pesados 0,9997 g da amostra de pó de fósforo e transferidos quantitativamente para um tubo de centrífuga. Em seguida, adicionou-se 5 ml do líquido denso 1,1,2,2-tetrabromoetano com o objetivo de flutuar a fração de alumínio metálico e/ou sílica presentes na amostra. Esta separação é possível, pois as densidades do alumínio ( $2,7 \text{ g/cm}^3$ ) e da sílica ( $2,67 \text{ g/cm}^3$ ) são menores em comparação com a densidade do líquido denso ( $2,96 \text{ g/cm}^3$ ). Logo, se a amostra contiver alumínio metálico e/ou sílica, estes flutuarão no líquido denso, enquanto os demais componentes decantarão. Em seguida, a amostra foi centrifugada e as frações

decantada e flutuada foram separadas por filtração a vácuo e secas em estufa por 3 h a temperatura de 110 °C. Vale ressaltar que este procedimento de separação por diferença de densidade também não é abordado na literatura para este tipo de amostra, consistindo assim em uma tentativa de inovação.

### 3.4. Abertura das amostras para análise por ICP-OES

Após o processo de separação por densidade, a amostra original e as frações decantada e flutuada foram digeridas em meio ácido para análise por ICP-OES. Todas as três amostras foram abertas em micro-ondas e em chapa elétrica. Para abertura em chapa, foram pesados cerca de 10 mg das amostras em um béquer de teflon. Em seguida, adicionou-se 3 mL de ácido clorídrico, 1 mL de ácido nítrico e 1 mL de ácido fluorídrico concentrados. Os béqueres de teflon foram então cobertos com vidro de relógio de plástico e levados para a chapa elétrica onde permaneceram sob aquecimento até ebulição por aproximadamente 30 min. Após este período, os vidros de relógio foram removidos para completa evaporação dos ácidos. A massa residual de cada amostra foi então redissolvida com solução de ácido nítrico 5 % (v/v), transferida quantitativamente para balão volumétrico e avolumada até 30 mL com a mesma solução ácida.

Por outro lado, a abertura das amostras por micro-ondas foi realizada em equipamento de marca Anton Paar e modelo Multiwave 3000 com a utilização de um rotor modelo XF-100. Foram pesados 20 mg de amostra no tubo de teflon do equipamento onde foram adicionados 1 mL de ácido clorídrico, 1 mL de ácido nítrico e 4 mL de ácido fluorídrico concentrado. O programa utilizado no aquecimento é mostrado na Tabela 2.

**Tabela 2.** Programa de aquecimento para digestão das amostras por micro-ondas.

Etapa	Potência (W)	Rampa (min)	Patamar (min)
1	800	15	20
2	0		20

Após a digestão, foram adicionados 24 mL de solução saturada de ácido bórico (aproximadamente 5,7 % m/v) para complexar o ácido fluorídrico residual. Em seguida,

uma nova etapa de aquecimento no micro-ondas foi realizada. A Tabela 3 exibe os parâmetros desta nova etapa.

**Tabela 3.** Programa de aquecimento para complexação do HF residual

Etapa	Potência (W)	Rampa (min)	Patamar (min)
1	800	0	20
2	0		20

Após a complexação, as amostras foram transferidas para balões volumétricos e tiveram o volume ajustado para 35 mL com água deionizada.

### **3.5. Caracterização química em fase líquida por ICP-OES**

A amostra de pó de fósforo e as frações decantada e fluçada foram analisadas em um ICP-OES de marca Horiba Jobin Yvon modelo Ultima 2. Os elementos analisados na fase de caracterização foram: Al, Ba, Eu, Si, Pb, Y e Zn. Estes elementos foram selecionados para análise, pois são os majoritariamente encontrados em amostras de pó de fósforo de televisores e monitores CRT, segundo a literatura. Nas etapas subsequentes, analisou-se apenas os elementos de interesse (Y e Eu) e o zinco por ser o constituinte principal da amostra. Cada analito foi quantificado em duas, três ou até quatro linhas de emissão e os resultados a serem apresentados adiante correspondem à média das linhas utilizadas. O limite de detecção dos elementos analisados para esta técnica é inferior a 0,1 ppm em solução.

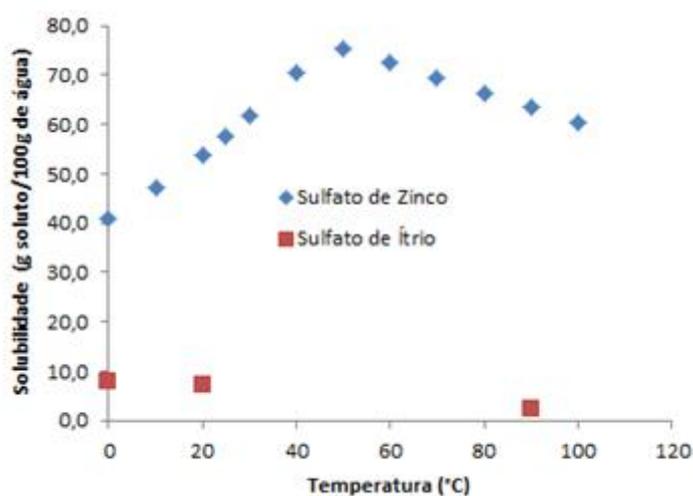
### **3.6. Ensaio de lixiviação do pó de fósforo**

O ensaio de lixiviação foi desenvolvido pesando-se exatamente 12,0 mg de amostra de pó de fósforo em um tubo de ensaio e adicionando 2 mL de solução de ácido sulfúrico 4,5 mol/L e 1 mL de peróxido de hidrogênio comercial (30 %). Em seguida, o tubo foi aquecido em banho-maria e a temperatura controlada entre 60-70 °C. Após 2 h de aquecimento, o lixiviado e o resíduo foram centrifugados por 10 min a uma velocidade de 3200 rpm. O lixiviado foi então transferido para outro tubo e o resíduo foi lavado 3 vezes com porções de 5 mL de água e centrifugado nas mesmas condições. Finalmente, todas as águas de lavagem foram transferidas para o tubo contendo o

lixiviado onde tiveram o volume ajustado para 20 mL. A amostra foi então enviada para análise de ítrio, európio e zinco por ICP-OES.

### 3.7. Ensaio de cristalização de sulfatos de ítrio e európio

O ensaio de cristalização de sulfatos de ítrio e európio está baseado nas suas peculiares curvas de solubilidade em função da temperatura. Ao contrário da maioria dos sais, que possuem sua solubilidade em água aumentada à medida que a temperatura do solvente aumenta, os sulfatos de ítrio e európio e demais sulfatos de elementos das terras raras possuem sua solubilidade diminuída com o aumento da temperatura, de modo que em elevadas temperaturas são cristalizados na forma  $ETR_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ , onde ETR corresponde a um elemento de terra rara (Sc,Y,La-Lu) no estado trivalente<sup>18</sup>. Portanto, através do aquecimento e evaporação da solução lixiviada no experimento anterior, seria possível cocristalizar os sulfatos de ítrio e európio como  $(Eu,Y)_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ . Vale ressaltar que este procedimento não é citado na literatura para este tipo de amostra. As curvas de solubilidade do sulfato de ítrio octahidratado e do sulfato de zinco são exibidas na Figura 6<sup>41-42</sup>.



**Figura 6.** Curva de solubilidade do  $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  e  $ZnSO_4$  em água.

Para a realização deste ensaio, pesou-se exatamente 12,2 mg de amostra de pó de fósforo em um tubo de ensaio e adicionou-se 2 mL de solução de ácido sulfúrico 4,5 mol/L e 1 mL de peróxido de hidrogênio comercial (30 % v/v). Em seguida, o tubo foi aquecido em banho maria com a temperatura controlada entre 60-70 °C. Após 2 h de aquecimento, filtrou-se a amostra a fim de separar o lixiviado do resíduo insolúvel. O

lixiviado foi então coletado em outro tubo de ensaio e submetido ao aquecimento em banho de areia até redução do volume para 0,7 mL a fim de cristalizar sulfato de ítrio e európio. Um segundo ensaio de cristalização foi realizado utilizando uma massa de 105,1 mg de amostra e quantidades proporcionais dos reagentes utilizados no experimento anterior (20 ml de ácido sulfúrico 4,5 mol/L e 10 mL de peróxido de hidrogênio (30 % v/v) sob as mesmas condições precedentes. Tanto o resíduo líquido quanto a massa cristalizada nos dois experimentos foram analisadas por ICP-OES para quantificação de Zn, Y e Eu.

