

SÉRIE ESTUDOS E DOCUMENTOS

**Potencial de Aproveitamento de Fontes Secundárias
para Terras-Raras: Lâmpadas Fluorescentes**

PROVISÓRIA

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Dilma Vana Rousseff

Presidente

Michel Miguel Elias Temer Lulia

Vice-Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO

Clelio Campolina Diniz

Ministro de Estado da Ciência, Tecnologia e Inovação

Alvaro Toubes Prata

Secretário-Executivo

Kayo Julio Cesar Pereira

Coordenador-Geral das Unidades de Pesquisa

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Fernando Antonio Freitas Lins

Diretor

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador de Análises Minerais

Claudio Luiz Schneider

Coordenador de Processos Minerais

Cosme Antônio de Moraes Regly

Coordenador de Administração

Francisco Hilson Hollanda Vidal

Coordenador de Apoio Tecnológico às Micro e Pequenas Empresas

Jackson de Figueiredo Neto

Coordenador de Planejamento, Gestão e Inovação

Ronaldo Luiz Corrêa dos Santos

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

SÉRIE ESTUDOS E DOCUMENTOS

ISSN 0103-6319

ISBN – 978-85-8261-020-6

SED - 82

Potencial de Aproveitamento de Fontes Secundárias para Terras-Raras: Lâmpadas Fluorescentes

Bruno Marques Machado Bardano

Engenheiro Químico

CETEM/MCTI

2014

SÉRIE ESTUDOS E DOCUMENTOS

Carlos César Peiter

Editor

Zuleica Castilhos

Subeditora

CONSELHO EDITORIAL

Francisco R. C. Fernandes (CETEM), Gilson Ezequiel Ferreira (CETEM), Alfredo Ruy Barbosa (consultor), Gilberto Dias Calaes (ConDet), José Mário Coelho (CPRM), Rupen Adamian (UFRJ).

A Série Estudos e Documentos publica trabalhos na área minerometalúrgica. Tem como objetivo principal difundir os resultados das investigações técnico-científicas decorrentes dos projetos desenvolvidos no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Valéria Cristina de Souza

Coordenação Editorial

Valéria Cristina de Souza

Editoreção Eletrônica

Andrezza Milheiro

Revisão

Bardano, Bruno Marques Machado

Potencial de aproveitamento de fontes secundárias para terras raras: lâmpadas fluorescentes / Bruno Marques M. Barsano. __Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2014.

57p. (Série Tecnologia Ambiental, 82)

1. Terras raras. 2. Reciclagem. 3. Lâmpadas fluorescentes. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Título. III. Série.

CDD – 669.29

SUMÁRIO

RESUMO _____	7
ABSTRACT _____	8
1 INTRODUÇÃO _____	9
1.1 Terras Raras _____	9
1.2 Lâmpadas _____	13
1.3 O Mercado de Terras-Raras _____	15
1.4 O Mercado de Lâmpadas _____	22
2 RECICLAGEM DE FÓSFOROS DE LÂMPADAS _____	27
3 OBTENÇÃO DE TERRAS RARAS A PARTIR DE FÓSFOROS DE LÂMPADAS FLUORESCENTES _____	31
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS _____	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____	52

RESUMO

Devido à diminuição da oferta, ocasionado pelo monopólio chinês em conjunto com restrições de exportação, faz-se necessária a busca por novas fontes desses elementos de terras-raras (ETR). Além da busca por novos depósitos minerais e reabertura de antigas minas, os países começam a alocar recursos em pesquisas para a obtenção a partir de fontes secundárias, como as de pós consumo, que consiste no reprocessamento de materiais acabados para a obtenção das terras raras. Nesse trabalho pretende-se abordar a obtenção de terras raras por meio da reciclagem de lâmpadas fluorescentes, sendo uma alternativa aos processos de mineração atualmente estudados.

No Brasil, por mais que já existam empresas tratando da reciclagem das lâmpadas, o reuso só vai até o mercúrio e metais estruturais das lâmpadas. Os fósforos, que contém os elementos de terras raras são tratados e descartados em aterros sanitários, ou são enviados para usinas de produção de cimento para coprocessamento, acarretando em desperdício de ETR. A reciclagem dos fósforos somente é feita por algumas empresas estrangeiras.

Uma avaliação preliminar mostra que o potencial de reciclagem de ETR provenientes de fósforos de lâmpadas fluorescentes poderia superar a produção brasileira atual.

Nesse trabalho também são apresentadas alternativas para a obtenção dos pós de fósforos contendo terras raras, e a extração das mesmas para separação nos ETR de interesse.

Palavras-chave

terras-raras, reciclagem de lâmpadas fluorescentes, fontes secundárias de terras-raras.

ABSTRACT

Due to decreasing supply, occasioned by the Chinese monopoly together with export restrictions, it is necessary to search for new sources of these rare-earth elements (REE). Besides the search for new mineral deposits and reopening of old mines, countries begin to allocate research resources to obtain from secondary sources, such as post consumption, which is the reprocessing of finished materials to obtain the rare earths. In this work we intend to address obtaining rare earth through recycling of fluorescent lamps, being an alternative to mining processes currently studied.

In Brazil, more than ever there are companies dealing with the recycling of lamps, and the reuse only goes up to structural metals and mercury lamps. The phosphorous , which contains rare earth elements are treated and disposed of in landfills, or are sent to cement plants for co-processing, resulting in a waste of REE. The recycling of phosphorous is only made in some foreign companies.

A preliminary evaluation shows that the potential for recycling of REE phosphors from lamps could overcome the current Brazilian production.

This work also presented alternatives for obtaining the powder containing rare earth phosphors, and the extraction to separate the REE interest.

Keywords

rare earths, fluorescent lamps recycling, rare earths secondary resource.

1 | INTRODUÇÃO

1.1 | As Terras Raras

As terras raras são um conjunto de elementos localizados na série dos lantanídeos da tabela periódica, acrescidos de Ítrio e Escândio (Tabela 1). A denominação se deve as descobertas dos compostos. Inicialmente isolados na forma de óxidos, foram chamados de “terras”, devido à nomenclatura dada na época a todos os óxidos de metais. Por apresentarem propriedades similares (Com exceção do Ítrio, Escândio e Lutécio, diferem entre si apenas por um elétron no sub orbital 4f), pela crença de que eram encontrados apenas em minerais oriundos da Escandinávia, e pela dificuldade de separação (Os óxidos ocorrem em agregados minerais mistos), foram chamadas “raras”. Hoje em dia sabe-se que ocorrem em mais abundância na crosta terrestre do que uma série de outros elementos (O elemento mais raro da série, o Túlio, é ainda sim mais abundante na crosta terrestre do que metais como a prata e o mercúrio).

Os Elementos de Terras Raras (ETR) são imprescindíveis na sociedade moderna. Possuem diversas aplicações em tecnologias atuais, desde catalisadores para a produção de combustíveis até ímãs permanentes para utilização em turbinas eólicas, discos rígidos de computadores e alto falantes. As terras raras estão presentes no nosso cotidiano em *tablets*, celulares, televisores e lâmpadas fluorescentes, e mesmo que muitas vezes não nos demos conta disso, dependemos delas para viver.

O primeiro registro dos minerais de terras raras data de 1787, quando o mineralogista Carl Axel Arrhenius descreve um mineral negro recolhido em uma pedreira próxima à cidade de Ytterby, na Suécia. A partir de amostras do mineral enviadas por Arrhenius, o químico e mineralogista finlandês Johan Gadolin isolou um óxido desconhecido, ao qual deu o nome de ytteria, uma referência a Ytterby. Em homenagem a Gadolin, o mineral passa a ser chamado de gadolinite. A ytteria seria considerada um material puro, chamado ítria.

Mais tarde, em 1803, um mineral recolhido em Bastnäs, uma localidade próxima de Riddarhyttan, na Suécia, é analisado por Jöns Jacob Berzelius e Wilhelm Hisinger, que obtêm um óxido branco ao qual dão o nome de ceria, depois identificado como um óxido de cério. O ítrio é isolado por Friedrich Wohler em 1828 como um extrato impuro de ítria (mais tarde demonstrado como composta de três elementos: ítrio, érbio e térbio).

Em 1839 Carl Gustav Mosander, um assistente de Berzelius, consegue separar do óxido de cério dois componentes. Deu a designação de lanthana ao óxido que obteve, demorando três anos até conseguir separar o lanthana no seu didymia (gêmeo) e em lantânio puro. O didymia, não separável pelas técnicas usadas por Mosander, era ainda uma mistura de óxidos (óxido de praseodímio e óxido de neodímio).

Em 1842 Mosander também separou o ytteria em três óxidos: ytteria pura, terbia e erbia. Ao elemento que dava origem a sais rosados Mosander deu o nome de terbium; ao que produzia peróxidos amarelados erbium. Estavam assim isolados o térbio e o érbio.

Tabela 1. Etimologia das terras-raras.

Nome	Etimologia
Lantânio	do grego "lanthanon", escondido.
Cério	da deusa romana da fertilidade Ceres.
Praseodímio	do grego "praso", verde, e "didymos", gêmeo.
Neodímio	do grego "neo", novo, e "didymos", gêmeo.
Promécio	Do titã Prometheus, que deu o fogo aos mortais.
Samário	em honra de Vasili Samarsky-Bykhovets, descobridor do mineral samarskite.
Európio	de Europa, o continente.
Gadolinio	em honra de Johan Gadolin (1760-1852), um dos primeiros investigadores das terras raras.
Térbio	de Ytterby, uma localidade da Suécia onde se localiza a pedreira partir de cujos minerais foi isolado.
Disprósio	do grego "dysprositos", difícil de obter.
Hólmio	de Holmia, a designação latinizada da cidade de Estocolmo, cidade natal de um dos seus descobridores.
Érbio	de Ytterby, uma localidade da Suécia.
Túlio	a cidade mítica de Thule.
Ítérbio	de Ytterby, uma localidade da Suécia onde se localiza a pedreira partir de cujos minerais foi isolado.
Lutécio	De Lutetia, o nome latino da cidade de Paris.
Ítrio	(Ytterby, vila sueca perto de Vaxholm).
Escândio	(do latim científico "scandium", e este de "Scandi", Escandinávia).

