



Laís Nascimento Viana

**Avaliação da mobilidade de contaminantes
elementares e impactos ambientais devido
ao descarte inapropriado de lâmpadas
fluorescentes**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Química, do Departamento de Química do Centro Técnico Científico da PUC-Rio.

Orientadora: Prof^a. Tatiana Dillenburg Saint’Pierre

Rio de Janeiro

Abril de 2023



Laís Nascimento Viana

**Avaliação da mobilidade de contaminantes
elementares e impactos ambientais devido
ao descarte inapropriado de lâmpadas
fluorescentes**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo programa de Pós-Graduação em Química, do Departamento de Química do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof^a. Tatiana Dillenburg Saint'Pierre
Orientadora
Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. José Marcos de Oliveira Godoy
Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Ricardo Erthal Santelli
UFRJ

Prof^a. Marcia Messias da Silva
UFRGS

Prof^a. Mariana Antunes Vieira
UFPeI

Prof^a. Adriana Gioda
Departamento de Química - PUC-Rio

Prof^a. Christiane Béatrice Duyck Pinto
UFF

Rio de Janeiro, 19 de Abril de 2023

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Laís Nascimento Viana

Mestre em Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro e Licenciada em Química pela Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF). Atua principalmente na área de química analítica e possui experiência em: isolamento e caracterização de compostos orgânicos na área de produtos naturais, análises físico-químicas e microbiológicas de águas, aplicação de espectroscopia Raman para diferenciação racial de sangue em análises forenses, determinação de metais em diferentes matrizes, diluição isotópica, análises por cromatografia líquida, espectrometria de massa, ICP-MS, ICP OES, CV AAS e LCA. Atualmente, atua como Especialista no Labspectro (Laboratório de Espectrometria Atômica) na PUC-Rio.

Ficha Catalográfica

Viana, Laís Nascimento

Avaliação da mobilidade de contaminantes elementares e impactos ambientais devido ao descarte inapropriado de lâmpadas fluorescentes / Laís Nascimento Viana ; orientadora: Tatiana Dillenbourg Saint'Pierre. – 2023.

143 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2023.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Lâmpadas fluorescentes. 3. Elementos tóxicos. 4. Lixiviação. 5. Impacto ambiental. 6. Reciclagem. I. Saint'Pierre, Tatiana Dillenbourg. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

Dedico este trabalho aos meus pais,
irmãos, e ao meu esposo Vinícius.

Agradecimentos

A Deus, por me sustentar nessa caminhada.

À minha família, pelo apoio incondicional, incentivo, carinho e suporte emocional durante esses anos de trabalho. Sem eles eu não estaria onde estou hoje.

Ao meu esposo, Vinícius, por me ajudar de maneiras que ele nem imagina. Por ser meu amigo, meu conselheiro, meu psicólogo nas horas vagas, meu suporte durante todas as crises, e por me acompanhar em toda essa trajetória.

À minha orientadora, professora Tatiana Dillenbourg Saint’Pierre, pela paciência, orientação, pelos ensinamentos e pelo empenho dedicado à elaboração deste projeto.

Aos professores participantes da banca examinadora, por aceitarem meu convite e pelas contribuições para este trabalho.

Aos professores do Departamento de Química da PUC-Rio, pela contribuição na minha formação acadêmica.

Aos amigos da PUC-Rio, Elizanne, Rafael, Wendy, Verônica e Adriana, pela amizade, paciência, ensinamentos e pelos bons momentos vividos nesses anos.

À minha grande amiga, Ana Paula, pela amizade, companheirismo, por compartilhar das mesmas lutas, me ajudar e tornar a caminhada mais leve.

Aos técnicos Maurício, Rodrigo, Douglas e Matheus, pelo auxílio e ensinamentos, e aos funcionários do Departamento de Química da PUC-Rio.

À professora Sonia Letichevsky pelas explicações e pela colaboração com as análises por fluorescência e difração de raios X.

Ao CNPq, CAPES, Faperj e PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

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

Resumo:

Viana, Laís Nascimento; Saint’Pierre, Tatiana Dillenburg (orientadora). **Avaliação da mobilidade de contaminantes elementares e impactos ambientais devido ao descarte inadequado de lâmpadas fluorescentes.** Rio de Janeiro, 2023. 143p. Tese de Doutorado– Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Embora as lâmpadas fluorescentes (LF) estejam sendo substituídas por LED (diodo emissor de luz), a maioria das LF é descartada de forma inadequada e as taxas de reciclagem ainda são, em geral, baixas (4 % na China, 5 % no Brasil, 7 % no Canadá, <10 % no Japão). Por causa da sua composição, as LF podem causar um impacto ambiental significativo. Assim, no presente estudo empregamos diferentes técnicas analíticas com o objetivo de caracterizar o material fosfórico bruto de LF, quantificar os elementos mobilizados por soluções de chorume e chuva ácida sintéticas, e avaliar os impactos ambientais relacionados ao descarte das lâmpadas através de análise de ciclo de vida (LCA) para o cenário da cidade do Rio de Janeiro. A análise do material bruto por fluorescência e difração de raios X (FRX e DRX) aponta uma composição de fases sólidas complexa, com predominância de Ca, P e Al, presença de elementos terras raras, As e outros. Através da extração ácida auxiliada por micro-ondas, concentrações em massa de 0,1 até 16,5 % foram encontradas para Al, Ba, Ce, Eu, La, Mn, P, Sr e Y no material bruto, e mais de 700 mg kg⁻¹ de Hg. As lixiviações com as soluções sintéticas foram realizadas com e sem agitação, partindo de 0,6 g de amostra, 1 mL das soluções, e 3 h de exposição. O ensaio produziu a mobilização de diversos elementos com concentrações atingindo 23,5 ± 0,4 mg kg⁻¹ (Hg) na chuva ácida, e 34,0 ± 1,0 mg kg⁻¹ (Sr) no chorume. Devido à periculosidade de alguns elementos, as quantidades extraídas, apesar de baixas, são preocupantes, e lixiviações consecutivas, comuns num cenário real de descarte, podem agravar a situação. A análise de ciclo de vida apontou que as lâmpadas geram maiores impactos ambientais nas categorias de ecotoxicidade terrestre, toxicidade humana não-carcinogênica, potencial de aquecimento global e esgotamento de recursos fósseis. A análise indicou que o aumento das taxas de reciclagem pode reduzir em 70 a 90 % a maioria dos impactos ao meio ambiente.

Palavras-chave

Lâmpadas fluorescentes; elementos tóxicos; lixiviação; impacto ambiental; reciclagem.

Abstract:

Viana, Laís Nascimento; Saint’Pierre, Tatiana Dillenburg (advisor). **Assessment of the mobility of elemental contaminants and environmental impacts due to the inappropriate disposal of fluorescent lamps** Rio de Janeiro, 2023. 143p. Doctoral thesis – Chemistry Department, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro.