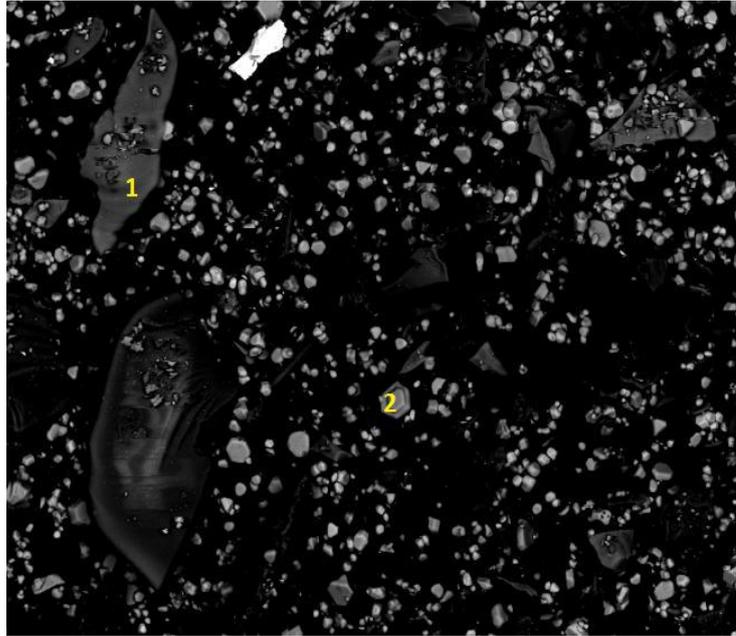
### **3.8. Extração dos elementos de terras raras**

Um ensaio preliminar de extração foi realizado com o extratante PC88A a fim de estudar a recuperação de ítrio e európio da massa cristalizada do item anterior. Para tal, pesou-se 34,3 mg de sólido e dissolveu-se em 20 mL de água deionizada, ajustando-se o pH para 1 com HCl concentrado. Em seguida, retirou-se uma alíquota de 5 mL da solução anterior e procedeu-se com a extração com 5 mL de solução de PC88A 20 % v/v (1 mL do extratante diluído com 4 mL de n-heptano). A extração foi realizada em um tubo de vidro fechado agitando vigorosamente a fase orgânica junto com a fase aquosa por 30 segundos. Vale ressaltar que as condições experimentais foram baseadas naquelas encontradas na literatura<sup>43</sup>. O refinado foi então analisado por ICP-OES a fim de quantificar ítrio, európio e zinco.

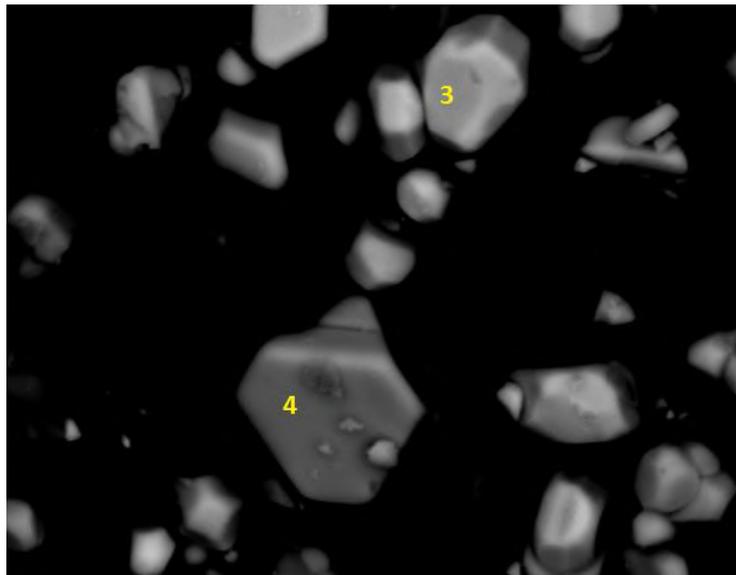
## **4- RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1. Microscopia eletrônica de varredura**

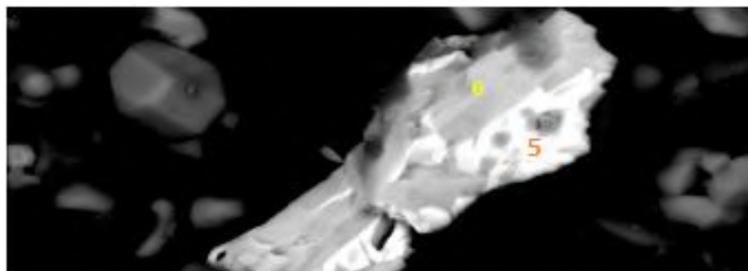
As imagens da amostra de pó de fósforo obtidas por microscopia eletrônica são mostradas nas Figuras 7 a 11. As partículas numeradas foram analisadas quantitativamente e seus resultados são mostrados na Tabela 4. A escolha das partículas foi realizada visualmente através das imagens geradas pelo MEV levando em consideração as diferenças de cores e formatos, com o objetivo de analisar o maior número possível de partículas.



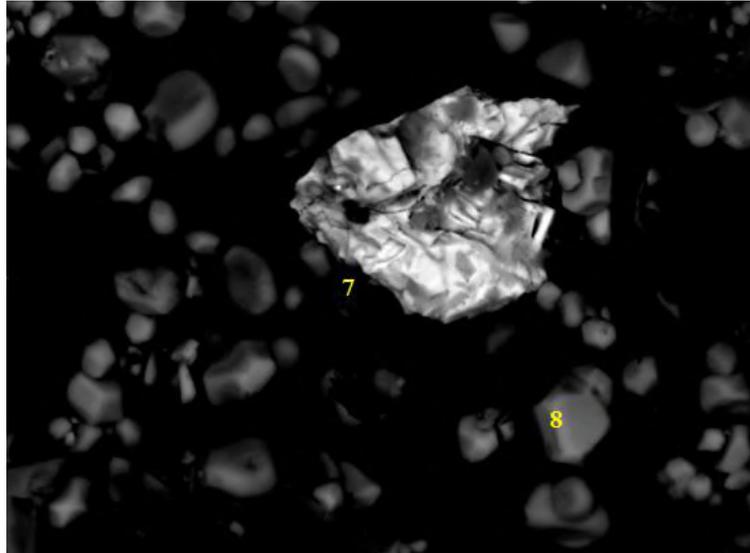
**Figura 7.** Imagens obtidas por MEV das partículas 1 e 2.



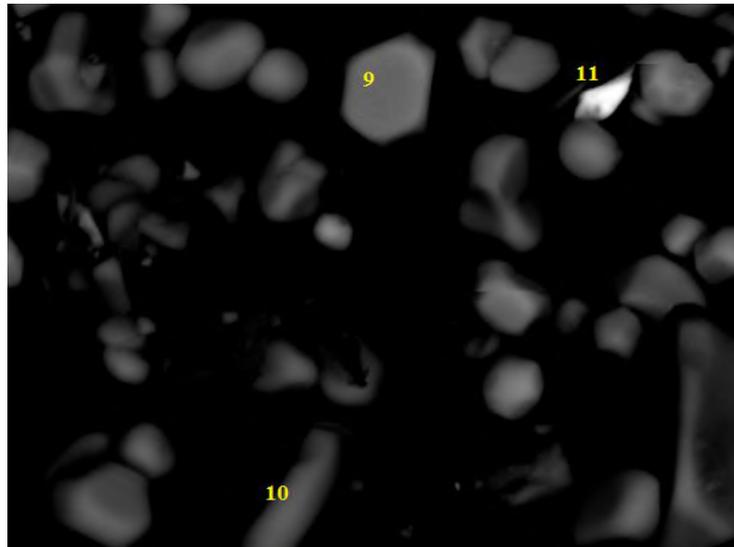
**Figura 8.** Imagens obtidas por MEV das partículas 3 e 4.



**Figura 9.** Imagens obtidas por MEV das partículas 5 e 6.



**Figura 10.** Imagens obtidas por MEV das partículas 7 e 8.



**Figura 11.** Imagens obtidas por MEV das partículas 9, 10 e 11

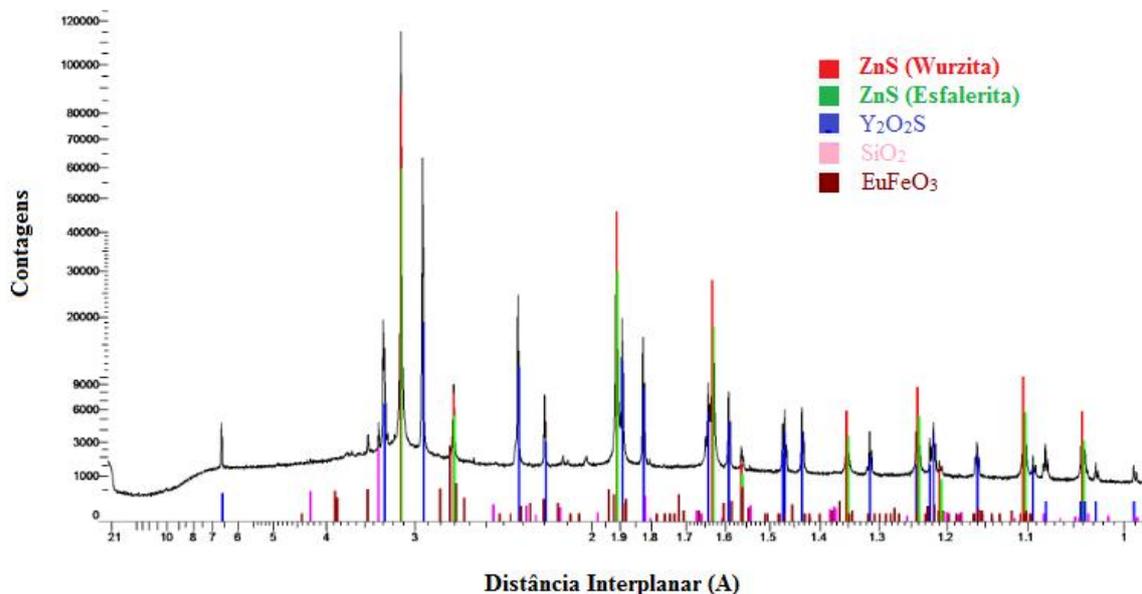
**Tabela 4.** Resultados quantitativos das partículas por MEV (em % m/m).