Em 1860, os nomes dos dois elementos são trocados, causando confusão na comunidade científica e casos de isolamento de elementos que já haviam sido descobertos, como o mosandrium e decipium.

Em 1878, Marc Delafontaine e Jacques-Louis Soret usam a recém inventada técnica de espectroscopia de chama e descrevem um espectro óptico complexo, que indicavam a presença de mais do que um elemento. Esse elemento seria conhecido como Hólmio, e seria separado quimicamente e isolado, junto como Túlio, no ano seguinte, 1879, por Per Teodor Cleve. Também em 1879, o químico francês Paul Émile Lecoq de Boisbaudran isolou um novo elemento, o samarium (samário), a partir do mineral samarskite. Na mesma época, em 1878, Jean-Charles Galissard de Marignac separa o Itérbio, e em 1880 isola o Gadolínio, nome dado em honra de Johan Gadolin. O escândio foi descoberto por Lars Fredrick Nilson em 1879 enquanto trabalhava com sua equipe na busca de metais terras raras mediante análise espectral dos minerais euxenita e gadolinita.

Em 1885, o químico austríaco barão Carl Auer von Welsbach consegue isolar o praseodímio e o neodímio a partir do didímio. A separação é feita a partir de análises espectroscópicas. O disprósio foi identificado pela primeira vez em 1886, em Paris, pelo químico francês Paul Émile Lecoq de Boisbaudran; entretanto, o elemento foi isolado na forma relativamente pura somente após o desenvolvimento das técnicas de troca iônica e redução metalográfica, na década de 1950.

Análises espectroscópicas de amostras da samaria, ytteria e samarskite, realizadas por William Crookes, Lecoq de Boisbaudran e Eugène-Anatole Demarçay entre 1886 e 1901,

revelaram linhas espectrais que indicavam a presença de um elemento desconhecido, que quando em 1901 foi isolado por cristalização fraccionada por Eugène-Anatole Demarçay, foi designado por europium (europio). O lutécio, foi descoberto de forma independente em 1907 pelo cientista francês Georges Urbain e o mineralogista Carl Auer von Welsbach. Ambos encontraram o lutécio como impureza do mineral itérbio que o químico suíço Jean Charles Galissard de Marignac, e a maioria dos seus colegas, acreditaram como um material puro.

Nos princípios do século XX, o exato número de terras raras era pouco claro. Quando Henry Moseley descobre a relação entre o espectro e raios-X de um elemento químico e seu número atômico, se conclui que o número de elementos químicos pertencentes aos lantanídeos teria de ser 15. Ainda faltava a descoberta do elemento com número atômico 61, o promécio. A prova da existência do promécio só foi obtida em 1945 por Jacob A. Marinsky, Lawrence E. Glendenin e Charles D. Coryell durante a análise dos subprodutos da fissão do urânio. Entretanto, demasiadamente ocupados com pesquisas relacionadas com projetos de defesa durante a Segunda Guerra Mundial, não anunciaram a descoberta até 1947.

1.2 | Lâmpadas

As lâmpadas incandescentes foram um dos primeiros tipos de lâmpadas existentes. Originalmente desenvolvidas por Thomas Edison, elas utilizam um processo de irradiação termal para produzir luz. A corrente elétrica passa por um filamento de tungstênio, que é então aquecido a mais de 2000⁰C e gera

iluminação. Esse tipo de lâmpada é extremamente ineficiente, visto que grande parte da energia despendida é perdida sob a forma de calor.

Existe outro tipo de lâmpada incandescente, chamada lâmpada de halógeno. Nas lâmpadas de incandescência convencionais, os átomos de tungstênio depositam-se na superfície interna da ampola, o que significa que a ampola deverá ser suficientemente grande para evitar o seu rápido escurecimento. Já as lâmpadas de halogéneo, são preenchidas com gases inertes e halogênios (iodo, cloro, bromo) que capturam os átomos de tungstênio e os transportam de volta para o filamento. Com isto, o tamanho da lâmpada pode ser reduzido significativamente, emitindo uma luz mais brilhante e tendo uma maior durabilidade (ARAÚJO, 2000).

Com o desenvolvimento tecnológico, lâmpadas mais eficientes foram criadas, funcionando a partir de uma descarga elétrica passada em gases rarefeitos. A diferença de tensão nos polos da lâmpada rompe a rigidez dielétrica do meio, causando a excitação de átomos, que ao voltarem a seus estados iniciais, liberam luz. Essas lâmpadas são muito mais econômicas, e estão substituindo as incandescentes em ritmo acelerado no mercado brasileiro.

Por último temos as lâmpadas de indução, cujo princípio é o mesmo das lâmpadas de descarga, com a diferença de que a descarga no gás é produzida por um campo magnético externo, sem a existência de eletrodos. Os dois últimos tipos são agregados segundo o Instituto Brasileiro de Defesa do Consumidor (Idec) como lâmpadas fluorescentes.

As lâmpadas comerciais são um problema do ponto de vista ambiental desde meados do século XX. São produzidas com diversos materiais perigosos e não possuem uma logística reversa adequada para evitar danos ao meio ambiente. O principal material perigoso presente é o mercúrio, metal pesado danoso à saúde humana, causador de diversas enfermidades. O mercúrio é protagonista de um dos maiores desastres ambientais da história, o Desastre de Minamata, cujo nome passou a ser a designação da síndrome associada à exposição excessiva ao mercúrio. Os sintomas da Doença de Minamata incluem distúrbios sensoriais nas mãos e pés, danos à visão e audição, fraqueza e, em casos extremos, paralisia e morte (GEORGE, 2001).

Nesse trabalho pretende-se abordar a obtenção de terras raras por meio da reciclagem de lâmpadas fluorescentes, sendo uma alternativa aos processos de mineração atualmente estudados. O objetivo geral do trabalho é fornecer respostas sobre a viabilidade da reciclagem de fósforos contidos em lâmpadas fluorescentes, para a finalidade de obtenção de terras raras. Os objetivos específicos consistem no diagnóstico do mercado brasileiro de terras raras e de lâmpadas, um estudo das tecnologias existentes para a recuperação das terras raras a partir de fósforos de lâmpadas fluorescentes, e uma discussão sobre a questão da reciclagem de lâmpadas no Brasil.

1.3 | O Mercado de Terras-Raras

O mercado mundial de terras-raras, em valor, aumentou de US\$ 1 bilhão, em 2009, para cerca de US\$ 11 bilhões em 2011 (MCKINSEY, 2011). Apesar desse crescimento, é um mercado ainda muito pequeno quando comparado com o do petróleo, de

cerca de US\$ 3 trilhões, e com o de minério de ferro, de cerca de US\$ 200 bilhões (LIMA, 2011).

O conjunto das terras raras tem sua primeira utilização mesmo antes da descoberta de todos os elementos que o compõe. A primeira aplicação comercial data de 1883, com o desenvolvimento da iluminação a gás, sendo utilizados nas camisas dos lampiões (Lapido-Loureiro, 2013).

Nos anos 1960, o lantânio era largamente utilizado na indústria do vidro com aplicações óticas, e o cério como ingrediente para polimento. O didímio, mistura do praseodímio com neodímio, estava presente na indústria vítrea para coloração. Em 1965, os EUA começam a aplicar o európio como fósforo de televisões em cores, e a partir de 1970, o samário começa a ser usado como ingrediente para um novo tipo de imã, composto de uma liga de samário e cobalto. Desde a década de 1980 surge um novo tipo de imã, formado por uma liga de neodímio, ferro e boro (HURST, 2010). Os imãs permanentes se tornam a maior aplicação de terras raras até hoje. A Tabela 2 relaciona os elementos de terras raras por aplicação.

O mercado de terras raras já foi dominado por diversos países, em momentos diferentes. De acordo com Lapido-Loureiro (2013), a cronologia sobre a indústria de terras raras apresenta seis períodos importantes, como mostra a Tabela 3.

Em 1927, Ding Daoheng, um professor chinês, descobriu depósitos de ferro em Bayan Obo, uma região no interior da Mongólia, na China, onde foi descoberto que havia também bastnaezita e monazita. Nos anos 1950, essa mina começa a produzir ferro e aço, e também recupera terras raras (HURST, 2010). A China passa a desenvolver competência na área desde então.

Tabela 2. Elementos de Terras Raras, por Aplicação.

Aplicação	Elementos																
	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ligas Metálicas	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Baterias			x	x	x	x	x				x						
Catalisadores		x	x	x	x	x		x	x	x		x	x	x	x		x
Cerâmicas	x	x	x	x	x	x		x	x	x		x	x	x	x		x
Eletrônicos		x	x	x	x	x					x	x		x			
Fertilizantes			x	x		x											
Vidros	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Lâmpadas	x	x	x	x	x			x	x		x	x	x	x	x		
Lasers	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Imãs				x	x	x		x	x	x	x	x	x				
Usos Médicos e Farmacêuticos			x	x		x		x	x	x			x	x			x
Absorção de Nêutrons		x		x				x	x	x		x	x	x			
Fósforos	x	x	x	x			x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

Fonte: Bleiwass, Donald I. Gambogi, Joseph. Preliminary Estimates of the Quantities of Rare-Earth Elements Contained in Selected Products and in imports of Semimanufactures Products to the United States. USGS, 2010. (Adaptado).