Although fluorescent lamps (FL) are being replaced by LED (light emitting diode), most FL are disposed of improperly and recycling rates are still generally low (4 % in China, 5 % in Brazil, 7 % in Canada, <10 % in Japan). Because of their composition, FL can have a significant environmental impact. Thus, in the present study, we used different analytical techniques with the objective of characterizing the raw phosphor material of FL, quantifying the elements mobilized by synthetic landfill leachate and acid rain solutions, and evaluating the environmental impacts related to the disposal of lamps through life cycle analysis (LCA) for the city of Rio de Janeiro scenario. The analysis of the raw material by fluorescence and X-ray diffraction (FRX and DRX) points to a complex composition of solid phases, with a predominance of Ca, P and Al, presence of rare earth elements, As and others. Through microwave-assisted near-total acid extraction, concentrations varying from 1 to 165 g kg⁻¹ were found for Al, Ba, Ce, Eu, La, Mn, P, Sr, and Y in the raw material, and more than 700 mg kg⁻¹ of Hg. Leaching with synthetic solutions was performed with and without agitation, with 0.6 g of sample, 1 mL of solutions, and 3 h of exposure. The test produced the mobilization of several elements with concentrations reaching 23.5 ± 0.4 mg kg⁻¹ (Hg) in acid rain, and 34.0 ± 1.0 mg kg⁻¹ (Sr) in landfill leachate. Due to the danger of some elements, the amounts extracted, although low, are worrying, and consecutive leaching, common in a real disposal scenario, can aggravate the situation. The life cycle analysis indicated that the lamps generate greater environmental impacts in the categories of terrestrial ecotoxicity, non-carcinogenic human toxicity, global warming potential and depletion of fossil resources. The analysis indicated that increasing recycling rates can reduce most impacts to the environment by 70 to 90 %.

Key-words

Fluorescent lamps; toxic elements; leaching; environmental impact; recycling.

Sumário

1	Introdução	17
2	Objetivos	19
2.1	Objetivos gerais	19
2.2	Objetivos específicos	19
3	Fundamentação Teóricos	21
3.1	Lâmpadas fluorescentes	21
3.1.1	Fim de vida das lâmpadas	23
3.1.2	Cenário e necessidades atuais	25
3.2	Elementos de interesse	26
3.3	Chuva ácida	35
3.4	Chorume	37
3.5	Técnicas analíticas	38
3.5.1	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado	38
3.5.2	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado	40
3.5.3	Espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio	42
3.5.4	Difração de raios X	43
3.5.5	Fluorescência de raios X	46
3.5.6	Análise de ciclo de vida	47
3.6	Considerações	49
4	Materiais e Métodos	50

4.1 Instrumentação	50
4.2 Soluções, reagentes e gases	52
4.3 Amostras	53
4.3.1 Extração ácida das amostras	54
4.3.2 Lixiviação das amostras com soluções sintéticas	54
4.4 Procedimentos analíticos	57
4.5 Caracterização da amostra	59
4.6 Análise de ciclo de vida	59
5 Resultados e Discussões	64
5.1 Parâmetros de mérito	65
5.1.1 Linearidade e homocedasticidade dos resultados analíticos	65
5.1.2 Limites de detecção e quantificação	67
5.2 Extração ácida	70
5.3 Lixiviação com soluções sintéticas	75
5.3.1 Mercúrio	83
5.3.2 Elementos terras raras	84
5.3.3 Alumínio	85
5.3.4 Cádmio	86
5.3.5 Manganês	87
5.3.6 Níquel	88
5.3.7 Cromo	88
5.3.8 Chumbo	89
5.3.9 Bário	89
5.3.10 Estrôncio	90
5.3.11 Fósforo	90
5.3.12 Avaliação dos resultados	91

5.4 Caracterização por técnicas de raios X	93
5.5 LCA, impactos ambientais e reciclagem	96
5.5.1 Aquecimento global	99
5.5.2 Depleção de ozônio estratosférico	99
5.5.3 Eutrofização	100
5.5.4 Ecotoxicidade	101
5.5.5 Toxicidade humana	102
5.5.6 Esgotamento de recursos abióticos	103
5.5.7 Avaliação	104
6 Conclusões	105
7 Referências Bibliográficas	106
8 Anexos	137

Lista de figuras

Figura 1. Esquema de funcionamento de uma lâmpada fluorescente.	22
Figura 2. Índice pluviométrico global para o ano de 2019 em milhares de mm (THE WORLD BANK, 2019).	35
Figura 3. Esquema de um ICP-MS.	39
Figura 4. Esquema de um ICP OES.	41
Figura 5. Esquema de preparação de replicatas combinadas para lixiviação com soluções sintéticas.	56
Figura 6. Esquema do procedimento empregado na lixiviação das amostras com soluções sintéticas.	57
Figura 7. Esquema geral do processo de reciclagem empregado na LCA.	62
Figura 8. Distribuição das lâmpadas por categorias.	65
Figura 9. Comparação dos resultados obtidos pelos diferentes procedimentos de extração.	74
Figura 10. Resposta global obtida para o planejamento experimental considerando os elementos de interesse.	75
Figura 11. Comparação entre os resultados obtidos pelas diferentes técnicas para a solução de chuva ácida sintética nos ensaios ativo e passivo.	76
Figura 12. Comparação entre os resultados obtidos pelas diferentes técnicas para a solução de chorume sintética nos ensaios ativo e passivo.	77
Figura 13. Comparação entre as concentrações mobilizadas por lixiviação com solução de chuva ácida sintética em ensaio passivo e ativo.	82
Figura 14. Comparação entre as concentrações mobilizadas por lixiviação com solução de chorume sintético em ensaio passivo e ativo.	83
Figura 15. Difratogramas das frações bruta, e após lixiviações com soluções sintéticas de chuva ácida e chorume.	93
Figura 16. Impactos relativos gerados nas diferentes porcentagens de reciclagem.	98

Figura 17. Curvas analíticas empregadas na análise por ICP-MS, concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$ e sinal em contagens por segundo.	137
Figura 18. Curvas analíticas empregadas na análise por ICP OES, concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$ e sinal em contagens por segundo, e CV AAS (Hg), concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$.	138
Figura 19. Artigo publicado em 2022.	140
Figura 20. Artigo publicado em 2019.	141