Elemento	PARTÍCULAS										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>Al</b>	1,5	1,2	0,4	1,7	0,3	0,9	1,1	2,4	0,1	0,6	0,8
<b>Ba</b>	8,1			0,3		2,5	0,5				
<b>Ca</b>	0,9										
<b>Ce</b>		0,2									
<b>Cu</b>		0,3	0,3	0,3	0,3	0,6	0,3				0,8
<b>Eu</b>			4,0					5,3	3,7		
<b>Fe</b>		0,7	0,9	1,1							
<b>K</b>	5,1			0,2				0,3		0,3	0,2
<b>Mg</b>	0,4										
<b>Na</b>	6,8										
<b>O</b>	43,9	5,6	14,4	9,2	16,9	18,2	14,6	14,1	13,1	3,9	17,7
<b>Pb</b>					74,9	58,2	67,1				70,0
<b>S</b>		25,8	8,4	24,8				11,8	9,8	25,6	1,3
<b>Si</b>	30,3	0,5	0,3	1,0	0,5	1,2	0,8	0,5	0,2	0,5	
<b>Y</b>		1,7	64,5	1,1			0,7	58,1	64,2	0,9	0,3
<b>Zn</b>		54,7	0,6	53,4	2,3	15,8	10,1	2,2	1,3	56,9	4,0
<b>Zr</b>	1,9										

Foram detectados 17 elementos nas 11 frações analisadas. Porém, isto não indica que apenas estes elementos estejam presentes na composição do pó de fósforo, pois aqueles cujos teores eram inferiores a 0,1 % m/m não foram detectados por estarem abaixo do limite de detecção do método. Da mesma forma, podem existir outras partículas que não foram encontradas visualmente pelas imagens do MEV, e que podem conter outros elementos. Além disso, pode-se concluir que a distribuição dos elementos em cada fase cristalina é bastante heterogênea, ou seja, a amostra de pó de fósforo apesar de ser homogênea em termos macroscópicos, é heterogênea em escala microscópica. A distribuição e os formatos particulares e diferentes de cada grão visualizado ao microscópio corroboram com esta afirmação, conforme pode ser visto nas Figuras 7 a 11. A partir da análise de MEV, pode-se observar também que alguns elementos estão concentrados em apenas uma fase cristalina. Estes elementos são: cálcio, cério, magnésio, sódio e zircônio. Por outro lado, os elementos alumínio e oxigênio foram encontrados em todas as partículas analisadas.

## 4.2. Difractometria de raios X

O difratograma da amostra de pó de fósforo é mostrado na Figura 12.

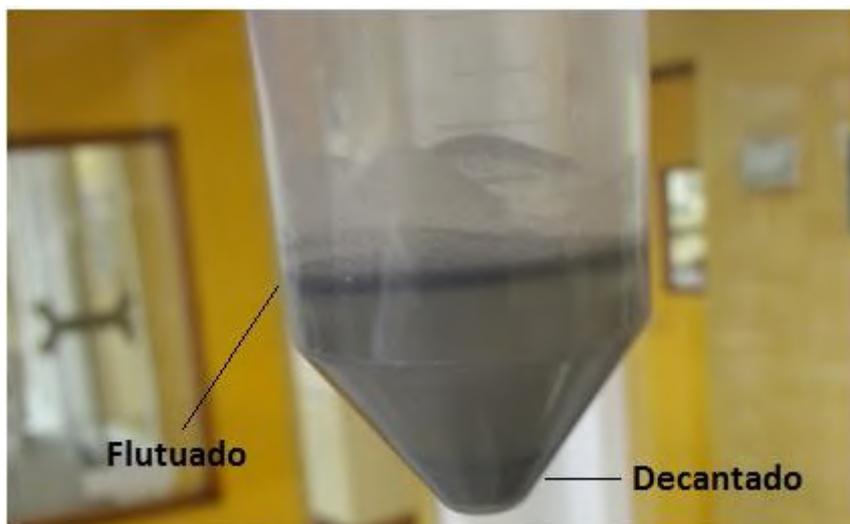


**Figura 12.** Difractograma da amostra de pó de fósforo.

Através do difratograma, pode-se observar que a amostra de pó de fósforo é composta ao menos por cinco fases cristalinas distintas: sulfeto de zinco (wurzita e esfalerita), ZnS, oxissulfeto de ítrio, Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, sílica, SiO<sub>2</sub>, e óxido misto de európio e ferro, EuFeO<sub>3</sub>. Este resultado está de acordo com a literatura<sup>7-8</sup>, pois como mencionado, o pó de fósforo de televisores CRT é composto por sulfeto de zinco dopado com cobre e prata, responsáveis pelas colorações verde e azul, respectivamente, e oxissulfeto de ítrio dopado com európio, responsável pela coloração vermelha. Porém, como pode ser observado, nem prata nem cobre foram encontrados na análise de difração de raios X, apesar do cobre ter sido detectado pelo MEV. Estes elementos e demais elementos não detectados pela difração, podem estar contidos em partículas amorfas, que não são possíveis de detecção por esta técnica. A presença de quartzo (SiO<sub>2</sub>) provavelmente está relacionada com a raspagem de fragmentos de vidro no momento da coleta das amostras de pó.

### 4.3. Separação dos componentes por diferença de densidade

A amostra de pó de fósforo após a adição do líquido denso 1,1,2,2-tetrabromoetano e posterior centrifugação foi separada em duas frações, como era esperado. A primeira, com densidade menor que  $2,96 \text{ g/cm}^3$  flutuou no líquido, enquanto a outra fração, com densidade maior que este valor decantou. A Figura 13 exibe as duas frações separadas na presença do líquido denso .



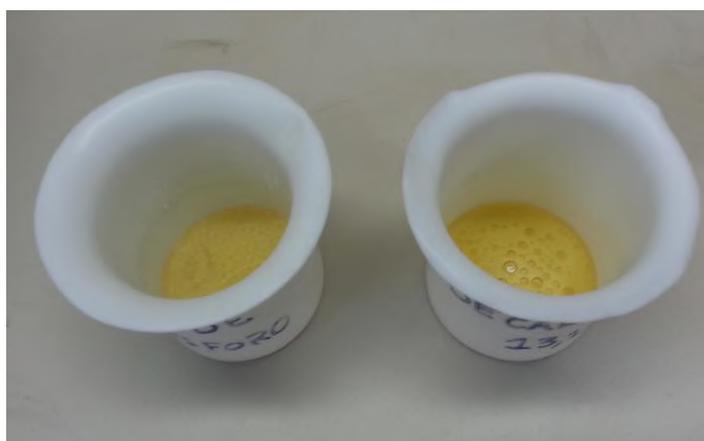
**Figura 13.** Processo de separação por flutuação em 1,1,2,2-tetrabromoetano

Em seguida, as duas frações foram separadas por filtração à vácuo, secas em estufa e pesadas. A massa obtida para fração flutuada foi de 150 mg, correspondendo a aproximadamente 15 % da massa total da amostra. Já a massa da fração decantada foi obtida por diferença entre a massa total e a massa flutuada, sendo, portanto, igual a 850 mg ou 85 % da massa total.

Em relação à composição de cada fração, pode-se esperar que a fração flutuada seja composta principalmente por quartzo, tendo em vista que das fases cristalinas presentes na amostra (ver difratograma), apenas o quartzo possui densidade inferior a  $2,96 \text{ g/cm}^3$ . Sua densidade,  $2,65 \text{ g/cm}^3$ , possibilitaria a sua flutuação. Por outro lado, o alumínio metálico, que possui densidade relativa igual a  $2,7 \text{ g/cm}^3$  também deveria flutuar. Porém, a difratometria de raios X não detectou esta fase cristalina, sugerindo que seu teor na amostra deve ser menor do que a sensibilidade do equipamento e que a fração majoritária ou mesmo total de alumínio na amostra esteja na forma de compostos contendo  $\text{Al}^{3+}$ .

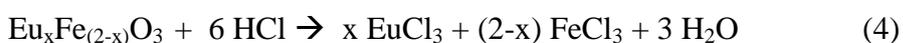
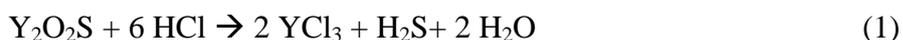
#### 4.4. Abertura das amostras para análise por ICP-OES

A abertura das amostras realizada em chapa elétrica foi satisfatória para o pó de fósforo e para a fração decantada, pois toda a massa de cada uma das amostras foi completamente solubilizada na mistura ácida. Já em relação às amostras digeridas por micro-ondas, apenas a fração fluviada apresentou bom resultado. Durante a abertura em chapa, observou-se a evolução de gases amarelos e o tingimento da solução com a mesma cor, devido à utilização de ácido nítrico e clorídrico. A Figura 14 consiste em uma foto da abertura ácida de duas das três amostras em chapa elétrica.