No ano de 1986, três cientistas chineses propuseram ao líder do país na época, Deng Xiaoping, um plano de aceleração de desenvolvimento de tecnologia. O Programa 863 foi criado, contemplando uma série de áreas chaves para investimentos, dentre elas a pesquisa em terras raras. Esse mercado é percebido pela China como estratégico, como pode ser visto

por uma frase do líder da China na época. Em 1992, o então líder do Partido Comunista, Deng Xiaoping, teria dito que, se “o Oriente Médio tem petróleo, nós temos os elementos de terras raras”.

Tabela 3. Cronologia da Indústria de Terras Raras.

1885 – Início da produção em larga escala, a partir das areias monazíticas brasileiras. Brasil é maior produtor mundial até 1915, quando passa a alternar essa posição com a Índia.

1952 – África do Sul torna-se o maior produtor mundial, com produção a partir de depósitos monazíticos.

1960 – Os EUA assumem a liderança, produzindo principalmente a partir de depósitos de bastnaezita localizados na Califórnia.

1970 – Austrália se torna um importante player, produzindo elementos de terras raras a partir de depósitos monazíticos.

1980 – A China aparece como mais importante produtor de terras raras, com imensas reservas nos depósitos bastnaezíticos-carboníticos da mina de Bayan Obo. A política designada “Programa 863”, implantada no governo de Deng Xiaoping, estimula a pesquisa e produção chinesas.

2000 – A China atinge 97% do comércio mundial de terras raras no início do século XXI. Por razões estratégicas, a China começa a impor restrições às exportações de terras raras, causando uma disparada dos preços das terras raras no mercado internacional. Começa uma nova onda mundial de investimentos em novas e antigas minas de terras raras, para suprir a alta demanda.

Fonte: Lapido-Loureiro, 2013, adaptado.

Onze anos após o Programa 863, o ministério da ciência e tecnologia chinês anuncia o Programa 973. É o maior programa de pesquisa básica na China até então, destinando verbas de até \$1.46 milhão de dólares para diversas linhas estratégicas de pesquisas, dentre elas as pesquisas em terras raras.

Na época, as pesquisas eram destinadas principalmente a processos mais eficientes de refino de óleo combustível (HURST, 2010).

Entre 1978 e 1989, a produção chinesa de terras raras subiu em média 40% ao ano (HURST, 2010). Desde então, a China vem gradualmente ocupando o posto de líder mundial no mercado de terras raras. A mão de obra barata fragilidade nas legislações ambientais permitem que a China exporte ETR a preços extremamente baixos, acarretando em um desestímulo de investimento dos demais países produtores. Empresas como a americana Molycorp diminuíram sua produção, ou abandonaram o mercado devido à falta de competitividade. Em contrapartida, empresas chinesas tentaram comprar essas empresas, alertando o mundo para o monopólio que viria a seguir.

Desde os anos 2000 a China vem restringindo as exportações de ETR, conseqüentemente aumentando seus preços (Lapido-Loureiro, 2013). E enquanto o consumo mundial aumenta de forma significativa, a política chinesa causa um excesso de demanda em relação à oferta. O consumo anual de ETR foi de aproximadamente 136.000 toneladas em 2010 e é estimado para 200.000 toneladas em 2014 (HUMPHRIES, 2010). Em 2016, esse mercado deverá ser de aproximadamente 258 mil toneladas (LIMA, 2011). Essas estimativas consideram além das exportações chinesas, as duas minas mais promissoras existentes atualmente: a mina de Mountain Pass, operada pela Molycorp Inc. nos EUA, e a mina de Mt. Weld, operada pela Lynas Corporation, na Austrália. É importante ressaltar que as duas minas fora da China serão responsáveis

por aproximadamente 42.000 toneladas do total de suprimento de terras raras mundial, demonstrando o interesse global em se defender da política monopolista chinesa.

Com relação aos preços, a maioria das terras raras atingiu seus níveis mais baixos entre 2002 e 2003, antes de começar a subir gradualmente até 2006. A taxa de aumento acelerou-se a partir desse ano, havendo um primeiro pico em 2008 e um grande pico de preços em 2011. Atualmente existe uma estabilização, mas que pode mudar a qualquer momento devido aos aumentos nas restrições de exportações chinesas. A Tabela 4 mostra os preços dos elementos de terras raras listados na forma de óxidos e metais em bolsa, em 2014.

Tabela 4. Preço dos Óxidos e Metais de Terras Raras em 2014.

ETR	Preço Óxido (US\$/kg)	Preço Metal (US\$/kg)
Lantânio	5,80	13,00
Cério	5,50	12,00
Praseodímio	130,00	175,00
Neodímio	72,00	98,00
Samário	-	30,00
Európio	980,00	-
Gadolínio	41,00	95,00
Térbio	800,00	1900,00
Disprósio	525,00	750,00
Érbio	72,00	225,00
Ítrio	20,00	74,00
Escândio	7000,00	15500,00

Fonte: Mineral Fund Advisory Pty. Ltd., 2014.

Devido à diminuição da oferta, ocasionada pelo monopólio chinês em conjunto com restrições de exportação, faz-se necessária a busca por novas fontes desses elementos de terras raras (ETR). Além da busca por novos depósitos minerais e reabertura de antigas minas, os países começam a alocar recursos em pesquisas para a obtenção a partir de fontes secundárias, sejam elas pré-consumo, que são os rejeitos de outros processos de mineração ou de produção, ou pós consumo, que consiste no reprocessamento de materiais acabados para a obtenção das terras raras.

No Brasil, as reservas de minerais de TR mais expressivas localizam-se nos municípios de Presidente Figueiredo (AM) e de Catalão (GO). A província mineral de Pitinga, em Presidente Figueiredo (AM), apresenta dois milhões de toneladas de xenotímio, um minério rico em elementos de terras raras pesados, com 1% de ítrio, e a de Catalão (GO), onde a Anglo American Brazil é proprietária de um depósito com 1,1 milhão de toneladas de fosfato contendo cério e lantânio, ao teor de 7,6%, e baixíssimos teores de urânio e tório, elementos radioativos e que não são de interesse (ROCIO *et al.*, 2012).

Segundo dados do Departamento Nacional da Produção Mineral, em 2010, o Brasil importou compostos químicos e produtos manufaturados com elementos de TR no montante de US\$ 14,1 milhões FOB. No mesmo ano, o montante de compostos químicos e produtos manufaturados foi de US\$ 1,4 milhão FOB (ROCIO *et al.*, 2012).

1.4 | O Mercado de Lâmpadas

Desde o apagão de 2001, as lâmpadas fluorescentes vêm se incorporando à vida do brasileiro. Nos últimos quatro anos, esse tipo de produto apresentou um crescimento de consumo da ordem de 20% ao ano (MOURÃO, 2012).

A produção brasileira de lâmpadas é ínfima quando comparada ao volume importado atualmente. As importações são provenientes principalmente da China. O quantitativo anual de lâmpadas comercializadas no Brasil é estimado entre 250 e 300 milhões de unidades de acordo com empresa paulista especializada no setor de iluminação, Avant (MOURÃO, 2012) e a Associação Brasileira da Indústria de Iluminação - Abilux.

As lâmpadas possuem diversos materiais em seus componentes. Os terminais são de alumínio ou plástico, enquanto os eletrodos são feitos de tungstênio, níquel, cobre ou ferro. Esses materiais não apresentam grandes riscos ao meio ambiente, diferentemente do mercúrio, conforme já explicitado. A Tabela 5 mostra os diferentes tipos de lâmpadas e a quantidade média de mercúrio em cada.

Além desses componentes, as lâmpadas possuem uma camada branca, chamada fósforo, que reveste o tubo de uma lâmpada fluorescente padrão. É geralmente um clorofluorofosfato de cálcio, com pequenas quantidades de antimônio e manganês (1 a 2%) na matriz de fósforo. A quantidade destes componentes menores pode mudar ligeiramente dependendo da cor da lâmpada. Uma lâmpada padrão de 40W tem cerca de 4 a 6 gramas de poeira fosforosa (ZANICHEL, 2004). A composição é de 2-5% da massa total da lâmpada (YANG *et al.*, 2013).

Tabela 5. Tipos de Lâmpada e Quantidades de Mercúrio.

Tipo de lâmpadas	Potência	Quantidade média de mercúrio	Varição das médias de mercúrio por potência
	(W)	(g)	(g)
Fluorescentes Tubulares	15 a 110	0,015	0,008 a 0,025
Fluorescentes Compactas	5 a 42	0,004	0,003 a 0,010
Luz Mista	160 a 500	0,017	0,011 a 0,045
Vapor de Mercúrio	80 a 400	0,032	0,013 a 0,080
Vapor de Sódio	70 a 1000	0,019	0,015 a 0,030
Vapor Metálico	35 a 2000	0,045	0,010 a 0,170

Fonte: ZANICHEL *et al.* Reciclagem de lâmpadas Aspectos Ambientais e Tecnológicos, PUC Campinas, Campinas, 2004.

É na poeira fosforosa que se encontram os elementos de terras raras (ETR). Nas lâmpadas fluorescentes existem seis ETR geralmente: La, Ce, Eu, Gd, Tb e Y. Na Tabela 6 é mostrada a composição de um dos tipos de poeira fosforosa, baseada em análises de fluorescência de raios-X.

A determinação da quantidade total de terras raras no mercado, em cada aplicação, pode ser aproximada a partir da especiação do metal em cada aplicação, da quantidade desse metal e o número de unidades comercializadas por unidade de tempo. Com base nessas informações e nos dados expostos

anteriormente, a Tabela 7 mostra uma estimativa da quantidade de terras raras passíveis de recuperação por meio de reciclagem.