Lista de tabelas

Tabela 1. Condições operacionais empregadas na extração do material fosfórico assistida por micro-ondas (HOBOM et al., 2016; KRUSTEV et al., 2017).	50
Tabela 2. Condições operacionais empregadas nas técnicas de ICP.	51
Tabela 3. Condições operacionais empregadas em CV AAS.	51
Tabela 4. Condições operacionais empregadas em análise por DRX.	52
Tabela 5. Matriz para planejamento experimental.	56
Tabela 6. Isótopos e linhas utilizadas para cada elemento nas análises pelas diferentes técnicas.	58
Tabela 7. Categorias de impacto.	63
Tabela 8. Coeficientes de correlação, teste de Cochran, e razão das médias quadráticas.	67
Tabela 9. Limites de detecção instrumentais em $\mu\text{g L}^{-1}$ e limites de quantificação para os métodos em $\mu\text{g kg}^{-1}$ para todos os analitos pelas técnicas empregadas.	68
Tabela 10. Concentrações adicionadas (Fort.) por elemento, em $\mu\text{g L}^{-1}$, e recuperações médias (Rec.), em %, para as três técnicas.	69
Tabela 11. Concentração dos elementos encontrada no fósforo após extração assistida por micro-ondas pelas diferentes técnicas em mg kg^{-1} ou g kg^{-1} .	70
Tabela 12. Concentração dos elementos encontrada no fósforo após extração ácida em chapa de aquecimento pelas diferentes técnicas em mg kg^{-1} ou g kg^{-1} .	71
Tabela 13. Concentração dos elementos mobilizados por lixiviação passiva com solução de chorume sintético pelas diferentes técnicas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$ ou mg kg^{-1} .	78
Tabela 14. Concentração dos elementos mobilizados por lixiviação passiva com solução de chuva ácida sintética pelas diferentes técnicas em $\mu\text{g kg}^{-1}$ ou mg kg^{-1} .	79

Tabela 15. Concentração dos elementos mobilizados por lixiviação ativa com solução de chorume sintético pelas diferentes técnicas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$ ou mg kg^{-1} .	80
Tabela 16. Concentração dos elementos mobilizados por lixiviação ativa com solução de chuva ácida sintética pelas diferentes técnicas em $\mu\text{g kg}^{-1}$ ou mg kg^{-1} .	81
Tabela 17. Fases identificadas nos materiais e suas respectivas porcentagens mássicas (wt %) após análise por DRX.	94
Tabela 18. Concentração de elementos complementares em wt % determinados por fluorescência de raios X.	95
Tabela 19. Dados das categorias de impactos obtidos pela análise de ciclo de vida e usados na construção dos gráficos.	139

Lista de abreviaturas

AG: Aquecimento Global.

CLASP: Do inglês “*Collaborative Labeling and Appliance Standards Program*”.

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente.

CV AAS: Espectrometria de Absorção Atômica com Vapor Frio. Do inglês “*Cold vapor atomic absorption spectrometry*”.

DO: Depleção de Ozônio Estratosférico.

DRX: Difração de Raios X.

e-waste: Lixo Eletrônico. Do inglês “*Electronic Waste*”.

EAD: Eutrofização de Água Doce.

EcoAD: Ecotoxicidade de Água Doce.

EcoM: Ecotoxicidade Marinha.

EcoT: Ecotoxicidade Terrestre.

EM: Eutrofização Marinha.

EPA: Agência de Proteção Ambiental. Do inglês “*Environmental Protection Agency*”.

ERF: Esgotamento de Recursos Fósseis.

ERM: Esgotamento de Recursos Minerais.

ETV: Vaporização Eletrotérmica. Do inglês “*Electrothermal Vaporization*”.

FI: Injeção em Fluxo. Do inglês “*Flow injection*”.

FP: Parâmetros Fundamentais. Do inglês “*Fundamental Parameters*”.

FRX: Fluorescência de Raios X.

GC: Cromatografia Gasosa. Do inglês “*Gas Chromatography*”.

HPLC: Cromatografia Líquida de Alta pressão. Do inglês “*High Pressure Liquid Chromatography*”.

ICP-MS: Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado. Do inglês “*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*”.

ICP OES: Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado. Do inglês “*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*”.

LCA: Análise de Ciclo de Vida. Do inglês “*Life Cycle Assessment*”.

LD: Limite de Detecção.

LED: Diodo Emissor de Luz. Do inglês “*Light Emitting Diode*”.

LF: Lâmpada Fluorescente.

LI: Lâmpada Incandescente.

LQ: Limite de Quantificação.

m/z: Massa/Carga.

OMS: Organização Mundial da Saúde.

PN: Nebulização Pneumática. Do inglês “*Pneumatic Nebulization*”.

ppb: Partes Por Bilhão.

ppm: Partes Por Milhão.

ppt: Partes Por Trilhão.

REE: Elementos Terras Raras. Do inglês “*Rare Earth Elements*”.

RF: Radiofrequência.

RPF: Do inglês “*Rigaku Profile Fitting*”.

RSD: Desvio Padrão Relativo. Do inglês “*Relative Standard deviation*”.

SCAS: Solução de Chuva Ácida Sintética.

SCS: Solução de Chorume Sintético.

SFC: Cromatografia com Fluido Supercrítico. Do inglês “*Supercritical Fluid Chromatography*”.

THC: Toxicidade Humana Carcinogênica.

THNC: Toxicidade Humana Não-Carcinogênica

USN: Nebulizador Ultrassônico. Do inglês “*Ultrasonic Nebulizer*”.

v/v: Volume/Volume.

wt %: Porcentagem em massa. Do inglês “*Weight Percentage*”.

1

Introdução

A poluição ambiental é um assunto de grande preocupação mundial. Contudo, em países em desenvolvimento este problema tem ainda o agravante das emissões industriais, problemas de saneamento e tratamento de resíduos, falta de conscientização da população, baixas taxas de reciclagem, entre outros. Os metais tóxicos estão entre os inúmeros poluentes que causam preocupação, e podem ser encontrados, entre outros, no lixo eletrônico (*e-waste*), que inclui computadores, telefones celulares, televisões, cabos, baterias e lâmpadas (DORRIS; ATIEH; GUPTA, 2002; TARIWARI, 2018; ZHANG, M. J. et al., 2014).

As lâmpadas fluorescentes (LF) são conhecidas pela presença de mercúrio em sua composição, um metal de toxicidade elevada e bastante estudado. No entanto, este não é o único metal presente nas lâmpadas. O material fosfórico que encobre o interior do vidro contém elementos terras raras (REE) que são considerados contaminantes emergentes e representam um risco potencial para o meio ambiente e seres vivos. Além destes, outros elementos como Ni, As, Pb, W, Al, Mg, e Cr também podem ser encontrados nas lâmpadas, sendo alguns deles potencialmente tóxicos (PAVÓN et al., 2018; TAGHIPOUR et al., 2014).