**Figura 14.** Abertura da amostra de pó de fósforo e da fração decantada em chapa.

Por outro lado, durante as aberturas por micro-ondas, observou-se que a pressão e a temperatura no interior do vaso de reação atingiram 50 bar e 240 °C, respectivamente. Infelizmente não foi possível visualizar o processo de abertura, pois o sistema é fechado. Após o procedimento, obteve-se uma solução incolor. As reações genéricas ocorridas na abertura das amostras são mostradas a seguir:





Dentre as reações descritas anteriormente, a reação de número 6 ocorreu somente nas aberturas por chapa elétrica, pois ao evaporar completamente a mistura ácida, ocorre formação de tetrafluoreto de silício, que é um gás. Logo, esta abertura não possibilita a análise de silício. Da mesma forma, a reação de número 7 ocorreu apenas nas aberturas por micro-ondas, pois nas aberturas em chapa elétrica o ácido fluorídrico foi completamente evaporado e, portanto, não houve necessidade de complexá-lo com ácido bórico para realizar as determinações por ICP-OES.

#### 4.5. Caracterização química em fase líquida por ICP-OES

Os resultados das análises por ICP-OES da amostra de pó de fósforo e das frações flutuada e decantada são apresentados na Tabela 5, juntamente com o balanço de massa para cada elemento. Vale ressaltar que os resultados reportados nessa tabela para a amostra de pó de fósforo e a fração decantada foram obtidos da abertura total por chapa elétrica, enquanto os resultados para a fração flutuada foram obtidos da digestão total por micro-ondas. A única exceção foi em relação à análise de silício, cujo resultado reportado da fração decantada e flutuada foi obtido pela abertura parcial por micro-ondas, pois como explicado anteriormente, a abertura destas amostras em chapa eliminou o silício como  $\text{SiF}_4$  ao evaporar completamente a mistura ácida.

**Tabela 5.** Resultados das análises por ICP-OES das frações decantada, flutuada e pó de fósforo

Elemento	Pó de Fósforo %	Total* (mg)	Flutuado (mg)	Flutuado %	Decantado (mg)	Decantado %	Erro %
Al	2,51	25,09	4,99	19,89	19,43	77,43	-2,7
Ba	2,86	28,59	11,29	39,49	14,56	50,92	-9,6
Eu	1,14	11,40	0,06	0,53	11,42	100,21	0,7
Pb	2,35	23,49	0,25	1,06	22,13	94,20	-4,7
Si	9,06	90,57	32,52	35,90	67,80	74,86	10,8
Y	17,97	179,65	0,91	0,51	174,08	96,90	-2,6
Zn	27,54	275,32	2,65	0,96	256,34	93,11	-5,9

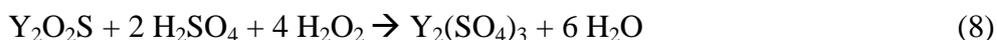
\*Massa total de cada elemento presente nos 999,7 mg de pó de fósforo utilizados no ensaio de separação por densidade.

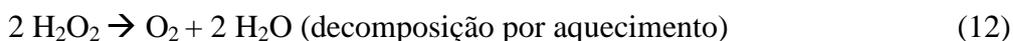
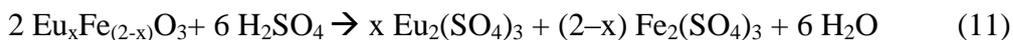
Em relação aos resultados para análise do pó de fósforo, pode-se observar que os sete elementos caracterizados correspondem a aproximadamente 63 % em massa da amostra. Todos os elementos majoritários foram analisados, com exceção do enxofre, presente na amostra como sulfeto. Este não foi quantificado, pois parte de sua massa é perdida como H<sub>2</sub>S gasoso durante a abertura ácida (reações 1 e 2 exibidas anteriormente). Pode-se concluir também que os elementos de interesse, ítrio e európio, possuem teores superiores aos teores médios encontrados em fósforos de CRT<sup>21</sup>. (Y<sub>médio</sub> = 13,74 % e Eu<sub>médio</sub> = 0,73 %).

Por outro lado, pode-se concluir que para os elementos európio, chumbo, ítrio e zinco mais de 90 % da massa inicial decantou durante o processo de separação. Este resultado pode ser explicado considerando que tais elementos estão presentes em estruturas cristalinas cuja densidade é maior que a densidade do líquido denso (2,96 g/cm<sup>3</sup>). Como exemplo, pode-se citar o zinco, que compõe a amostra na forma de esfalerita e wurzita (ZnS) com densidades aproximadamente iguais a 4 g/cm<sup>3</sup>. Por outro lado, os elementos alumínio, bário e silício tiveram uma quantidade maior que 15 % em massa fluando no líquido denso. Em relação ao silício, a fração fluada provavelmente corresponde ao silício na forma de quartzo, cuja densidade de 2,65 g/cm<sup>3</sup> é menor em comparação com a densidade do líquido denso. Já os outros dois elementos, bário e alumínio, não foram detectados na análise de difração de raios X. Portanto, como suas formas cristalinas são desconhecidas, pode-se supor que o alumínio fluado esteja na forma metálica, com densidade igual a 2,7 g/cm<sup>3</sup> ou na forma de algum aluminossilicato leve, tal como feldspato com densidade aproximada de 2,6 g/cm<sup>3</sup>. Em relação ao bário, provavelmente sua forma cristalina possui densidade aparente menor do que a do líquido denso. Finalmente, pode-se concluir que o processo de separação por densidade não foi eficiente tendo em vista que não foi capaz de separar de forma seletiva nenhum componente da amostra.

#### 4.6. Ensaio de lixiviação do pó de fósforo

As reações principais observadas durante a lixiviação são exibidas abaixo e os resultados dos ensaios de lixiviação são exibidos na Tabela 6.





**Tabela 6.** Resultados das análises por ICP-OES dos ensaios de lixiviação para a amostra de pó de fósforo para os elementos Y, Zn e Eu.

<b>Elemento</b>	<b>% Total</b>	<b>Massa total* (mg)</b>	<b>Massa Lixiviada (mg)</b>	<b>% Lixiviada</b>
Y	17,97	2,16	1,86	86,3
Eu	1,14	0,14	0,12	90,4
Zn	27,54	3,30	2,77	83,7

\*Massa total de cada elemento em 12 mg de amostra.

Mais de 80 % de todos os três elementos foram lixiviados com a mistura de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio nas condições experimentais. Os valores de porcentagem lixiviada foram inferiores aos reportados na literatura, tendo em vista que vários pesquisadores obtiveram recuperações superiores a 90 %. Além do mais, fica evidente que este procedimento de lixiviação adotado não é seletivo para ETR, pois é capaz de extrair quase 84 % de zinco, sendo necessário, portanto etapas subsequentes de purificação.

#### **4.7. Ensaio de cristalização de sulfatos de ítrio e európio**

No primeiro experimento de cristalização, realizado com 12,2 mg de amostra e um volume total de 3 mL da mistura de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, observou-se a formação de um sólido branco cristalino quando o volume da mistura foi reduzido para aproximadamente 0,7 mL pelo aquecimento em banho de areia a uma temperatura na faixa de 150-200 °C. Nestas condições, todo peróxido de hidrogênio já havia sido eliminado através da decomposição térmica (reação 12). Este fato foi observado pela ausência de desprendimento gasoso quando o volume atingiu cerca de 2 mL. Além disso, como os 2 mL adicionados de ácido sulfúrico 4,5 mol/L contém 0,5 mL do ácido concentrado, pode-se concluir que os 0,7 mL remanescente correspondia a uma solução de ácido sulfúrico diluída 1,4 vezes ou aproximadamente 13 mol/L. É importante ressaltar que a cristalização só foi verificada no dia seguinte ao experimento, quando o sistema já havia resfriado naturalmente e a temperatura era ambiente. Isto leva

a crer que o sal formado não era sulfato de ítrio e európio, pois a solubilidade desses sais aumenta a medida que a temperatura diminui. Partindo do princípio que o zinco corresponde a quase 30 % em massa da amostra, seria provável que o sal formado correspondesse ao sulfato de zinco. A Figura 15 consiste no sal obtido após o resfriamento do tubo de ensaio.



**Figura 15.** Tubo de ensaio contendo o sólido cristalizado e sobrenadante.

O sal cristalizado foi então lavado com isopropanol gelado e seco em estufa a 110 °C por 1 h. Em seguida, 3,1 mg do sal foram pesados e dissolvidos em ácido nítrico 3 % (v/v) de modo que o volume final fosse igual a 10 mL. Esta solução foi enviada para análise de zinco, ítrio e európio por ICP-OES (Solução 1). Além da análise desta solução, também analisou-se a solução sobrenadante em que houve a cristalização do sólido. Para tal, 0,1 mL de um volume total de 0,7 mL de sobrenadante foram pipetados para um tubo e diluído até 4 mL com ácido nítrico 3 % (Solução 2). Esta solução foi analisada a fim de determinar o percentual destes elementos que não cristalizaram e permaneceram em solução. A Tabela 7 corresponde à análise do sólido cristalizado (solução 1) enquanto a Tabela 8 exibe o resultado da análise do líquido sobrenadante (solução 2).