Tabela 6. Composição Química de Poeira Fosforosa (Análise de Fluorescência de Raios-X).

	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Eu ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇
Massa (%)	17,8	4,1	2,4	1,2	1,1	0,6

Fonte: YANG *et al.* Selective extraction and recovery of rare earth metals from phosphor powders in waste fluorescent lamps using an ionic liquid system. Journal of Hazardous Materials 254– 255 (2013) 79– 88.

Tabela 7. Estimativa de Massa de Elementos de Terras Raras Passível de Recuperação por Meio de Reciclagem.

Quantidade de Lâmpadas Comercializadas no Brasil	300 milhões de unidades					
Massa Média de Poeira Fosforosa por Lâmpada de 40W (g)	4 - 6					
ETR	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Eu ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇
Percentual de Terras Raras	17,8	4,1	2,4	1,2	1,1	0,6
Massa ETR Passível de Recuperação (ton./ano)	215,7 – 323,6	49,7 – 74,6	29,1 – 43,6	14,5 – 21,7	13,3 – 19,9	7,3 – 10,9

Fonte: Elaboração própria.

As estimativas são pouco precisas, devido a grande variação dos tipos de lâmpadas e sua composição. Outra dificuldade é que as companhias consideram esse tipo de informação como confidencial. Mesmo assim, se comparados à produção brasileira dos mesmos compostos de ETR, temos uma amostra do potencial da reciclagem. A Tabela 8 mostra a produção mundial de ETR.

Para efeito de comparação, temos o mercado americano de fósforos. A Tabela 9 estima a tonelagem métrica dos óxidos de terras raras utilizados em fósforos de lâmpadas fluorescentes comercializados em 2010.

Tabela 8. Reservas e Produção Mundial de ETR.

Países	Reservas (103 t)	Produção (t)		
	2011(p)	2010(r)	2011(p)	%
Brasil	40(1)	249	290(3)	0,2
China	55.000	130.000	130.000	97,5
Índia	3.100	2.800	3.000	2,3
Austrália	1.600	-	-	-
Estados Unidos da América	13.000	-	-	-
CEI (2)	19.000	nd	nd	nd
Malásia	30	30	30	0
Outros países	22.000	nd	nd	nd
TOTAL	113.770	133.079	133.320	100

Fonte: Adaptado de DNPM/DIPLAM; USGS – Mineral Commodity Summaries 2012. (1) Reserva lavrável; (2) Comunidades dos Estados Independentes (Rússia) e outras repúblicas da ex-União Soviética; (3) refere-se à produção de monazita no município de São Francisco do Itabapoana - RJ; (-) dado nulo; (nd) não disponível ou desconsiderado; (0,0) menor que a unidade de referência; (r) revisado; (p) dado preliminar.

Conforme o explicitado, o potencial de reciclagem de ETR provenientes de fósforos de lâmpadas, em uma análise superficial, poderia superar a produção brasileira atual.

Tabela 9. Massa de Óxidos de Terras Raras Comercializados em 2010 nos EUA, por Aplicação de Fósforos de Lâmpadas Fluorescentes.

Aplicação	Produto	Massa do Composto Comercializada em 2010 (Ton. Métrica).				
		CeO ₂	Eu ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Y ₂ O ₃
Fósforos	Lâmpadas Fluorescentes	130	50	200	56	740

Fonte: Bleiwas, Donald I. Gambogi, Joseph. Preliminary Estimates of the Quantities of Rare-Earth Elements Contained in Selected Products and in imports of Semimanufactures Products to the United States. USGS, 2010. Adaptado

2 | RECICLAGEM DE FÓSFOROS DE LÂMPADAS

Em 2010 foi aprovada a lei 12.305, que estabelece a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). É um documento amplo, desenhado para acabar com práticas que agridem o meio ambiente, criando mecanismos que favoreçam a reciclagem e a reutilização, bem como a redução de insumos utilizados. Para o alcance dos objetivos da PNRS, a mesma estabelece como principal instrumento a logística reversa. Como definido no inciso XII do artigo 3º “logística reversa é o instrumento de desenvolvimento econômico e social caracterizado por um conjunto de ações, procedimentos e meios destinados a viabilizar a coleta e a restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial, para reaproveitamento, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada” (MOURÃO, 2012). A PNRS para incentivar essa prática cria linhas de financiamento específicas, e cobra das empresas acordos setoriais para garantir a diminuição do lixo nas grandes cidades. Muito embora existam mecanismos legais destinados a aumentar a reciclagem no Brasil, das quase 300 milhões de lâmpadas comercializadas no país atualmente, apenas 6% passam por algum processo de reciclagem antes da disposição final em aterros sanitários (MOURÃO, 2012).

Devido à necessidade da descontaminação das lâmpadas fluorescentes, no Brasil existem 08 principais empresas responsáveis pelo serviço, sendo elas: Apliquim Brasil Recicle, Naturalis Brasil, Tramppo, Hg Descontaminação, Recitec, Sílex, Mega Reciclagem e RL Higiene. A empresa Apliquim Brasil Recicle é a líder de mercado, reciclando cerca de oito milhões

de lâmpadas por ano. A Tabela 9 apresenta algumas dessas prestadoras de serviço de tratamento de lâmpadas e o valor cobrado pelo tratamento (MOURÃO, 2012).

No entanto, por mais que já existam empresas tratando da reciclagem das lâmpadas, o reuso só vai até o mercúrio e metais estruturais da lâmpadas. Os fósforos são tratados e descartados em aterros sanitários, ou são enviados para usinas de produção de cimento para coprocessamento, acarretando em um desperdício de ETR. A reciclagem dos fósforos somente é feita em algumas empresas estrangeiras, como a Rhodia e a OSRAM.

Os processos de reciclagem das lâmpadas variam de acordo com o modelo do produto. Basicamente, separam-se os componentes de metal (terminais de alumínio, soquetes e estruturas metálicas), o vidro (em forma de tubo, cilindro ou outro formato), o pó fosfórico e, principalmente, o mercúrio, que é extraído e recuperado em seu estado líquido elementar. Todos os processos ocorrem em circunstâncias especiais e em ambiente controlado, para que não haja a contaminação do ambiente.

Tabela 10. Principais Recicladoras de Lâmpadas no Brasil.

Empresa	Custo	Observação/Limitação
Apliquim Recycle	R\$100,00/100 UN	Fazem o recolhimento com faturamento mínimo de até 1000 lâmpadas: R\$1.420,00. Para Hg líquido depende de cada caso.
Hg Descontaminação	R\$68,00/100 UN+R\$50,00/ coleta	-
Mega Reciclagem	R\$54,00/100 UN	-
Naturalis Brasil	Não informou	-
Recitec	-Lâmpadas inteiras queimadas: R\$0,95/UN -Lâmpadas quebradas: R\$5,00/UM -Transporte em Belo Horizonte: R\$300,00.	- Impostos não incluídos
Tramppo	R\$1,50/uni	-

Fonte: Adaptado de CUSSIOL, N.A.M. CICLO DE DEBATES SAÚDE SEM DANO – PROJETO HOSPITAIS SAUDÁVEIS, 1, 2011, Belo Horizonte. Alternativas de substituição e descarte de equipamentos que contém mercúrio.

As etapas do processo de descontaminação e reciclagem são descritas a seguir, com base no processo utilizado na Apliquim Brasil Recycle (2014):

- i) Recebimento de lâmpadas: As lâmpadas são descarregadas do caminhão e inspecionadas para a verificação de intercorrências.
- ii) Ruptura Controlada: Nesta etapa, as lâmpadas são rompidas por esmagamento ou corte em equipamento enclausurado e sob pressão negativa, para que não haja

fuga de vapor de mercúrio. Os soquetes/terminais das lâmpadas são separados e seguem para o processo de trituração, onde o metal reciclável é segregado.

- iii) **Separação dos Componentes:** Após a ruptura controlada das lâmpadas e segregação do metal, o vidro e o pó de fósforo são segregados através de atrito e exaustão forçada em um equipamento chamado separador ou através da limpeza interna dos tubos por sopro e exaustão forçada. Nesta etapa, o vidro sai do equipamento descontaminado e pronto para ser comercializado para as indústrias de beneficiamento. O pó de fósforo contaminado com mercúrio segue para o processo de desmercurização.
- iv) As lâmpadas quebradas são inseridas nesta etapa do processo.
- v) **Desmercurização Térmica e Destilação:** A desmercurização térmica e destilação são realizadas em um equipamento chamado retorta. Neste equipamento, o pó de fósforo contaminado com mercúrio, termômetros, amálgamas e resíduos mercuriais são aquecidos a uma temperatura de aproximadamente 480°C e baixa pressão. O mercúrio é extraído com cerca de 99,9% de pureza, e os demais materiais saem do processo descontaminados.
- vi) **Controle de Emissão de Gases:** O vapor de mercúrio, capturado na etapa de ruptura controlada e separação dos componentes, segue para o Sistema de Controle de Emissão de Gases, composto por filtros de cartucho para a retenção do particulado e filtro de carvão ativado que retém os vapores de mercúrio.

3 | OBTENÇÃO DE TERRAS RARAS A PARTIR DE FÓSFOROS DE LÂMPADAS FLUORESCENTES

Existem nas lâmpadas fluorescentes geralmente cinco tipos de fósforos contendo terras raras: o fósforo vermelho $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (YOX); os fósforos verdes $LaPO_4:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ (LAP); $(Gd, Mg)B_5O_{12}:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ (CBT); $(Ce, Tb)MgAl_{11}O_{19}$ (CAT); e o fósforo azul $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ (BAM). Além desses fósforos, também existem halofosfatos adicionados para melhor renderização das cores, porém esses fósforos não contêm terras raras (muito embora estejam presentes em frações de até mais de 50%, diminuindo o valor econômico do fósforo) (LIU *et al.*, 2013).