A presença desses elementos nas LF e o elevado descarte de lâmpadas mundial, muitas vezes sem os tratamentos apropriados, visto que a taxa de reciclagem de muitos países ainda é baixa, eleva a preocupação com a contaminação ambiental (BENNICH; SCHOLAND, 2019; DE FARIAS et al., 2020; ESBRI et al., 2021; LEE et al., 2015; LENNET; GUTIERREZ, 2015). As lâmpadas que são descartadas sem tratamentos, sejam em aterros sanitários, lixões ou de forma irregular em terrenos baldios (situação ainda observada em regiões mais pobres), estão sujeitas à ação de chuvas ácidas e do próprio chorume, que podem lixiviar o material fosfórico e mobilizar os elementos tóxicos e potencialmente tóxicos para solos e fontes naturais de água. Desta forma, se torna importante observar o potencial de mobilização dos elementos por estes meios lixiviantes, a fim de avaliar os riscos que o descarte das lâmpadas sem tratamento pode representar para o meio ambiente. Para tanto, se faz necessário o emprego de técnicas analíticas sensíveis para a quantificação dos elementos, como as

espectrometrias de massa e de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (respectivamente, ICP-MS e ICP OES), e a espectrometria de absorção atômica com vapor frio (CV AAS). As técnicas de ICP são, atualmente, técnicas muito utilizadas para a análise de elementos traços em uma variedade de amostras, como óleos, sedimentos, pós, amostras biológicas, entre outras (HARRINGTON et al., 2014; RIBEIRO et al., 2003; ROJANO et al., 2019; VIANA; SAINT'PIERRE, 2019). A ampla faixa linear, a elevada temperatura alcançada pelo plasma, os baixos limites de detecção, a rapidez na análise e a capacidade de determinação multielementar tornam ICP-MS e ICP OES técnicas atrativas (THOMAS, 2004). A CV AAS, por outro lado, é uma alternativa interessante para a quantificação de mercúrio, devido à sua simplicidade operacional, alta sensibilidade e baixa interferência, dependendo do agente redutor utilizado (MOUSAVI; ASGHARI; SHIRKHANDLOO, 2010).

Uma maior compreensão da composição do material fosfórico e dos impactos ambientais que podem decorrer do seu descarte sem tratamentos prévios também se mostra importante. A caracterização do material pode ser auxiliada pelas técnicas de difração de raios X (DRX) e fluorescência de raios X (FRX), amplamente empregadas na caracterização de amostras sólidas. A avaliação de impactos pode ser realizada através de análise de ciclo de vida (LCA). LCA é uma ferramenta analítica que permite avaliar o perfil ambiental de um produto, processo ou atividade, identificando e estimando os materiais e energia empregados em um processo produtivo, bem como os resíduos lançados no meio ambiente durante o ciclo de vida do produto.

2

Objetivos

2.1

Objetivos gerais

O objetivo do presente estudo é caracterizar o material fosfórico de lâmpadas fluorescentes, quantificar os elementos presentes e disponibilizados pela lixiviação desse material com soluções de chorume e chuva ácida sintéticas, e avaliar os impactos ambientais das lâmpadas no fim de vida com diferentes taxas de reciclagem.

2.2

Objetivos específicos

Discutir a situação atual das lâmpadas fluorescentes e a importância do assunto em uma perspectiva global.

Empregar a extração ácida na caracterização do material fosfórico das lâmpadas fluorescentes.

Estudar diferentes composições de soluções para extração ácida dos elementos.

Submeter o material à lixiviação com soluções sintéticas simulando chuva ácida e chorume a fim de avaliar a mobilidade de elementos de interesse.

Comparar as concentrações dos elementos obtidas nos ensaios de extração ácida e lixiviação com soluções sintéticas para avaliação do percentual mobilizado.

Desenvolver métodos para determinação dos elementos de interesse nas amostras por meio das técnicas de ICP-MS, ICP OES e CV AAS.

Comparar os resultados obtidos pelas diferentes técnicas a fim de avaliar a confiabilidade dos resultados.

Caracterizar via DRX e FRX o material fosfórico das lâmpadas, sem tratamento e após a lixiviação com chorume e chuva ácida sintéticos.

Empregar a análise de ciclo de vida para avaliar o cenário do descarte das LF na cidade do Rio de Janeiro.

Avaliar os impactos ambientais das lâmpadas descartadas em diferentes taxas de reciclagem.

3

Fundamentação Teórica

O alto consumo e descarte de produtos eletrônicos mundialmente tem despertado grande interesse pelo seu possível impacto ambiental. O descarte inadequado desses materiais pode representar uma fonte de liberação de metais e outros elementos para o meio ambiente (Lim et al. 2010, Lim et al. 2013). Dentre esses produtos, se encontram as lâmpadas fluorescentes, as quais tiveram um alto consumo nas últimas décadas e que já são conhecidas pela presença de metais tóxicos em sua composição. Muitos estudos abordam a presença destes metais nas LF, focando sobretudo no Hg ou recuperação de REE, e utilizam, geralmente, técnicas sensíveis para a quantificação dos metais nas lâmpadas e amostras relacionadas.

As seguintes sessões têm por objetivo contextualizar os assuntos pertinentes ao projeto desenvolvido, trazendo informações que são importantes para uma maior compreensão do tópico.

3.1

Lâmpadas fluorescentes

As lâmpadas fluorescentes emergiram no mercado como substitutas para as lâmpadas incandescentes (LI) após a crise energética do início dos anos 2000. Em 2005, Brasil e Venezuela foram os primeiros países a iniciar a eliminação gradativa da manufatura, importação e vendas de lâmpadas incandescentes, sendo acompanhados por outros países nos anos seguintes. A descontinuidade das LI ocorreu devido à sua ineficiência na conversão de energia elétrica em luz visível (QU; WANG, 2021; STEGMAIER; VISSER; KUHLMANN, 2021). Já as lâmpadas fluorescentes se popularizaram por sua maior eficiência energética, não geração de calor como as incandescentes, e maior vida útil quando comparadas às suas antecessoras (DOS SANTOS et al., 2015; KADAM; NAIR; DHOBLE, 2019; LEOPOLDINO et al., 2019).

As LF contêm mercúrio em sua composição, o qual é essencial para o seu funcionamento. A concentração de Hg nas lâmpadas varia de acordo com o

fabricante, tipo de lâmpada, data de produção e país de origem, podendo ultrapassar 15 mg por lâmpada. A Figura 1 apresenta o esquema de funcionamento de uma lâmpada fluorescente tubular. A aplicação de corrente elétrica nos eletrodos é responsável pela excitação dos átomos de Hg presentes na forma de vapor. Com o retorno para o estado fundamental ocorre a liberação de radiação ultravioleta, a qual é convertida em luz visível pelo material fosfórico que reveste o interior da lâmpada (DOS SANTOS, T. S. et al., 2015; LECLER et al., 2018; SHAO et al., 2012).