**Tabela 7.** Resultado da análise do sólido cristalizado (solução 1) no primeiro experimento de cristalização por ICP-OES

Elemento	Solução 1 (mg/L)	% Zn no sólido	% Zn no ZnSO <sub>4</sub> *	% Pureza
Zn	123,4	39,8	40,5	98,3

\*Porcentagem teórica de zinco no sulfato de zinco anidro.

**Tabela 8.** Resultado da análise do líquido sobrenadante do primeiro experimento de cristalização (solução 2) por ICP-OES

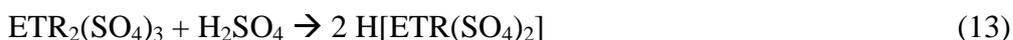
Elementos	Concentração na solução 2 (mg/L)	Massa na solução 2 (mg)*	Massa Inicial (mg)**	% Sobrenadante
Y	67,42	1,89	1,89	100
Eu	4,92	0,14	0,13	110
Zn	23,04	0,64	2,81	22,9

\*Massa do elemento remanescente no volume total de sobrenadante (0,7 mL) após a cristalização.\*\*Massa do elemento após a lixiviação dos 12,2 mg de amostra considerando os percentuais de lixiviação da tabela 6 e os teores totais de cada elemento.

Em relação à solução 1, a análise de Y e Eu também foi realizada, mas a concentração desses elementos era menor que o limite de detecção do ICP-OES (cerca de 0,005 ppm para ambos os elementos). O resultado de 98,3 % de sulfato de zinco confirmou as expectativas em relação ao sal cristalizado. Observa-se que todo o ítrio e európio lixiviados permaneceram em solução após a cristalização do sólido, ao passo que aproximadamente 77,1 % do zinco foi removido e cristalizado como sulfato de zinco, conforme pode ser visto na Tabela 8 ( $100 - 22,9 = 77,1$  %)

O objetivo inicial do procedimento de cristalização era cristalizar sulfato de ítrio e európio devido às suas menores solubilidades em altas temperaturas, mas observou-se a cristalização de sulfato de zinco com alta pureza. Este resultado pode ser explicado se considerarmos que em soluções sulfúricas concentradas os ETR formam sulfatos complexos solúveis, que impedem sua cristalização. Além do mais, os dados de solubilidade apresentados (Figura 6) foram obtidos em água e não em solução de ácido sulfúrico. Portanto, é compreensível que estes elementos tenham permanecido em solução pela formação de sulfatos complexos, considerando o excesso de íons sulfato

em solução. As reações de formação destes complexos são resumidas na equação a seguir:



Um segundo ensaio de cristalização foi realizado com a massa restante de pó de fósforo (105,1 mg). Desta vez, o objetivo era aumentar o rendimento da cristalização de sulfato de zinco (com a mesma pureza obtida anteriormente) a fim de separá-lo do ítrio e európio. Para tal, realizou-se o mesmo procedimento de lixiviação anterior utilizando quantidades proporcionais da mistura lixiviante. Em seguida, a cristalização foi realizada evaporando-se a solução até um volume final de 1,5 mL. O sólido cristalizado foi então separado por centrifugação, lavado com isopropanol gelado e seco em estufa a 110 °C por 1 h. Em seguida, 12,4 mg do sólido foram dissolvidos em ácido nítrico 3 % e o volume final foi ajustado para 20 mL com a solução nítrica (Solução 3). Por outro lado, todo o volume de sobrenadante foi diluído até um volume final de 15 mL com ácido nítrico 3 % (Solução 4). Finalmente, ambas as soluções foram analisadas por ICP-OES. Os resultados obtidos das análises quantitativas são mostrados nas Tabelas 9 e 10, respectivamente.

**Tabela 9.** Resultados da análise do sólido cristalizado no segundo experimento de cristalização (solução 3) por ICP-OES

Elemento	Concentração na solução 3 (mg/L)	% elemento	% sulfato do elemento
Y	43,9	7,08	18,6
Eu	2,30	0,37	0,72
Zn	109,2	17,61	43,5

**Tabela 10.** Resultados da análise do sobrenadante do segundo experimento de cristalização diluído 10x (solução 4) por ICP-OES

Elementos	Concentração na solução 4 (mg/L)	Massa solução 4 (mg)*	Massa inicial (mg)**	% cristalizado
Y	406,8	6,10	16,30	62,6
Eu	35,49	0,53	1,08	50,85
Zn	312,5	4,69	24,23	80,64

\*Massa do elemento remanescente no sobrenadante após a cristalização.\*\*Massa do elemento após a lixiviação dos 105,1 mg de amostra considerando os percentuais de lixiviação da tabela 6 e os teores totais de cada elemento.

A partir da análise da Tabela 9, pode-se observar que este segundo experimento de cristalização não apresentou resultados satisfatórios, pois ocorreu cristalização de sulfato de ítrio e sulfato de zinco simultaneamente, bem como cocrystalização de sulfato de európio. Este resultado pode ser compreendido considerando que neste segundo experimento a redução de volume foi cerca de 4 vezes maior em comparação com o primeiro, considerando as massas utilizadas e os volumes finais. Portanto, era possível que esta cristalização forçada em que a solução foi quase completamente evaporada resultasse em uma mistura de sólidos. Além disso, o rendimento de remoção de zinco do sobrenadante neste experimento (80,64 %) não foi significativamente maior do que o obtido no primeiro experimento (77,1 %), indicando que a maior redução de volume não é vantajosa nem em termos de rendimento nem em termos de pureza do sólido obtido.

#### 4.8. Extração dos elementos de terras raras

A Tabela 11 apresenta os resultados da análise do refinado por ICP-OES

**Tabela 11.** Análise do refinado do procedimento de extração por ICP-OES

<b>Elemento</b>	<b>Conc Inicial (mg/L)*</b>	<b>Conc Final (mg/L)**</b>	<b>% Extraída</b>
Eu	5,59	<0,1	>98,2
Y	99,54	<0,1	>99,9
Zn	355,04	62,58	82,4

\*Concentração na amostra que foi preparada dissolvendo-se 34,3 mg do sólido cristalizado no segundo experimento de cristalização em 20 mL de água.

\*\*Concentração no refinado.

Os resultados da extração de ítrio e európio apresentados na Tabela 11 estão de acordo com o esperado, pois se sabe que, nas condições experimentais (pH aproximadamente igual a 1), os ETR são facilmente extraídos pelo extratante PC88A de forma quantitativa<sup>43</sup>. A reação de formação de par iônico para estes elementos é descrita como<sup>44</sup>.



Por outro lado, o experimento revelou que mais de 80 % do zinco também foi extraído juntamente com os elementos de terras raras. Logo, não foi possível separar os elementos de interesse seletivamente. Provavelmente, se o procedimento de extração tivesse sido realizado com a quantidade estequiométrica de PC88A necessária para extrair apenas os elementos de terras raras, melhores resultados poderiam ter sido obtidos, visto que nestas condições, o extratante interagiria preferencialmente com os cátions trivalentes em detrimento do zinco (divalente). Outra opção seria realizar o estudo das quantidades extraídas em função do pH visando encontrar uma condição de seletividade para os metais de interesse. Uma terceira alternativa seria o uso do extratante TBP (fosfato de tributila) para extrair seletivamente o zinco<sup>45</sup>, seguida de uma segunda extração com PC88A para extrair ítrio e európio. Infelizmente, estes estudos não foram realizados, pois toda massa do sólido cristalizado foi gasta neste único experimento exploratório.

## 5- CONCLUSÕES

Neste trabalho, uma amostra de pó de fósforo de televisores CRT foi inicialmente caracterizada por técnicas instrumentais em fase sólida (DRX e MEV) e em fase líquida por ICP-OES. Após a caracterização, foram realizados experimentos de separações físicas e hidrometalúrgicas a fim de separar os elementos ítrio e európio. Os experimentos realizados foram: tentativa de separação dos componentes por densidade, abertura total para análise das frações decantada e flutuada, lixiviação em meio sulfúrico, cristalização de sulfato de ítrio e európio por evaporação de uma solução do lixiviado e extração com PC88A do resíduo cristalizado. Vale ressaltar, que os experimentos de separação por densidade e cristalização de sulfatos de ítrio e európio consistiam em inovações, visto que não são citados na literatura para este tipo de amostra, bem como as caracterizações por MEV e DRX.