A cadeia produtiva dos elementos de terras raras pode ser decomposta em várias etapas. Da mina até o mercado, o mineral de interesse é britado, moído, separado por flotação, lixiviado, e separado em células de extração por solvente. A partir dessa etapa segue o refino dos óxidos e produção de ligas e materiais de aplicação final (catalisadores, ímãs, etc.) (LIMA, 2011). A Figura 1 ilustra a cadeia produtiva dos elementos terras-raras.

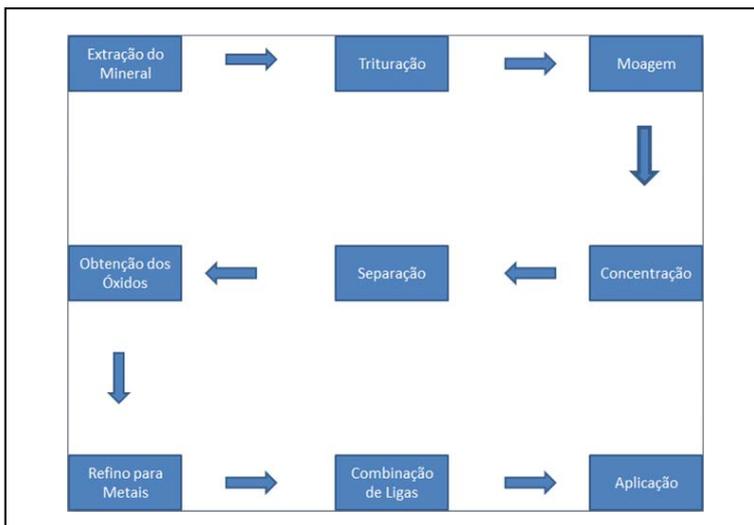


Figura 1. Cadeia produtiva de terras raras (Fonte: LIMA, Paulo César Ribeiro. TERRAS-RARAS: A IMPORTÂNCIA DE UM PLANO ESTRATÉGICO. Cadernos Aslegis, n.42, p. 11-36, jan/abr 2011. Adaptado).

Dentro da questão de reciclagem, os métodos discutidos a seguir entram na parte de concentração e separação da cadeia produtiva, produzindo matéria prima para abastecer o restante da indústria. São estudadas alternativas para a obtenção dos pós de fósforos contendo terras raras, e a extração das mesmas para separação nos ETR de interesse.

Três opções de reciclagem são discutidas: Reuso direto dos fósforos nas novas lâmpadas; Reciclagem dos componentes individuais por meio físico-químicos; Ataque químico direto para recuperação das terras raras contidas nos fósforos. Os métodos dois e três são parecidos com os utilizados para a obtenção das terras raras de minérios (via hidrometalúrgica),

no entanto, o mercúrio presente nos fósforos necessita de tratamento técnico adequado, para que não seja perigoso para o ser humano.

Existem duas formas básicas de reciclagem: Desmontagem e processamento. E são divididas em vias úmida e seca. A desmontagem é feita basicamente cortando-se a lâmpada e soprando os fósforos para fora (método “*end cut*”), e funciona bem apenas para lâmpadas lineares (LIU *et al.*, 2013). A Figura 2 mostra diversos formatos de lâmpadas existentes no mercado, ilustrando a dificuldade do método de desmontagem.



Figura 2. Diversos formatos de lâmpadas fluorescentes. (Fonte: VOITILLE, 2014).

Já o processamento é feito para as outras formas e adotado por algumas grandes empresas no mundo (WEREC GmbH Company em Berlim, e a NKK Company no Japão) (LIU *et al.*, 2013), e conforme discutido acima, pelas recicladoras brasileiras. É feita uma cominuição das lampadas, com posterior separação dos vidros por peneiramento e separação gravimétrica. Um sistema complexo separa e purifica o mercúrio por via química. A seguir alguns métodos de separação dos fósforos são discutidos.

A separação pneumática é um método para separar as partículas de fósforos das misturas de lâmpadas. O método consiste na diferença entre as velocidades terminais de deposição de partículas esféricas, como determinado pela Lei de Stokes. TAKAHASHI *et al.* (1999) conseguiram, empregando um separador pneumático centrífugo, uma recuperação de 70% dos fósforos, e um aumento na concentração de terras raras nos mesmos de 13,3 para 29,7%. O separador utilizado foi um Separador Pneumático Centrífugo Turbo Classifier TC-25 (Nisshin Engineering Inc.), e o experimento contou com variações na rotação entre 4000-8000 rpm, e na vazão de ar entre 0,03-0,06 m³/s. A partir de uma matéria prima composta de 13,3% de fósforos contendo terras raras, 82,6% de halofosfatos, e 4,1% de vidro, os pesquisadores encontraram o ponto ótimo do sistema como sendo à 5000 rpm para a rotação do separador e 0,053 m³/s de vazão de ar (LIU *et al.*, 2013). Os resultados do experimento são decorrência da Lei de Stokes, onde a velocidade terminal tem dependência quadrática do diâmetro “d” da partícula “s”, e dependência linear com a diferença entre as densidades “ ρ_s ” da partícula “s” e do fluido “f”. Isso indica que o diâmetro das partículas tem um efeito mais pronunciado na separação pneumática do que a diferença entre as densidades dos materiais. Portanto, partículas finas e pesadas podem se depositar a mesma taxa que partículas grossas e mais leves, dificultando a eficiência do experimento (HIRAJIMA *et al.*, 2005b).

Para uma separação altamente precisa, a via úmida é preferida. TAKAHASHI *et al.* (2001, a, b) estudou a separação em meio denso para separar os halofosfatos (que não contém quantidades significativas de terras raras), dos fósforos de 3

bandas, usando diiodometano. A separação em meio denso consiste em se separar sólidos em função de suas densidades, usando como meio um fluido de densidade intermediária, onde o sólido de densidade mais baixa flutua e o de densidade mais alta afunda. O resultado foi um aumento de 4 a 5 vezes na concentração de terras raras. HIRAJIMA *et al* (2005b) fez modificações no processo de meio denso, com utilização de centrifugação e pré-tratamento das partículas com oleato de sódio, o que aumentou a eficiência de separação. A centrifugação é utilizada para aumentar a velocidade de sedimentação do material mais denso, melhorando a eficiência de separação. O pré-tratamento das partículas com oleato de sódio serve para melhorar a dispersão das partículas no meio, agindo como surfactante.

O procedimento usado por HIRAJIMA *et al.* (2005b) utilizou fósforos livres de mercúrios fornecidos por uma planta de reciclagem de lâmpadas em atividade, cuja composição foi analisada por meio de fluorescência de raios-X. A Tabela 10 mostra a composição dos fósforos utilizados no experimento.

O experimento investigou as seguintes variáveis: Velocidade de centrifugação, tempo de centrifugação, concentração da solução do meio denso, efeito do pré-tratamento com surfactante oleato de sódio. Os resultados mostraram que enquanto o aumento na velocidade de centrifugação melhorou timidamente a separação, um aumento no tempo de centrifugação não modificou a eficiência do processo.

Tabela 11. Composição Química de Mistura de Fósforos Após Remoção de Mercúrio.

Composição Química de Fósforos	
Elemento	Composição (%)
P ₂ O ₅	21
Cl	0,35
Sb ₂ O ₃	1,1
La ₂ O ₃	2
CaO	55
BaO	1,1
CeO ₂	0,95
MnO ₂	2,2
Y ₂ O ₃	8,1
Tb ₄ O ₇	0,59
SnO	3,9
Eu ₂ O ₃	0,48
HgO	0
Outros	3,23

Fonte: HIRAJIMA *et al.* Feasibility of an efficient recovery of rare earth-activated phosphors from waste fluorescent lamps through dense-medium centrifugation. Separation and Purification Technology 44 (2005) 197–204.

O aumento na eficiência também só é sentido em concentrações de solução de até 100kg/m³, pois em soluções mais concentradas ocorre um efeito pronunciado de agregação das partículas, que é deletério ao processo. A dispersão das partículas e seletividade do processo foi melhorada com a adição do oleato de sódio em concentração de 5x10⁻⁵ mol/dm³. A eficiência máxima do processo foi obtida nas seguintes

condições: Alimentação dos fósforos a 400kg/m^3 , pré-tratados com oleato de sódio a $5 \times 10^{-5}\text{mol/dm}^3$, em meio denso de diiodometano com 97% de pureza, com velocidade de centrifugação de 15.000rpm, durante 10 minutos (HIRAJIMA *et al.*, 2005b). O resultado foi a recuperação de 97,34% dos fósforos com valor econômico, e de mais de 90% da fração de halofosfatos. A concentração de terras raras final foi de 48,61%. Esses valores são melhores que os obtidos com a separação pneumática, e a viabilidade do processo é reforçada pela possibilidade de recuperação do diiodometano, evaporado em rotoevaporador a aproximadamente 60°C (HIRAJIMA *et al.*, 2005b). Como desvantagens do processo, temos o alto custo do diiodometano e sua alta toxicidade, mas caso algum outro meio seja estudado, é uma tecnologia promissora.

SHIMIZU *et al.* (2005) utilizou um processo complexo de extração com CO_2 supercrítico para a separação dos ETR. A extração supercrítica utilizando CO_2 apresenta diversas vantagens em relação as tradicionais extrações por solvente. A eficiência é aumentada devido a rápida transferência de massa em um fluido supercrítico. Além disso, a separação do soluto e do solvente é facilitada pela vaporização do CO_2 em pressões atmosféricas (SHIMIZU *et al.*, 2005). O sistema consistia em uma célula de reação a alta pressão, uma bomba de seringa, um cilindro de CO_2 líquido, uma serpentina de aquecimento, um regulador de pressão e células de coleta. Os elementos extraídos do material fluorescente foram ítrio e európio, por meio de fluido CO_2 supercrítico contendo complexos de tri-n-butilfosfato com HNO_3 e água. As eficiências de extração de Y e Eu foram de 99,7 e 99,8% respectivamente.