O material fosfórico consiste em uma mistura dos fósforos vermelho ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$), azul ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$; $(\text{Sr},\text{Ca},\text{Ba})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$) e verde ($\text{CeMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Tb}^{3+}$; $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$; $(\text{Ce},\text{Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$; $(\text{Ce},\text{Gd},\text{Tb})\text{MgB}_5\text{O}_{10}$), e sua quantidade em uma LF típica é de cerca de 4 g (PRAMANIK et al., 2016; TUNSU; EKBERG; RETEGAN, 2014). Outros metais também podem ser encontrados nas lâmpadas em menores quantidades (PAVÓN et al., 2018; TAGHIPOUR et al., 2014; YANG, F. et al., 2013).

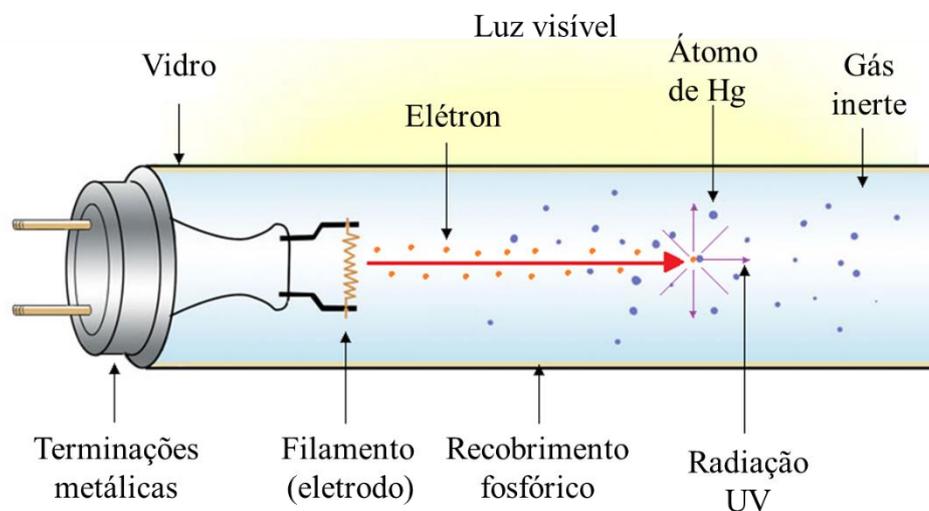


Figura 1. Esquema de funcionamento de uma lâmpada fluorescente.

O sucesso das LF permitiu que elas liderassem o mercado de iluminação por vários anos, com centenas de milhões de unidades sendo vendidas anualmente em diversos países. Em 2007, 397 milhões de lâmpadas fluorescentes compactas foram vendidas nos Estados Unidos e 288 milhões na Europa (TUNSU; EKBERG; RETEGAN, 2014). Em 2011, a produção de LF na China alcançou a marca de 7 bilhões de unidades (TAN; LI, 2014). No Brasil, o descarte de LF em 2014 foi de

cerca de 206 milhões de unidades (BACILA; FISCHER; KOLICHESKI, 2014). No entanto, nos últimos anos, com a ascensão das lâmpadas de LED (diodo emissor de luz), o consumo de LF tem decaído sobretudo em países desenvolvidos. Em 2019, 35 milhões de LF entraram no mercado nacional, uma queda de 68 % em relação ao ano anterior (RECICLUS, 2021a). No primeiro trimestre de 2020, a China exportou cerca de 524 milhões de unidades de LF, uma queda de 35 % quando comparado ao ano anterior (HE, 2020). Apesar da redução significativa em sua produção, as lâmpadas fluorescentes contribuíram com a maior quota de mercado em 2019 (52 %) (MAXIMIZE MARKET RESEARCH, 2019), e foram responsáveis por 33 % das vendas globais de iluminação em 2020 (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021). Na China, as LF representaram 51 % do mercado em 2019 (GRAND VIEW RESEARCH, 2020), e na Índia as lâmpadas incandescentes e fluorescentes ainda representam 54 % do mercado de iluminação (CLEAN LIGHTING COALITION, 2022). Além disto, ainda se espera uma produção anual de 14 milhões de unidades de LF em 2025 (MARKET RESEARCH FUTURE, 2020) e estima-se que as LF ainda estejam disponíveis para reciclagem durante os próximos 20 a 30 anos (GRIGOROPOULOS et al., 2020).

3.1.1

Fim de vida das lâmpadas

É aconselhável que o descarte das LF seja feito de forma segregada para reciclagem ou destinação apropriada, no entanto, a maioria das LF ainda são descartadas de forma inapropriada, e muitas vezes podem ser despejadas em lixões, aterros clandestinos ou em terrenos baldios (DE FARIAS et al., 2020; MINAMATA CONVENTION ON MERCURY, 2021; RECICLUS, 2021a). Políticas de reciclagem têm sido desenvolvidas em muitos países para lidar com os contaminantes presentes nas LF descartadas, em geral com foco no Hg, mas, menos de 10 % do metal é recuperado das lâmpadas descartadas. As taxas de reciclagem variam grandemente entre os países, e valores relativamente baixos ainda são observados mesmo em países desenvolvidos como Estados Unidos (29 % para lâmpadas em uso industrial, e 2 % para lâmpadas em uso doméstico), Canadá (7 %) e Japão (<10 %) (ABAGI, 2021; DE FARIAS et al., 2020; ESBRÍ et al., 2021; LEE et al., 2015). Além disto, é necessário considerar o real significado das taxas de

reciclagem reportadas. De acordo com um relatório promovido pela *Swedish Energy Agency* e CLASP (*Collaborative Labeling and Appliance Standards Program*), mais da metade das LF vendidas na Europa são descartados em resíduos municipais comuns. O relatório também afirma que as altas taxas de reciclagem relatadas na Europa não se baseiam no número total de lâmpadas retiradas de serviço, mas apenas nas entregas nas instalações de tratamento de resíduos corretas (BENNICH; SCHOLAND, 2019).