As análises de caracterização do pó de fósforo em fase sólida por microscopia eletrônica mostrou que o material é composto por 17 elementos majoritários (teores acima de 0,1 % m/m), distribuídos de forma heterogênea por várias partículas. Por outro lado, a difratometria revelou a presença de pelo menos 5 fases cristalinas: wurzita e esfalerita (ZnS), sílica (SiO<sub>2</sub>), oxissulfeto de ítrio (Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S) e óxido misto de európio e ferro (Eu<sub>x</sub>Fe<sub>(2-x)</sub>O<sub>3</sub>). Dentre estas fases, tanto as duas formas de sulfeto de zinco, como o

oxissulfeto de ítrio são largamente encontrados em fósforos de televisões CRT, enquanto que a sílica provavelmente foi agregada à amostra durante a raspagem do vidro para sua coleta. Em relação ao európio, é possível que esteja associado ao ítrio e não como óxido misto de ferro, pois o pigmento vermelho mais utilizado em fósforos é o  $Y_2O_2S:Eu_2O_3$ . Já o ensaio de separação por densidade em 1,1,2,2-tetrabromoetano não foi eficiente, pois não houve a separação de um componente com alta pureza. Além disso, não foi possível confirmar se a massa de alumínio fluada era realmente alumínio metálico ou outra forma cristalina cuja densidade era menor do que a do líquido denso 1,1,2,2-tetrabromoetano. A abertura total da amostra de pó de fósforo comprovou que sete elementos são responsáveis por mais de 60 % em massa da amostra, sendo que apenas ítrio e zinco correspondem a quase aproximadamente 45,5 % em massa do material estudado. O estudo de lixiviação do pó de fósforo com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio apresentou bons resultados, tendo em vista que 86,3 % de ítrio e 90,4 % de európio foram lixiviados. Por outro lado, este procedimento não apresentou seletividade adequada, já que 83 % do zinco também foi removido da amostra sólida. Em relação ao ensaio de cristalização, o objetivo inicial era de cristalizar sulfato de ítrio e európio. Porém, no primeiro ensaio realizado, obteve-se sulfato de zinco com pureza superior a 98 %, sendo que 77,1 % do zinco inicialmente no lixiviado cristalizou na forma de sulfato. A fim de aumentar o rendimento de cristalização de zinco, um segundo experimento de cristalização foi realizado. Porém, observou-se a cristalização simultânea de sulfatos de ítrio, zinco e európio enquanto o rendimento da cristalização aumentou apenas 3 % em comparação com a anterior. Este sólido cristalizado foi então dissolvido em água e extraído com o extratante PC88A. A análise do refinado revelou que ítrio e európio foram extraídos com rendimentos superiores a 98 %, ao passo que o zinco apresentou um rendimento de extração de 82 %. Novos estudos serão realizados futuramente com amostras de pó de fósforo com o objetivo de aumentar a seletividade e o rendimento dos processos de separação de terras raras, notadamente reduzindo a concentração do extratante no diluente.

## 6- ANEXOS

### 6.1. Microscopia eletrônica de varredura

Acredita-se que o primeiro microscópio foi inventado por Zacharias Janssen em 1595<sup>46</sup>. Este equipamento, denominado de microscópio ótico utiliza luz visível e ultravioleta para iluminar um objeto. Com o aperfeiçoamento da técnica ao longo dos anos, os microscópios óticos modernos possibilitaram um aumento de até 2000 vezes do objeto de estudo. Ampliações maiores não são possíveis devido ao fenômeno de difração da luz, que diminui seu poder de resolução. Para que esse fenômeno não interferisse, era necessário utilizar uma radiação cujo comprimento de onda fosse menor do que a luz usada para iluminar a amostra. Em 1925, De Broglie demonstrou que o elétron além de possuir propriedades de matéria, também possui propriedades ondulatórias e que seu comprimento de onda é função da sua energia<sup>47</sup>. Logo adiante, em 1935, Knoll foi capaz de utilizar a energia dos elétrons para visualizar objetos com ampliações bem maiores em comparação com um microscópio ótico convencional. Surgia então o primeiro microscópio eletrônico de varredura.

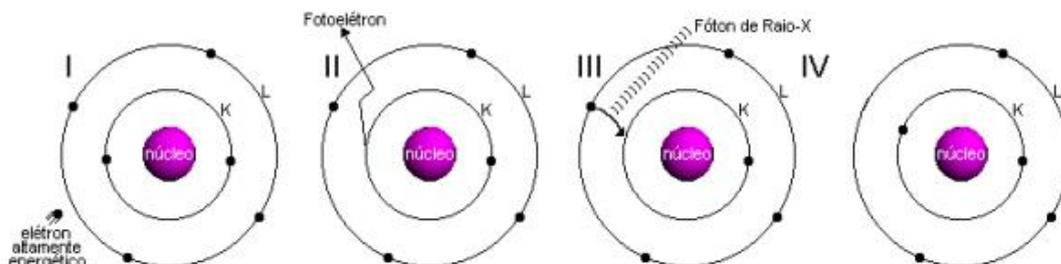
O princípio de Funcionamento do MEV consiste em utilizar um feixe de elétrons acelerados, denominado de elétrons primários para interagir com a superfície de uma amostra. Uma das formas de gerar o feixe é através de um filamento de tungstênio percorrido por uma corrente elétrica. Ao ser submetido a uma diferença de potencial, estes elétrons são acelerados em direção ao anodo com uma tensão de 1 a 50 kV. Em seguida, o feixe é focalizado na amostra por um conjunto de lentes eletromagnéticas. Ao colidir com a amostra, o feixe penetra em seu interior constituindo o volume de interação. A forma e profundidade desse volume variam de acordo com a constituição da amostra e energia do feixe primário. Como resultado dessa interação, diversos fenômenos podem ocorrer, tais como espalhamento do feixe primário, geração de feixes secundários, elétrons Auger e raios X. Cada uma destas diferentes respostas obtidas pode ser detectada e conduzirá ao elucidamento de diferentes propriedades da amostra.

Os elétrons secundários (secondary electrons - SE) do MEV são resultantes da interação do feixe primário com os átomos da amostra. Possuem energia menores que 50 eV e são responsáveis pela geração de imagens de alta resolução pois somente os elétrons secundários produzidos próximo à superfície podem ser detectados devido ao pequeno livre caminho médio (2 a 20 nm) desses elétrons.

Os elétrons retroespalhados (back scattering electrons - BSE) possuem energia que pode chegar até a energia do feixe de elétrons primários devido à colisão elástica entre o feixe primário e a amostra. Sua penetração é maior em comparação com o feixe de elétrons secundários. O feixe de BSE fornece não só informações sobre a topografia da amostra, mas como também imagens de sua composição, pois a cor observada pelo analista é função do número atômico médio do material. Convencionalmente, quanto mais cinza for a imagem obtida, menor é o número atômico médio dos elementos que compõem a amostra. Por outro lado, à medida que a imagem do objeto torna-se mais branca, maior será o número atômico médio de tais elementos.

Outro tipo de elétrons que pode ser gerado pela interação do feixe primário com a amostra são os elétrons Auger. Estes elétrons possuem energia de até 2 keV e são característicos de cada elemento químico presente na amostra e do tipo de interação entre eles. Portanto, os elétrons Auger podem ser utilizados para análise qualitativa através da espectroscopia Auger.

Finalmente, a interação do feixe primário com a amostra pode resultar na geração de raios X, que correspondem à radiação eletromagnética com comprimento de onda muito pequeno (aproximadamente  $10^{-12}$  m) e elevada energia. Ao serem bombardeados por elétrons primários, elétrons dos níveis atômicos internos podem ser ionizados, deixando o elemento com uma vacância livre. Para retornar ao estado fundamental, um elétron das camadas externas é transferido para a camada que possui a vacância. Como resultado dessa transição, um fóton de raios X é emitido. Partindo do princípio que as transições eletrônicas são quantizadas devido às separações discretas de energia entre os níveis eletrônicos em cada átomo, é possível realizar uma análise qualitativa da amostra a partir dos comprimentos de onda emitidos pela excitação da amostra. A Figura 16 representa esse processo.



**Figura 16.** Processo de geração de raios X por ionização.

Existem dois tipos de detectores de raios X em microscopia eletrônica. O primeiro deles é chamado de EDS (energy dispersion spectroscopy) e considera que a energia do fóton é proporcional à frequência da radiação. Logo, de posse da equação de Plank,  $E = hv$ , é possível calcular a energia do fóton incidente no detector. Como radiações de diferentes frequências atingem o detector ao mesmo tempo, esta técnica de detecção é capaz de determinar simultaneamente a energia de cada fóton. Por outro lado, no detector WDS (wavelength dispersive spectroscopy) os raios X que incidem em sua superfície atravessam um cristal onde sofrem difração. Em seguida, cada frequência de raios X é detectada separadamente.

Também é possível utilizar o MEV para realizar análises quantitativas. Dentre os vários métodos utilizados, o mais comum é o sem padrões (standardless). Trata-se de uma determinação semiquantitativa dos elementos presentes na amostra. Seu princípio consiste em medir a área dos picos correspondentes a cada elemento e atribuir um coeficiente a cada um deles para calcular os percentuais. Apesar de simples, este método de cálculo está sujeito a muitas interferências, tais como tensão de aceleração dos elétrons e interferências de matriz. Esta última está relacionada com a reabsorção dos fótons emitidos por um elemento vizinho ao emissor. Como resultado, a área do pico correspondente a esta emissão será menor, resultando em um erro negativo. Para evitar este tipo de problema e realizar uma análise quantitativa, é necessária a utilização de padrões cuja matriz seja semelhante ao da amostra analisada. Deste modo, o processo de reabsorção de energia pela amostra não será problema, pois o mesmo efeito ocorrerá com os padrões e os erros serão anulados.