O experimento foi realizado utilizando-se um pó sintético, baseado em análises composicionais por ICP-AES de fósforos de rejeito reais. A composição do fósforo utilizado é mostrada na Tabela 12.

Tabela 12. Composição Química dos Fósforos.

Composição Química	
Elemento	%
Y	29,6
Eu	2,3
La	10,6
Ce	5
Tb	2,6

Fonte: SHIMIZU, R., SAWADA, K., ENOKIDA, Y., YAMAMOTO, I. Supercritical fluid extraction of rare earth elements from luminescent material in waste fluorescent lamps. *J. of Supercritical Fluids* 33 (2005) 235–241. 2005.

A flotação é uma forma de separação largamente empregada na indústria mineral. Baseia-se na capacidade de aderência de bolhas de ar em superfícies minerais específicas, fazendo minerais de interesse flutuarem em determinadas soluções, enquanto o rejeito decanta. É uma alternativa complexa devido a similaridade de hidrofobicidade entre os compostos dos fósforos (halofosfatos, aluminatos e boratos) e porque o tamanho das partículas é muito inferior aos tamanhos normalmente separados na indústria mineral (LIU *et al.*, 2013).

HIRAJIMA *et al* (2005a) pesquisaram a separação de halofosfatos dos fósforos de três bandas por meio de flotação. Os pesquisadores trabalharam com fósforos puros, depois com

misturas simulando fósforos reais, e por fim com os fósforos reais descartados.

Primeiramente uma avaliação do potencial zeta foi conduzida em um “Zeta Plus” (Brookhaven Instruments, Co. Ltd), a fim de determinar as propriedades de superfície dos fósforos e suas características de adesão. Também foram conduzidos estudos de tamanho de partículas (Analisador de partículas AS-CP3L, Shimadzu Co., Ltd, Japão), para estabelecer uma correlação entre o pH e a dispersão das partículas. Para os testes de flotação foram utilizados Dodecil Acetato de Amonia (DAA) Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) como coletores, HCl e NaOH como reguladores de pH, e metassilicato de sódio como dispersante (exclusivamente na flotação das misturas de fósforos puros) (HIRAJIMA *et al.*, 2005a).

O método foi usado em um esquema de duas células de flotação, para o tratamento de rejeitos de fósforos de plantas de reciclagem de lâmpadas. A eficiência global do processo foi de 0,43 para a flotação com DAA como coletor, e de 0,27 para a flotação com SDS como coletor. A eficiência foi calculada com base no balanço material das correntes, sendo igual a soma das quantidades de fósforos recuperadas nos concentrados e nos rejeitos menos um (HIRAJIMA *et al.*, 2005a).

Considerando as diferenças das propriedades magnéticas entre os pós de fósforos de lâmpadas, Tanaka *et al.* (2013) conseguiram obter purezas acima de 99% para fósforos de lantânio (fósforo verde) ($\text{LaPO}_4:(\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$), utilizando a separação magnética. Fósforos com alto teor de térbio são substancialmente mais paramagnéticos que fósforos baseados em európio ou halofosfatos. Ao dissolver as misturas de

fósforos em água deionizada e passar a mistura por uma coluna magnética. A mistura é separada da solução e depois uma solução de água com surfactante é passada pela coluna, para recuperação dos fósforos. Os autores sustentam que os fósforos vermelho ($Y_2O_3:Eu$), e azul ($BaAl_{10}O_{17}:Eu$), embora possuam similaridades em suas propriedades magnéticas, podem ser separados aplicando-se uma combinação de diversos surfactantes e várias etapas de separação.

Mesmo com o avanço nas técnicas de separação, a reutilização direta dos fósforos na indústria de lâmpadas não é recomendada, pois:

- i) Os fósforos reciclados são misturas de diferentes resíduos, com composição variando inclusive entre fabricantes.
- ii) Contaminação por mercúrio, mesmo que pequena caso haja a separação e purificação prévias.
- iii) Produtos obtidos sem a pureza necessária
- iv) Processos utilizados para a separação alteram a granulometria e composição dos fósforos.

Analisando os trabalhos científicos, o meio de se reciclar fósforos de lâmpadas ideal é a recuperação dos óxidos de terras raras contidos nos mesmos (ataque químico), e nova formulação dos fósforos (caso a aplicação seja essa, ou utilização em outros mercados).

TAKAHASHI *et al* (1999, 2001a, 2001b) utilizaram a separação hidrometalúrgica com ácido sulfúrico para a recuperação de terras raras a partir de fósforos usados. A lixiviação é um

método largamente empregado na indústria mineral para a concentração de minérios.

Os pós de fósforos, com concentração de 30kg/m^3 , foram lixiviados em concentrações de $1,5\text{ kmol/m}^3$, temperatura de $70\text{ }^\circ\text{C}$, durante 1 hora. Além das terras raras, uma série de outros compostos foram dissolvidos, como cálcio, sódio, magnésio, antimônio, manganês, ferro e alumínio. Por essa razão, foram realizados estudos de precipitação concomitantes.

Após a otimização dos parâmetros, uma mini planta foi rodada utilizando 10 kg de fósforos. Foi obtido um rendimento de 65% para o ítrio e 67% para o európio, com pureza de 98,2%. As outras terras raras não foram recuperadas por estarem na forma de fosfatos, ao invés de óxidos (não se dissolvem no ácido sulfúrico).

O ataque químico foi empregado de diversas formas, e todas com resultados satisfatórios por diversos pesquisadores. RADEKE *et al.* (1998) propôs a separação por via clorídrica, seguida por uma extração por solvente multifásica, e precipitação com ácido oxálico e calcinação, conseguindo uma pureza de 99,99% para o óxido de ítrio.

RABAH (2008) estudou a recuperação de ítrio e európio de lâmpadas fluorescentes por lixiviação sob pressão, com uma mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ como agente. A uma temperatura de $125\text{ }^\circ\text{C}$ e pressão de 5 Mpa, ocorreu uma dissolução de 96,4% de ítrio e de 92,8% de európio presentes na mistura.

YANG e colaboradores (2012) mostraram que a quantidade de Al_2O_3 presente na mistura dos fósforos é uma vantagem quando se opera a dissolução com ácido nítrico. Ocorre que o nitrato de alumínio formado funciona como agente de extração

das terras raras, da fase aquosa para a fase orgânica, em uma extração por solvente, melhorando a eficiência.

Grandes empresas já possuem rotas para a recuperação de terras raras de pós de fósforos de lâmpadas usadas. Tanto a OSRAM quanto a Rhodia trabalham com rotas baseadas em sucessivas etapas de lixiviação seletiva, para a dissolução dos diferentes ETR e das impurezas, que depois são separadas por processos de extração por solvente e precipitação.

Na OSRAM, após a separação mecânica e peneiramento, as lâmpadas passam por processos sucessivos de lixiviação. No primeiro passo, os halofosfatos são removidos por via clorídrica em temperaturas abaixo de 30°C. Nessas condições, os fósforos contendo terras raras são fracamente dissolvidos ou não dissolvidos. Após esse passo, o fósforo vermelho ($Y_2O_3:Eu^{3+}$) é removido por via clorídrica ou sulfúrica a temperaturas mais altas, entre 60 e 90 °C. O fósforo verde ($LaPO_4+Ce^{3+}$) necessita de temperaturas ainda maiores para dissolução, entre 120 e 230 °C, em via sulfúrica. Por fim, para a separação do fósforo azul ($BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$), é utilizada uma solução 35% de hidróxido de sódio, a 150 °C. Após esses passos, começa o refino para a produção de óxidos de terras raras para aplicações industriais (OTTO, 2012).

O processo apresenta alguns desafios: determinação quantitativa e qualitativa da composição das correntes de entrada (em particular da composição de terras raras e contaminantes presentes); desenvolvimento de métodos mecânicos para melhor separação de contaminantes grosseiros; e, desenvolvimento de métodos de extração com melhor eficiência.

O processo desenvolvido pela Rhodia (BRACONNIER & ROLLAT, 2010) consiste no ataque por via nítrica ou clorídrica, a altas temperaturas, e depois com dissolução em hidróxido de sódio concentrado, também a altas temperaturas. Após essas etapas, as terras raras são recuperadas por extração por solvente. Uma das dificuldades inerentes ao processo é que ele é otimizado apenas para lâmpadas produzidas na França, mas a composição varia bastante mesmo no território europeu.

Os dois processos ainda não são comercialmente viáveis, muito embora a Rhodia já possua uma fábrica para a reciclagem de ETR e lâmpadas usadas em La Rochelle, e outra em Saint-Fons, ambas na França.

A extração líquido-líquido é um método largamente utilizado para a separação de ETR. O método consiste na mistura de dois líquidos essencialmente imiscíveis, pelos quais os solutos possuem diferentes afinidades, permitindo a troca de íons entre os líquidos.