A situação em países em desenvolvimento e subdesenvolvidos chama ainda mais atenção, pois em muitos casos é difícil até mesmo encontrar informações a respeito da reciclagem de lâmpadas e *e-wastes*. O Brasil tinha uma meta de reciclagem de 60 milhões de unidades até 2021 (correspondendo a 20 % das unidades colocadas no mercado em 2012). Até 2019, 7,1 milhões de unidades (11 % do valor alvo) foram recicladas, e a maioria das LF usadas ainda são descartadas em aterros municipais e lixões a céu aberto (RECICLUS, 2021a). Em Pequim (China), 70 % das LF usadas são enviadas para aterros ou incineradores (DE FARIAS et al., 2020; PENG; WANG; CHANG, 2014). A taxa de reciclagem no país é de 4 %, e a polarização econômica no território influencia o consumo e o gerenciamento das lâmpadas. Em regiões de menor renda, é comum a aquisição de lâmpadas mais baratas e produzidas artesanalmente com um excesso de Hg e qualidade de filamentos e vidro que não atendem aos requisitos, gerando um aumento no rejeito de lâmpadas. Essas lâmpadas, em geral descartadas no lixo doméstico, são frequentemente quebradas manualmente e sem nenhum tipo de proteção por residentes ou catadores para obtenção de materiais recicláveis, como alumínio e plástico (LI, Z. et al., 2018). Nas Filipinas, cerca de 50 milhões de LF são descartadas anualmente, sendo 84 % em aterros e lixões a céu aberto ou em terrenos baldios privados ou públicos (ECOWASTE COALITION, 2018). No Sri Lanka, a coleta de resíduos ainda não é eficiente, e o país possui apenas uma empresa de reciclagem cadastrada para lidar com as LF compactas (MINAMATA CONVENTION ON MERCURY, 2019). No Kuwait, onde as LF ainda são majoritariamente usadas, uma pesquisa indicou que apenas 3,5 % da população está ciente da necessidade de destinação correta dos rejeitos de LF. A maioria dos entrevistados (79 %) descarta as LF usadas no lixo comum, ou em lixeiras para reciclagem de vidro (6,7 %) (ALSANAD; ALMUTAIRI; ALHELAILAH, 2021).

Parte do problema relacionado ao fim de vida da lâmpada é a falta de informação e conscientização da população que, por não saber dos riscos desses materiais, acabam não tomando as medidas corretas de descarte, como a separação desses materiais do lixo comum e envio a pontos de coleta apropriados (ALSANAD; ALMUTAIRI; ALHELAILAH, 2021).

A reciclagem das lâmpadas permite não somente a redução da poluição ambiental, como também o reuso dos materiais. Por exemplo, o vidro pode ser utilizado em indústrias de cerâmica, fábricas de lã de vidro ou na produção de novos vidros. As terminações metálicas podem ser enviadas para empresas de fundição. O material fosfórico pode ser aproveitado por empresas de cerâmica, tinta e pigmentos (BACILA; FISCHER; KOLICHESKI, 2014; BINNEMANS et al., 2013; LEE et al., 2015). Alguns autores também abordaram o uso de resíduos de LF na produção de materiais de construção, como tijolos de barro vermelho (ASSÍAS et al., 2021), telhas (DONDI et al., 2009) e o pó de vidro reciclado como substituto do cimento em concreto (AL-JBURI NAJAD et al., 2019; PEDROTI et al., 2014; TAMANNA; TULADHAR, 2020).

O Hg e os REE presentes nas LF usadas também podem ser recuperados por meio de diversos procedimentos e reutilizados na indústria, na produção de novas lâmpadas ou de outros materiais. Diversas metodologias vêm sendo desenvolvidas para a recuperação de metais das lâmpadas fluorescentes, e as recuperações podem ser superiores a 90 %. Desta forma, é possível ter um benefício, tanto econômico como ambiental (OZGUR et al., 2016; TAN, Q. et al., 2015; VIANA et al., 2022; YURRAMENDI et al., 2019).

3.1.2

Cenário e necessidades atuais

O inegável crescimento no mercado de LED pode ter gerado a falsa sensação de que os riscos ambientais relacionados às LF já não são iminentes. Mas, apesar da redução do mercado de LF e das políticas já em vigor para a eliminação progressiva destas lâmpadas em vários países, elas continuam a ser produzidas, e serão necessários anos para cessar a sua geração de resíduos (substituição completa de LF por LED). É importante ressaltar que as questões ambientais são um problema global, pois não estamos isolados no planeta. Apesar de países como

Estados Unidos, Alemanha, Áustria, Suíça e outros terem medidas já em vigor para lidar adequadamente com as LF usadas (e outros resíduos eletrônicos) e taxas de reciclagem crescentes, isso não representa o cenário mundial (LEE et al., 2015). A maioria dos países da África ainda não possui legislação sobre a gestão de *e-wastes*, e a taxa de reciclagem no continente é estimada em 0,9 % (FORTI et al., 2020). A política de envio de *e-wastes* de países de primeiro mundo para países mais pobres também é preocupante pois, no geral, estes países não possuem regulamentações apropriadas com relação ao manuseio e tratamento desses materiais, estando mais vulneráveis aos impactos.

A principal preocupação relacionada as LF é a presença de Hg; entretanto, outros elementos tóxicos presentes, como As, Pb e Cd, também requerem atenção. Além disso, a presença de REE nas lâmpadas é negligenciada em relação aos riscos ambientais e à saúde humana. O alto descarte anual de LF e a destinação incorreta desses resíduos aumentam os riscos de contaminação ambiental. Algumas metodologias de reciclagem se preocupam apenas com a eliminação do Hg e ignoram os demais elementos presentes nas lâmpadas. Até na literatura a discrepância entre o volume de trabalhos ligados à presença de Hg em LF em relação a outros metais é evidente, principalmente do ponto de vista ambiental. Assim, o destino final das lâmpadas fluorescentes usadas é um assunto que ainda requer atenção e cuidado. Os riscos de contaminação e impactos ambientais dos elementos presentes nas LF, bem como o comportamento e efeitos dos REE, em particular, são áreas de pesquisa que demandam aprofundamento.

3.2

Elementos de interesse

Metais tóxicos podem existir naturalmente no ambiente, no entanto sua ocorrência é agravada pela atividade humana. Em países em desenvolvimento e subdesenvolvidos, onde os resíduos urbanos e industriais muitas vezes permanecem sem gestão, o risco de contaminação com esses metais é ainda maior. Os metais tóxicos podem persistir no meio ambiente por anos, contaminando solos, águas subterrâneas e rios, acumulando-se em níveis prejudiciais a animais e humanos (GRATÃO et al., 2005; LAFFITE et al., 2020; SHA et al., 2019; SPARKS, 2005; ZENG et al., 2020).

Nas lâmpadas fluorescentes, os metais de maior importância e presentes em maior quantidade são o Hg e os REE. Estes metais são responsáveis pela grande preocupação ambiental com relação ao descarte das LF e/ou são de grande interesse econômico. No entanto estes não são os únicos elementos presentes nesse material. As LF possuem diversos outros elementos em sua composição, incluindo metais tóxicos e fósforo, que é a base do material fosfórico e o elemento presente em maior concentração. Chumbo, níquel, arsênio, cromo, cádmio, manganês, tungstênio e estrôncio, entre outros, podem ser encontrados em pequenas quantidades nessas lâmpadas (DE FARIAS et al., 2020; HADRATH et al., 2005; MURTHY et al., 2003; TAGHIPOUR et al., 2014). Os tópicos a seguir almejam discutir de forma mais detalhada alguns dos elementos presentes na composição das lâmpadas fluorescentes, e alvos do presente estudo.