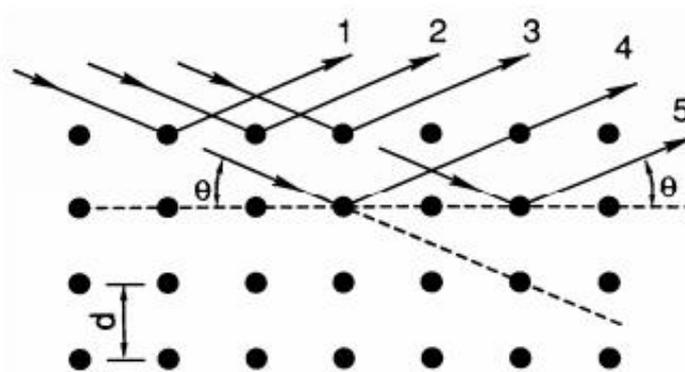
## **6.2. Difratometria de raios X**

A estrutura física dos materiais sólidos depende fundamentalmente do arranjo estrutural de seus elementos formadores (átomos, íons ou moléculas). Materiais que exibem um arranjo tridimensional de seus elementos de forma organizada e bem definida são ditos sólidos cristalinos. Em outras palavras, em sólidos cristalinos o arranjo de átomos, bem como suas distâncias e ângulos de ligação devem se repetir ao longo do espaço de forma previsível. A entidade que consiste na menor unidade formadora do sólido é denominada de célula unitária.

O estudo da difração de raios X em materiais cristalinos iniciou-se com Laue no ano de 1912<sup>48</sup>. Naquela época, o modelo em que os elementos de um cristal estavam

dispostos em planos cujas distâncias eram da ordem de  $10^{-10}$  metros estava sendo desenvolvido. Laue sabia que os comprimentos de onda dos raios X eram semelhantes à distância interplanar em um cristal. Logo, partindo do princípio que a radiação difrata quando atravessa uma fenda cujo comprimento é da ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação, Laue imaginou que este fenômeno poderia ocorrer em um cristal irradiado por raios X. Neste mesmo ano, ele realizou o primeiro experimento de difração de raios X utilizando sulfato de cobre como amostra.

Em nível atômico, o princípio de funcionamento de um difratômetro consiste no fato de que um feixe de raios X pode sofrer espalhamento ao atingir os elétrons dos diversos elementos químicos de uma amostra. Este espalhamento pode ser elástico, quando o fóton espalhado possui a mesma energia e fase do fóton incidente ou inelástico, quando o fóton refletido não possui fase nem direção definidas (efeito Compton). Ao serem espalhados pelos elétrons, os fótons de raios X podem interferir de forma construtiva ou destrutiva um com o outro. No primeiro caso, as ondas se reforçam de modo que ocorre o aumento de suas intensidades. Por outro lado, na interferência destrutiva, ocorre o cancelamento das ondas de modo que a intensidade resultante seja nula. Quando as condições para interferência construtiva são satisfeitas, ocorre a formação de um padrão de difração, que é característico da estrutura cristalina de cada material. Esta condição é expressa pela lei de Bragg:  $n\lambda = 2d\sin\theta$ . Nesta equação,  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda incidente,  $n$  é um número inteiro (ordem de difração),  $d$  indica a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de incidência do feixe. Logo, conhecendo as variáveis  $n$ ,  $\theta$  e  $\lambda$ , é possível determinar a distância interplanar do cristal.<sup>49</sup> A Figura 17 representa o processo de interação da radiação com um sólido cristalino.



**Figura 17.** Interação da radiação com um cristal.

Em um equipamento de difração de raios X, a radiação é gerada através da colisão de elétrons de alta energia com um alvo metálico. Ao atingir este anteparo, ocorrem fenômenos idênticos aos descritos no processo de geração de raios X em um microscópio eletrônico: os elétrons de alta energia colidem com um elétron da camada K interna do elemento metálico e provocam sua ionização. Para preencher o espaço vazio que foi originado, outro elétron das camadas externas é transferido para a camada K e um fóton de raios X cuja energia equivale à diferença de energia entre os dois níveis é emitido. Esta radiação é conhecida como radiação característica e corresponde ao espectro de raios X gerados pela colisão dos elétrons com o alvo. Outra forma de produzir raios X é pela simples desaceleração dos elétrons de alta energia quando colidem com o alvo. Quando isso ocorre, um espectro contínuo de raios X é emitido. Após a emissão, o feixe de raios X é direcionado para amostra, onde ocorrem os fenômenos de interferência. Os fótons espalhados nos diferentes ângulos são então coletados por um detector acoplado em um goniômetro, onde suas intensidades nos diferentes ângulos de incidência são medidas. Para identificação das fases cristalinas, o difratograma da amostra é comparado com o de padrões de difração de cristais conhecidos.

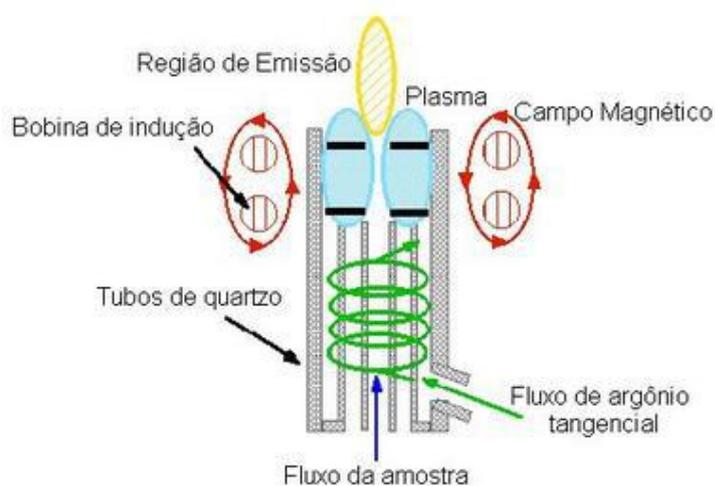
### **6.3. Caracterização química em fase líquida por ICP-OES**

A espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) consiste em uma técnica para análise qualitativa e quantitativa de amostras cuja concentração dos analitos é da ordem de partes por bilhão. Trata-se de uma técnica relativa, necessitando do emprego de padrões para calibração do equipamento. Seu princípio de funcionamento baseia-se novamente na quantização da energia dos elétrons nos diferentes elementos químicos. Nesta técnica, os elementos são excitados por uma fonte de plasma e quando retornam ao estado fundamental emitem raios características que podem ser separadas e quantificadas. Portanto, ao contrário de outras técnicas espectroscópicas, o ICP-OES realiza análise quantitativa através da radiação emitida e não daquela absorvida pelos analitos.

Como mencionado, um equipamento de ICP-OES utiliza uma fonte de plasma para funcionamento. O plasma consiste em uma mistura de gás ionizado. Sua formação ocorre quando a energia cinética das moléculas ou átomos é tal que as moléculas podem ser quebradas e os átomos são ionizados. Para que este fenômeno ocorra, é necessário

atingir temperaturas da ordem de milhares de kelvins. Como resultado da ionização, o plasma possui a característica de ser condutor elétrico, apesar de ser eletricamente neutro. Devido à alta densidade de carga, também é capaz de interagir com campos elétricos e magnéticos. Assim como os estados sólido, líquido e gasoso, também consiste em um estado da matéria. Na verdade, é o estado da matéria mais comum do universo tanto em massa como em volume, sendo responsável pela formação de todas as estrelas, incluindo o sol. Estimase que 99 % da matéria do universo esteja na forma de plasma<sup>50</sup>. Outra característica do plasma é a sua capacidade de se autossustentar. Iniciado o processo de ionização do gás, a intensa colisão entre os íons gera calor suficiente para mantê-lo aceso. Logo, uma fonte externa de energia só é necessária para iniciá-lo.

O funcionamento de um ICP ocorre da seguinte maneira: a amostra injetada é inicialmente transportada através de uma bomba peristáltica em direção ao nebulizador. O modelo mais comum de nebulizador é o pneumático. Neste modelo, a solução é dividida em pequenas gotículas através da colisão com um fluxo transversal de argônio até formar um aerossol líquido/gás. Em seguida, parte da amostra segue para análise, enquanto cerca de 95 % do volume injetado é descartado. Após a nebulização, o aerossol é direcionado para a tocha onde uma bobina de radiofrequência gera um plasma de argônio cuja temperatura é da ordem de 7000 K (Figura 18). Ao atingir o plasma, os elementos da amostra são dessolvatados, vaporizados, atomizados e ionizados. No estado atômico ou iônico, absorvem energia do plasma e são excitados. Ao retornarem ao estado fundamental, reemitem radiação em diferentes raias espectrais.



**Figura 18.** Funcionamento da tocha do ICP-OES.

A radiação emitida é então direcionada para um sistema de separação que pode ser de dois tipos: sequencial ou multicanal<sup>1</sup>. No sistema sequencial, um monocromador de rede é responsável por separar individualmente cada raia de emissão e a quantificação de sua intensidade geralmente é realizada por fotomultiplicadora. Já no módulo multicanal, várias fotomultiplicadoras são utilizadas para analisar simultaneamente cada raia de emissão. Como resultado, neste último arranjo, vários elementos podem ser determinados simultaneamente e o tempo de análise é reduzido.