Para a separação das terras raras, a extração líquido-líquido, ou extração por solvente, é um método bem estabelecido. Os metais contidos nas sucatas são lixiviados por soluções ácidas e depois separados por extração por solvente. Como existem muitas impurezas nas matérias primas, essa operação é realizada em diversos estágios. Os maiores desafios no entanto são as altas quantidades utilizadas de compostos orgânicos voláteis, danosos ao meio ambiente. Recentemente, uma alternativa verde foi descoberta, com a utilização de líquidos iônicos com solventes fosforados, cuja resistência a chama e baixa pressão de vapor os colocam como alternativas interessantes (YANG *et al.* 2013). Líquidos iônicos são compostos iônicos que fundem sem se decompor a

temperaturas próximas a temperatura ambiente. É uma nova classe de solventes constituída apenas por íons, porém com fraca interação, baixa energia de retículo cristalino, baixas temperaturas de fusão e baixa pressão de vapor.

YANG e colaboradores (2013) estudaram uma alternativa promissora de extração por solvente com líquidos iônicos. Após a análise de resíduos de pó de fósforo por meio de fluorescência e Raios-X, os pesquisadores lixiviaram os pós com ácidos minerais, obtendo as matérias primas para os testes de extração. O extratante escolhido para ser utilizado junto com o líquido iônico [C4mim][Tf2N](1-butil-3-ethylimidazolbis(trifluoromethylsulfonil)imida) (Ionic Liquids Technologies GmbH Inc.) foi o ácido âmico N,N-dioctildiglicol (DODGAA), e o mesmo foi comparado com os sistemas orgânicos convencionais.

A extração foi realizada em dois estágios, com diluição das soluções lixiviadas em água e ajuste do pH com solução de hidróxido de sódio. O comportamento de extração foi avaliado com base na diferença de concentração inicial e final dos íons na solução aquosa dividida pela concentração inicial na fase aquosa. Como é importante para a indústria a reciclagem dos reagentes, o reuso também foi estudado. A fase extratante resultante do processo foi misturada com uma solução ácida para o stripping, e depois realimentada no processo. A extração e o stripping foram repetidos cinco vezes para a avaliação de desempenho.

Os resultados mostraram que a extração no sistema iônico tem desempenho comparável ao sistema orgânico convencional, porém apresenta uma seletividade maior para as terras raras, em detrimento de impurezas como cálcio, zinco e ferro. A figura

3 mostra a comparação entre o comportamento de extração do sistema orgânico convencional e do sistema iônico estudado.

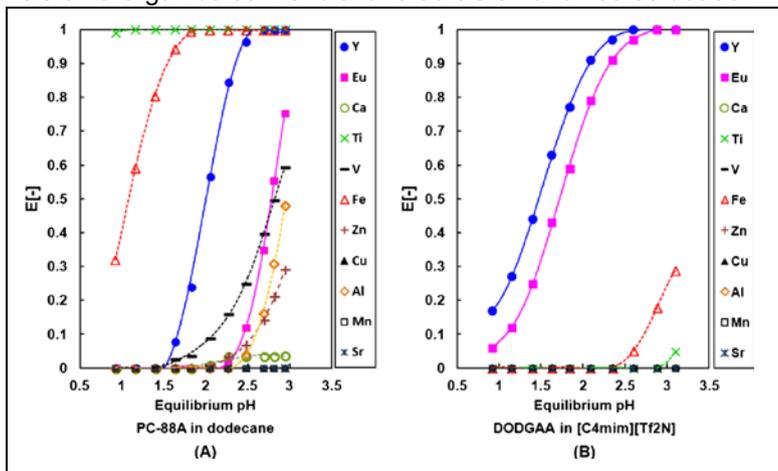


Figura 3. Comportamento de extração experimental dos sistemas comparados (Fonte: YANG et al. Selective extraction and recovery of rare earth metals from phosphor powders in waste fluorescent lamps using an ionic liquid system. *Journal of Hazardous Materials* 254– 255 (2013) 79– 88).

Após os estudos para a avaliação do reuso da fase iônica, observou-se pequeno declínio de extração, mesmo após cinco processos com o mesmo extratante. Assim, concluiu-se que a reutilização é possível em escala industrial. Como conclusão final, o sistema iônico foi tido como alternativa promissora na recuperação de terras raras a partir de soluções lixiviadas ácidas.

A General Electric também possui uma patente na área de recuperação de terras raras a partir de materiais fluorescentes. Com diferentes condições baseadas na origem dos materiais, POROB e colaboradores(2012) estudaram um método baseado

em quatro etapas: Calcinação dos fósforos com materiais alcalinos, para decomposição dos fósforos em misturas de óxidos; extração de resíduos da mistura; tratamento do resíduo para obter uma solução; separação das terras raras da solução.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

A reciclagem de lâmpadas fluorescentes ainda é um problema sério em nosso país. Poucas empresas reciclam, com volume baixo, e polarizadas nas regiões Sul e Sudeste. A Política Nacional de Resíduos Sólidos, lei 12.305 promulgada em 2010(PNRS)cria um ambiente para novas empresas surgirem e enfrentarem o problema. De acordo com o texto da lei, acordos setoriais estão previstos e pretendem mitigar a maior dificuldade concernente a reciclagem de lâmpadas, que é a logística reversa. Atualmente, das quase 300 milhões de unidades de lâmpadas comercializadas no país, somente cerca de 18 milhões, ou 6% do total, são recicladas (MOURÃO, 2012).

A extração de mercúrio é outra séria dificuldade. Enquanto as legislações cada vez obrigam os fabricantes a usarem um teor menor de mercúrio, as fábricas que reciclam ainda necessitam tratar as lâmpadas antigas, com teores elevados. O mercúrio, com o tempo, adere quimicamente a superfície dos fósforos, dificultando sua remoção. Outros contaminantes, como sulfeto de zinco, também complicam a operação. A remoção do mercúrio requer tratamento térmico à oitocentos graus Celsius (Fujiwara e Fujinami, 2007), destilação e outros processos que requerem equipamentos complexos, e são intensos em energia. Empresas como a Apliquim Brasil Recycle já trabalham com essa tecnologia, facilitando a reciclagem no Brasil, e permitindo a criação da matéria prima (pó de fósforo) para a extração de terras raras subsequente.

A geração de valor agregado, proveniente da recuperação de ETR das lâmpadas usadas, é um fator positivo para a implantação de uma cadeia logística reversa no mercado de

lâmpadas. Uma análise da CRU International mostra que o mercado de terras raras pode ter um crescimento de até oito por cento ao ano para alguns elementos até 2020. A figura 4 mostra a taxa de crescimento média de mercado para diferentes ETR.

É possível ver que os elementos contidos nos fósforos passíveis de reciclagem terão aplicabilidade e mercado, como ítrio e praseodímio, principalmente. A diminuição da dependência externa também é uma vantagem estratégica importante, principalmente se utilizarmos, além das lâmpadas fluorescentes, outras fontes secundárias de terras raras existentes. Com relação aos valores envolvidos, considerando os preços atuais dos ETR combinados com o potencial passível de recuperação, é possível a criação de um mercado de mais de US\$25 milhões.

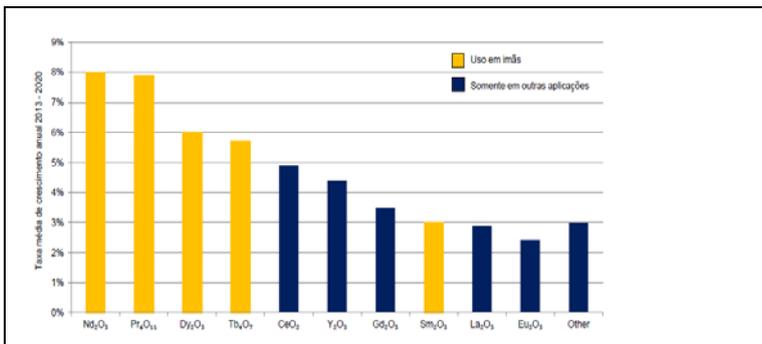


Figura 4. Taxa média de crescimento de mercado para diferentes ETR (Fonte: GOTO, M. Mercado Internacional de Terras Raras- Visão da CRU International - II Seminário Brasileiro de Terras Raras - Novembro.2013).

A Tabela 13 mostra uma estimativa simplista da venda final para o mercado terras raras brasileiro, obtidas por meio de reciclagem de lâmpadas, considerando a massa média mínima de quatro gramas por lâmpada. É possível perceber um mercado bastante promissor para a produção de óxidos. Caso as etapas de produção avancem até a produção de metais, o mercado se torna ainda mais lucrativo, passando dos US\$33 milhões por ano. Considerando apenas o potencial de aproveitamento das lâmpadas já atualmente recicladas no país, os números ainda são favoráveis. É possível a criação de um mercado de aproximadamente US\$1,5 milhão por ano, com a reciclagem chegando aos óxidos, e de US\$2 milhões/ano, com a reciclagem indo até o refino dos metais.

Tabela 13. Valor de Venda para Elementos de Terras Raras Obtidos por Meio de Reciclagem de Lâmpadas Fluorescentes.

ETR	Y	La	Ce	Pr	Eu	Tb	Total
Massa Anual ETR Passível de Recuperação (ton.)	215,7	49,7	29,1	14,5	13,3	7,3	329,6
Valor de Venda Óxidos (US\$×10 ⁶)	4,314	0,288	0,160	1,885	13,034	5,840	25,521
Valor de Venda Metais (US\$×10 ⁶)	15,961	0,646	0,349	2,537	-	13,870	33,364

Fonte: Elaboração do autor

Outra vantagem importante é a questão dos custos. A mineração é uma atividade complexa de extração e beneficiamento de minerais, que envolve uma cadeia custosa de processos. Dentre as operações utilizadas, a etapa de beneficiamento mineral, que compreende a lavra mineral, britagem, e moagem, é tida como a principal consumidora de energia na mina (CONCHA, 1971). A reciclagem dos fósforos de lâmpadas fluorescentes para obtenção de terras raras possibilita uma matéria prima que depende muito pouco das etapas de fragmentação, configurando mais uma vantagem competitiva para a indústria. Outro aspecto interessante é que a maior parte das tecnologias estudadas já são largamente utilizadas na indústria mineral.