❖ **Mercurio**

O mercúrio ocorre naturalmente no ambiente, através de emissões vulcânicas, fontes geotermiais e erosões do solo. No entanto, é notoriamente conhecido por sua toxicidade, sendo classificado como um dos dez produtos químicos de grande preocupação da saúde pública, de acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS) (PIRRONE et al., 2010; WANG et al., 2020). O mercúrio pode ser encontrado no ambiente na forma Hg^0 ou ligado a espécies inorgânicas e orgânicas. Cada forma do Hg tem seu próprio perfil toxicológico, mecanismo de transporte, disposição no corpo e destino metabólico. Os efeitos à saúde dependem da espécie, rota e grau de exposição, mas podem ser severos (BUDNIK; CASTELEYN, 2019; YANG et al., 2020).

O metilmercúrio é a espécie mais tóxica do metal e pode ser formado pela metilação do Hg inorgânico por microrganismos. Essa espécie se acumula nos tecidos e é biomagnificada nos organismos, principalmente nas cadeias alimentares aquáticas. Portanto, o consumo de peixe é uma das fontes mais comuns de exposição humana ao Hg (BUDNIK; CASTELEYN, 2019; DE FARIAS et al., 2020; KADAM; NAIR; DHOBLE, 2019; KNEZOVIĆ; TRGO; SUTLOVIĆ, 2016). As lâmpadas fluorescentes também podem ser uma fonte de contaminação por Hg devido à quantidade do vapor do metal em sua composição. A quebra de lâmpadas em ambientes pouco ventilado pode causar a inalação deste metal, sendo

um risco aos seres humanos, em especial às crianças (SARIGIANNIS et al., 2012). A quantificação de Hg em lâmpadas foi abordada por diversos autores ao longo dos anos, e quantidades variáveis do metal foram encontradas nas lâmpadas (DE FARIAS et al., 2020; DOS SANTOS et al., 2010; HOBBOHM et al., 2017; LECLER, et al., 2018; LI; JIN, 2011; REY-RAAP; GALLARDO, 2013; RHEE; CHOI; PARK, 2014; VIERERBL et al., 2015), em amostras ambientais ligadas às LF (HE, C. et al., 2018; HU; CHENG, 2012; LIANG et al., 2015; SHAO et al., 2012), e em amostras biológicas de trabalhadores e moradores de regiões próximas a aterros, fábricas de lâmpada ou instalações de reciclagem (GUL et al., 2020; HEILMANN; BOULYGA; HEUMANN, 2004; LIANG et al., 2015; NI et al., 2014; ZIMMERMANN et al., 2014).

❖ Elementos terras raras

Os REE têm aplicações importantes na indústria devido às intrínsecas propriedades magnéticas, químicas e luminescentes que possuem, sendo essenciais para as indústrias de alta tecnologia e energias renováveis (BALARAM, 2019; CASTOR; HEDRICK, 2006; MARTINS; ISOLANI, 2005). A elevada aplicação industrial dos REE torna importante o conhecimento sobre a toxicidade e os possíveis impactos ambientais que estes elementos podem causar. A ampliação da extração e uso destes metais pode aumentar significativamente a liberação dos mesmos em diferentes compartimentos ambientais. No entanto, apesar de serem considerados poluentes emergentes, pouco se sabe sobre seus efeitos à saúde e comportamento no ambiente (GWENZI et al., 2018; MA et al., 2019; YIN et al., 2021). A toxicidade dos REE tem ganhado uma maior atenção nos últimos anos devido ao crescente número de fontes de exposição (YIN et al., 2021). O acúmulo de REE em organismos pode causar inibição do crescimento, indução de efeitos citogenéticos, neurotoxicidade e bioacumulação em níveis tróficos. E diversos danos à saúde humana têm sido observados, sobretudo em regiões em proximidade de minas e fábricas de produtos à base de REE. (CHEN, Z.-Y.; ZHU, 2008; GWENZI et al., 2018; MALHOTRA et al., 2020; PAGANO et al., 2015; YIN et al., 2021).

A quantidade de REE presente nas lâmpadas é, ao mesmo tempo, preocupante e atrativa. Por um lado, as lâmpadas se tornam uma excelente fonte

secundária para obtenção de REE trazendo maior autonomia para alguns países, visto que o mercado desses elementos é monopolizado por países como a China, além de permitir a redução dos impactos ambientais relacionados à obtenção desses metais de fontes primárias (mineração) (GOODENOUGH; WALL; MERRIMAN, 2017; MACHACEK et al., 2015). Por outro lado, o descarte inapropriado das LF, a baixa reciclagem em muitos países e a falta de preocupação com os REE, quando comparado ao Hg, aumenta a preocupação com relação ao destino desses metais no ambiente e os impactos relacionados (VIANA et al., 2022).

❖ Chumbo

O desenvolvimento industrial é responsável pelo aumento significativo da concentração de chumbo no meio ambiente, e o tornou um dos principais poluentes ambientais. O chumbo já foi muito utilizado na produção de gasolina, o que foi um grande vetor de liberação do metal para o ambiente. O metal também é encontrado em diversos produtos, sendo um dos principais poluentes presente nos lixos eletrônicos (ANDJELKOVIC et al., 2019; BOSKABADY et al., 2018; ZENG et al., 2020). Nas LF o Pb pode ser encontrado em quantidades variáveis, como observado nos trabalhos de Dos Santos et al. (2010), Taghipour et al. (2014) e De Farias et al. (2020) que encontraram, respectivamente, concentrações de Pb variando de 0,07 a 0,75 mg por lâmpada, 0,017 a 8,23 mg por lâmpada, e $1550 \pm 69 \text{ mg kg}^{-1}$ do material fosfórico.

Estima-se que o Pb seja responsável por 0,6 % da carga de doenças global, afetando mais os países em desenvolvimento. A exposição humana ao Pb ocorre principalmente através dos tratos respiratório e digestivo. Aproximadamente 90 % do chumbo absorvido pelo corpo é depositado nos ossos, onde tem uma meia vida de aproximadamente 30 anos. Os outros 10 % permanecem em circulação no sangue, sendo distribuído por tecidos em órgãos. Com a redução da concentração de Pb no sangue, o metal presente nos ossos pode ser liberado com o tempo na corrente sanguínea. O Pb pode causar hipertensão e é um fator de risco para doenças cardiovasculares, além de induzir efeitos adversos nos sistemas nervoso, digestivo, renal e respiratório (AL-SALEH; AL-ENAZI; SHINWARI, 2009; BOSKABADY et al., 2018; LANPHEAR et al., 2018; MALAVOLTI et al., 2020; NAVAS-ACIEN et al., 2007; ZENG et al., 2020).