A técnica de ICP-OES possui diversas vantagens em relação a outros métodos espectroscópicos. A elevada temperatura do plasma e a atomização em meio inerte evitam a formação de óxidos refratários que poderiam interferir na análise através da emissão de um espectro molecular ao invés do atômico. Outra vantagem é o grande intervalo onde a intensidade de emissão é proporcional à concentração (faixa linear). Esta é uma característica intrínseca do ICP, pois a homogeneidade da temperatura do plasma reduz a reabsorção da radiação emitida por analitos que estão no estado fundamental. Este tipo de interferência é frequente em métodos analíticos onde a atomização é feita em chama. A possibilidade de análise de ametais, tais como boro, enxofre, cloro e fósforo, que não são passíveis de análise por absorção atômica de chama (AAS) consiste em outra vantagem. Além disso, é possível realizar busca de elementos interferentes na região espectral próxima à linha de emissão que será monitorada. Finalmente, a capacidade de realização da análise em várias linhas de emissão para cada analito torna o ICP-OES uma técnica robusta, pois é possível checar o resultado de uma linha de emissão através da comparação com outras. Como desvantagens da técnica, pode-se citar o elevado custo de análise devido ao grande consumo de argônio. No Centro de Tecnologia Mineral, são gastos em média quatro cilindros de argônio por semana para suprir dois ICP-OES em funcionamento por oito horas ao dia.

## 7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Skoog, Douglas A. **Princípios de Análise Instrumental**. Quinta edição. Porto Alegre: Bookmann, 2002.
2. Kazan, B. *Displays*. **1985**. 85-94
- 3; Kenjiro Takayanagi, Electrical Engineer, 91, *New York Times*, July 25, 1990.
4. Yen, William M. **Practical Applications of Phosphors**. CRC Press, 2006.
5. <http://www.hardware.com.br/livros/hardware/monitores-lcd-crt-plasma-oled.html> acessado em 30-06-2015
6. Yen, William M. **Phosphor Handbook**. Second edition. CRC Press, 2006.
7. Bredol, M.; Kynast, U.; Ronda, C. *Chemie in unserer Zeit* **1994**, 36-43
8. Liu, H.; Zhang, S.; Pan, D.; Tian, J.; Lin, B.; Liu, B.; *Waste Manage.* **2013**, 923-934
9. Itoh, M.; Ozawa, L. Annual Reports Section C. Physical Chemistry **2006**, 12-42
10. Mottier, P. **LEDs for Lighting Applications**. London: ISTE Ltd and John Wiley & Sons, 2009.
11. <http://www.electrochem.org/dl/interface/sum/sum98/IF6-98-Page28-31.pdf>, acessado em 16-06-15
12. <http://www.lampstech.co.uk/Documents/FL%20Phosphors.htm> acessado em 20-06-2015
13. Nakamura, T.; Nishihama, S.; Yoshizuka, K. *Solv. Extr. Res. Develop.* **2007**, 105-113.
14. Hischier, R.; Baudin, I.; *J. Life Cycle Assess.* **2010**, 428-438
15. Yang, J.; Lu, B.; Xu, C. *Waste Manage.* **2008**, 1589–1597.
16. Li, J.; Tian, B.; Liu, T.; Liu, H.; Wen, X.; Honda, S. *Waste Manage.* **2006**, 13–20.
17. Song, Q.; Wang, Z.; Li, J.; Zeng, X. *Waste Manage.* **2012**, 1926–1936.
18. [http://nti.ceavi.udesc.br/e-lixo/index.php?makepage=quanto\\_o\\_brasil\\_produz](http://nti.ceavi.udesc.br/e-lixo/index.php?makepage=quanto_o_brasil_produz), acessado em 25-03-2015
19. [http://www.usa.lighting.philips.com/pwc\\_li/us\\_en/lightcommunity/trends/phosphor/assets/philips\\_reo\\_brochure\\_p-6281.pdf](http://www.usa.lighting.philips.com/pwc_li/us_en/lightcommunity/trends/phosphor/assets/philips_reo_brochure_p-6281.pdf) acessado em 25-06-2015
20. [http://www.cetem.gov.br/publicacao/series\\_stm/stm-73.pdf](http://www.cetem.gov.br/publicacao/series_stm/stm-73.pdf) acessado em 25-03-15
21. Resende, L. V. Recuperação de Európio e Ítrio de Monitores de Computadores Sucateados por Meio de Técnicas Hidrometalúrgicas. Dissertação de Mestrado, 2011, 82 pp.

22. Takahashi, T., Tomita, K., Sakuta, Y., Takano, A., 1994. Separation and recovery of rare earth elements from phosphors in waste fluorescent lamp (Part I). *Reports of the Hokkaido Industrial Research Institute* **1994**, 7–13.
23. Takahashi, T., Takano, A., Saitoh, T., Nagano, N., Hirai, S., Shimakage, K. Separation and recovery of rare earth elements from phosphor sludge in processing plant of waste fluorescent lamp by pneumatic classification and sulfuric acidic leaching. *J. Mining Mater. Proces.* **2001**, 579–585.
24. Takahashi, T., Takano, A., Saitoh, T., Nagano, N., Hirai, S., Shimakage, K. In: Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology (EARTH 2001), October 23–25, 2001. The Korean Institute of Resources Recycling, Seoul, 2001, pp. 421–426.
25. Takahashi, T., Takano, A., Saitoh, T., Nagano, N. Synthesis of rare earth phosphor from phosphor sludge in processing plant of waste fluorescent lamp. In: Reports of the Hokkaido Industrial Research Institute, No. 300, 2001, pp. 1-8
26. Rabah, M.A. *Waste Manage.* **2008**, 318–325.
27. De Michelis, I.; Ferella, F.; Varelli, E. F.; Veglio, F. *Waste Manage.* **2011**, 2559–2568.
28. Yang, F.; Kubota, F.; Baba, Y.; Kamiya, N.; Goto, M. *J. Hazard. Mater.* **2013**, 79-88
29. Kubota, F.; Shimobori, Y.; Baba, Y.; Koyanagi, Y.; Shimojo, K.; Kamiya, N., Goto, M. **2011**. 307–312.
30. Toma, K.; Kojima, Y. *J. Mining Mater. Proces.* **1995**, 9–12.
31. Resende, L.V.; Morais, C. A. *Minerals Engineering.* **2010**, 277–280.
32. Wang, Q.; Ma, L.; He, X. D.; Chen, Y. H.; Tan, C. L.; Su, T. G. A method of disposing waste CRT fluorescent powder. China Patent: CN 102312095 A, 2011.
33. Chen, M.; Zhang, F.; Zhu, J.; *J. Hazard. Mater.* **2009**. 1109–1113.
34. Ling, T.C.; Poon, C.S. *J. Hazard. Mater.* 2011, 192, 451–456.
35. Yot, P.G.; Méar, F.O. *J. Hazard. Mater.* 2011, 185, 236–241.
36. Xing, M.; Zhang, F. *J. Hazard. Mater.* 2011, 194, 407–413.
37. Vaclav, G. Method of Extracting Europium (III) and yttrium (III) from concentrate of Luminophore Dust or Sludge. EP 1817437, 2007.
38. Eberhard, G., Jörg, K., Ulrich, W., Brigitte, S. Process to Recover of Three Bands Luminescent Material. DE 19918793A1, 2000.

39. Tedjar, F., Foudraz, J.C., Desmuee, I., Pasquier, C., Martorana, S. Integral recycling method for cathodic tubes. WO 2007 (003722), A1, 2007.
40. Tedjar, F., Foudraz, J.C., Desmuee, I., Pasquier, C., Martorana, S. Method for Integral Recycling for Cathode Ray Tubes. US 20100062673, 2010.
41. Lide, D.R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 87<sup>th</sup> edition. CRC Press, 2006-2007
42. Perry. D. L. **Handbook of Inorganic Compounds**. Second Edition. CRC Press, 2011
43. Fernandes, A.; Afonso, J. C.; Dutra, A. J. B. *Hydrometallurgy*, **2013**. 37-43
44. Morais, C.A.; Ciminelli, V.S.T. *Hydrometallurgy*. **2004**, 237-244
45. Barandas, A. P. M. G.; Valverde, Jr. I.M.; Afonso, J. C.; Mantovano, J. L.; Cunha, J. W. S. D. *Quim. Nova*. **2007**, 712-717
46. <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/museum/janssen.html>, acessado em 28-03-15
47. Dedavid, B. A.; Gomes, C. I.; Machado, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura. Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
48. [http://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/fismod/mod05/m\\_s03.html](http://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/fismod/mod05/m_s03.html), acessado em 17-06-15
49. [http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1\\_multipart\\_xF8FF\\_2\\_DIFRACAO.pdf](http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf), acessado em 30-03-15
50. D. A. Gurnett, A. Bhattacharjee. **Introduction to Plasma Physics: With Space and Laboratory Applications**. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2005.