Como método de reciclagem, a lixiviação com posterior separação por extração por solvente e precipitação parece ser promissora. Todas as grandes empresas já trabalham dessa forma para viabilizar o processo, e possuem patentes na área. Os artigos avaliados com esses métodos também apresentaram os melhores resultados, combinados a praticidade e redução de custos. A desvantagem desse método é a grande geração de efluentes, que devem ser racionalizados e reintegrados aos processos. Conforme discutido anteriormente, a utilização de líquidos iônicos pode mitigar essa dificuldade, devido a ser uma alternativa verde aos solventes orgânicos poluentes, e possuírem boa reciclabilidade.

O incentivo ao avanço tecnológico, assim como o acompanhamento das preferências de consumo nos obriga à análise das novas proposições. O Brasil ainda não possui plantas que atendam essas pesquisas tecnológicas. A totalidade dos artigos estudados mostra que a pesquisa

ainda não é desenvolvida amplamente no Brasil, que possui um mercado promissor. O desenvolvimento de plantas piloto deve ser incentivado, para que o país tenha avanços estratégicos, do ponto de vista da oferta de ETR, e ambientais, diminuindo a disposição inadequada de lâmpadas. Dentro da política do Ministério da Ciência e Tecnologia, que prioriza as terras raras como material estratégico, se faz necessário um maior investimento nas pesquisas que envolvam alternativas de fontes secundárias destes materiais, indo além dos investimentos em mineração primária do cenário atual.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAUJO, Lucínio Preza. Tipos e características delâmpadas: Sistemas de iluminação. Disponível em: <http://www.prof2000.pt/users/lpa>. Acesso em 13 de fevereiro de 2014.
- APLIQUIM BRASIL RECICLE, 2014. Institucional - Descarte de Lâmpadas Fluorescentes - Legendado. Disponível em <http://www.apliquimbrasilrecicle.com.br/saibamais/videos>. Acesso em 23 de maio de 2014.
- BLEIWAS, D. I. GAMBOGI, J. Preliminary Estimates of the Quantities of Rare-Earth Elements Contained in Selected Products and in Imports of Semimanufactures Products to the United States. USGS, 2010
- BRACONNIER, J.J., ROLLAT, A., 2010. Process for recovery of rare earths starting from a solid mixture containing a halophosphate and a compound of one or more rare earths. Patent WO2010118967A1.
- CONCHA, F. Fundamentos de las operaciones mecánicas. Chile: Universidad de Concepción. Escuela de Ingeniería, 1971.
- CUSSIOL, N.A.M. CICLO DE DEBATES SAÚDE SEM DANO – PROJETO HOSPITAIS SAUDÁVEIS, 1, 2011, Belo Horizonte. Alternativas de substituição e descarte de equipamentos que contêm mercúrio.
- DNPM/DIPLAM; USGS – Mineral Commodity Summaries 2012
- FUJIWARA, K., FUJINAMI, K., 2007. Method and apparatus for mercury recovery from waste fluorescent lamps. European Patent EP200225277A.
- GEORGE, T. S. (2001). Minamata: Pollution and the Struggle for Democracy in Postwar Japan. Harvard University Asia Center. ISBN 0674007859.

- HIRAJIMA, T., BISSOMBOLO, A., SASAKI, K., NAKAYAMA, K., HIRAI, H., TSUNEKAWA, M., 2005a. Floatability of rare earth phosphors from waste fluorescent lamps. *International Journal of Mineral Processing* 77 (4), 187–198.
- HIRAJIMA, T., SASAKI, K., BISSOMBOLO, A., HIRAI, H., HAMADA, M., TSUNEKAWA, M., 2005b. Feasibility of an efficient recovery of rare earth-activated phosphors from wastefluorescent lamps through dense-medium centrifugation. Separation and purification technology 44 (3), 197–204.
- VOITILLE, N. Lâmpadas Fluorescentes. Disponível em: <http://www.cliquearquitetura.com.br/portal/dicas/view/lampadas-fluorescentes/145>. Acesso em 01 de Abril de 2014.
- Mineral Fund Advisory Pty. Rare Earths Metals. Disponível em: <http://www.mineralprices.com/default.aspx#>. Acesso em 25 de março de 2014.
- HUMPHRIES, Marc. Rare Earth Elements: The Global Supply Chain Congressional Research Service Report, Sept, 2010.
- HURST, Cindy. China's Rare Earth Elements Industry: What Can the West Learn. Institute for the Analysis of Global Security (IAGS). March, 2010.
- LAPIDO-LOUREIRO, Francisco Eduardo. O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras/ Francisco Eduardo Lapido-Loureiro, Ronaldo Luiz C. dos Santos (Ed.) – Rio de Janeiro: CETEM/ MCTI, 2013.
- LIMA, Paulo César Ribeiro. TERRAS-RARAS: A IMPORTÂNCIA DE UM PLANO ESTRATÉGICO. *Cadernos Aslegis*, n° 42, p. 11-36, jan/abr 2011.
- LIU, H., *et al.* A critical review of recycling rare-earths from waste phosphor. *Waste Management* (2013).
- MCKINSEY GLOBAL INSTITUTE. Resource revolution: meeting the world's energy, materials, food, and water needs. November 2011.

- GOTO, M. Mercado Internacional de Terras Raras- Visão da CRU International - II Seminário Brasileiro de Terras Raras Novembro. 2013.
- MOURÃO, Renata Fernandes ; Seo, Emília Satoshi Miyamaru. Logística Reversa de Lâmpadas Fluorescentes. InterfacEHS: Revista de Saúde, Meio Ambiente e Sustentabilidade, vol. 7, n° 3, 2012.
- OTTO, R., WOJTALEWICZ-KASPRZAC, A., 2012. Method for recovery of rare earths from fluorescent lamps. US Patent 2012/0027651 A1.
- POROB, D. G., SRISVASTAVA, N., NAMMALWAR, P. K., RAMACHANDRAN, C., COMANZO, H. A. 2012. Rare Earth Recovery from fluorescent material and associated method. Patent US8137645B2 (General Electric Company, Niskayuna, US).
- RABAH, M.A., 2008. Recyclables recovery of europium and yttrium metals and some salts from spent fluorescent lamps. Waste Manage 28, 318–325.
- RADEKE, K.H., Riedel, V., Weiss, E., Kussin, P., Gosse, I., 1998. Investigations to the luminant recycling. Chemische Technik 50 (3), 126–129.
- ROCIO, M. A. R. *et al.* Terras-raras: situação atual e perspectivas. BNDES Setorial, vol. 35, p. 369-420, 2012.
- SHIMIZU, R., SAWADA, K., ENOKIDA, Y., YAMAMOTO, I. Supercritical fluid extraction of rare earth elements from luminescent material in waste fluorescent lamps. J. of Supercritical Fluids 33 (2005) 235–241. 2005.
- TAKAHASHI, T., TAKANO, A., SAITO, T., NAGANO, N., 1999. Separation and recovery of rare earth elements from phosphors in waste fluorescent lamp (Part III)-Separation and recovery of rare earth elements by multistage countercurrent extraction. In: Reports of the Hokkaido Industrial Research Institute, n°. 298, pp. 37-47.

- TAKAHASHI, T., TAKANO, A., SAITOH, T., NAGANO, N., HIRAI, S., SHIMAKAGE, K, 2001b. In: Proceedings of the 6th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology (EARTH 2001), October 23–25, 2001. The Korean Institute of Resources Recycling, Seoul, pp. 421–426.
- TAKAHASHI, T., TAKANO, A., SAITOH, T., NAGANO, N., HIRAI, S., SHIMAKAGE, K., 2001a. Separation and recovery of rare earth elements from phosphor sludge in processing plant of waste fluorescent lamp by pneumatic classification and sulfuric acidic leaching. *Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan* 117 (7), 579–585.
- YANG et al. Selective extraction and recovery of rare earth metals from phosphor powders in waste fluorescent lamps using an ionic liquid system. *Journal of Hazardous Materials* 254– 255 (2013) 79– 88.
- YANG, H.L., WANG, W., CUI, H.M., ZHANG, D.L., LIU, Y., CHEN, J., 2012. Recovery of rare earth elements from simulated fluorescent powder using bifunctional ionic liquid extractants (Bif-ILEs). *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 87 (2), 198–205.
- ZANICHELLI *et al.* *Reciclagem de lâmpadas Aspectos Ambientais e Tecnológicos*, PUC Campinas, Campinas, 2004.

SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2010, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, mais de 200 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

Últimos números da Série Estudos e Documentos

SED- 74 - A grande mina e a comunidade: estudo de caso da grande mina de ouro de crixás em goiás. Francisco Rego Chaves Fernandes, Maria Helena Machado Rocha Lima e Nilo da Silva Teixeira, 2006.

SED-73 - Grandes minas e comunidade: algumas questões conceituais. Francisco Rego Chaves Fernandes, Maria Helena R. Lima e Nilo Teixeira da Silva., 2007.

SED-72 - Pó-de-Rocha como Fertilizante Alternativo para Sistemas de Produção Sustentáveis em Solos Tropicais. Ricardo Melamed, José Carlos Gaspar e Norbert Miekeley, 2007.

SED-71 - Tendências da reciclagem de materiais na indústria automobilística. Flávio de Oliveira Marques e Luiz Antonio de Meirelles, 2006.

INFORMAÇÕES GERAIS

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ

Geral: (21) 3867-7222

Biblioteca: (21) 3865-7218 ou 3865-7233

Telefax: (21) 2260-2837

E-mail: biblioteca@cetem.gov.br

Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

NOVAS PUBLICAÇÕES

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.