❖ Cromo

O cromo é bastante utilizado na indústria devido a sua dureza e resistência à corrosão (BAKSHI; PANIGRAHI, 2018; JOBBY et al., 2018). Os efluentes industriais são as principais fontes de liberação antrópica do metal em solos e corpos aquáticos. No entanto, o descarte de equipamentos elétricos e eletrônicos também pode ser uma fonte de contaminação do meio ambiente uma vez que o Cr está presente nestes materiais através do aço inoxidável e outras ligas, além do seu uso como revestimento anticorrosivo ou cromagem decorativa (HUA et al., 2009; KORLA; MITRA, 2020). Nas lâmpadas fluorescentes, o metal pode ser encontrado no material fosfórico, apesar de receber pouca atenção. Tahuipour et al. (2014) quantificou o Cr em lâmpadas fluorescentes compactas encontrando uma concentração variando entre 0,005 – 0,028 mg por lâmpada.

Na sua forma trivalente, o Cr é considerado um micronutriente essencial, sendo necessário em pequenas doses (BAKSHI; PANIGRAHI, 2018; JOBBY et al., 2018; TEKLAY, 2016; ZAYED; TERRY, 2003). Já na forma hexavalente, originária normalmente da indústria, o metal se torna um poderoso agente oxidante, e um elemento extremamente tóxico e carcinogênico (DESMARIAS; COSTA, 2019; POONIA; SINGH; GARG, 2021; TEKLAY, 2016; ZAYED; TERRY, 2003).

❖ Níquel

Devido à suas propriedades físicas e químicas, o níquel e seus compostos tem inúmeras aplicações industriais, e o metal também pode estar presente em pequenas quantidades em lâmpadas fluorescentes. Sua concentração nas LF foi determinada, por exemplo, no Irã por Taghipour et al. (2014) e no Brasil por De Farias et al. (2020). As concentrações encontradas foram, respectivamente, 0,011 – 0,407 mg por lâmpada e $34,9 \pm 2,0$ mg kg⁻¹ de material fosfórico. Sua grande aplicação industrial aumenta a preocupação com respeito a exposição ao metal (GENCHI; CAROCCI; et al., 2020; IYAKA, 2011; SHAHZAD et al., 2018).

Apesar de ser um elemento nutriente, a exposição humana ao Ni pode causar efeitos adversos à saúde que dependem da rota de exposição. O Ni é capaz de interferir no metabolismo de metais essenciais e pode causar reações alérgicas, inflamações pulmonares e redução da função pulmonar. Trabalhadores expostos a

vapores e poeiras contendo compostos de níquel apresentam altas concentrações do metal no sangue, urina, e tecidos, em especial do pulmão, podendo ocasionar o desenvolvimento de cânceres em casos de exposições mais graves. (CEMPEL; NIKEL, 2006; DAS; DAS; DHUNDASI, 2010; GENCHI; CAROCCI; et al., 2020; HARASIM; FILIPEK, 2015; IYAKA, 2011; SHAHZAD et al., 2018).

❖ Cádmio

O Cádmio não possui nenhuma função biológica conhecida em animais e, apesar de ser considerado raro na natureza, atividades industriais têm aumentado a sua concentração no ambiente (CROTEAU; LUOMA; STEWART, 2005; ZHANG, H.; REYNOLDS, 2019). A produção de baterias é responsável pelo uso de cerca de 83 % do cádmio. Desta forma, lixos eletrônicos são uma das principais fontes antrópica do metal, juntamente com a queima de combustíveis fósseis, mineração, combustão de minérios e águas residuais da indústria (GENCHI et al., 2020; PYRZYNSKA, 2019; RAHIMZADEH et al., 2017; ZHANG, H.; REYNOLDS, 2019). O metal também pode estar presente nas LF. Tunsu, Ekberg e Retegan (2014) encontraram uma concentração de Cd de $0,30 \pm 0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ em rejeito de uma instalação de processamento de lâmpadas descartadas. De Farias et al. (2020) encontrou uma concentração de Cd de $73,1 \pm 1,1 \text{ mg kg}^{-1}$ no material fosfórico de LF. Além disso, os autores encontraram uma concentração de Cd de $2,90 \pm 0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ numa fração que simulava um cenário de solubilização em água no estudo de extração sequencial, o que indica uma possível liberação do metal mesmo em condições naturais no ambiente

Apesar do alto consumo e liberação de Cd no ambiente, não existem métodos de reciclagem eficientes para o metal. A contaminação de solos por fertilizantes, lixiviados de aterros sanitários e lodo de esgoto pode ser responsável pela absorção do metal por plantas e introdução do Cd na cadeia alimentar. O metal tem uma meia vida de 25 a 30 anos em plantas e animais, e causa preocupação com a saúde devido à sua toxicidade (GENCHI et al., 2020; RAHIMZADEH et al., 2017; ZHANG, H.; REYNOLDS, 2019). Nos seres humanos o Cd pode acumular em órgãos e tecidos, causando diversos efeitos graves à saúde (FATIMA et al., 2019; GENCHI et al., 2020; RAHIMZADEH et al., 2017).

❖ Manganês

O Mn possui grande importância no setor industrial. O metal é usado no refino de minério de ferro, na fabricação de aço e ferroliga, e como aditivo em gasolinas. Além disso, a queima de carvão tem se tornado a principal fonte de liberação do metal no ambiente (HERNDON; JIN; BRANTLEY, 2011; XIANG et al., 2020). O Mn também pode ser encontrado em aparelhos elétricos e eletrônicos, como baterias e lâmpadas (DAŃCZAK et al., 2020; DE FARIAS et al., 2020). Uma concentração de Mn em lâmpadas de $3134 \pm 155 \text{ mg kg}^{-1}$ do material fosfórico foi encontrada por De Farias et al. (2020). O metal apresentou mobilidade em frações que simulavam um cenário de solubilidade em água, sendo liberado nesta fração com a concentração de $19,4 \pm 0,5 \text{ mg kg}^{-1}$.

Apesar de essencial para inúmeras funções biológicas, exposição a concentrações elevadas de Mn pode ser um risco à saúde. As principais rotas de exposição são através da ingestão de alimentos e água, e inalação (BOYES, 2010; RONDANELLI et al., 2021). Efeitos tóxicos do Mn são raramente observados, no entanto, as consequências da exposição ocupacional, acidental ou por tratamentos médicos devem ser reconhecidas. O metal pode causar hepatotoxicidade, toxicidade dos sistemas pulmonar, reprodutivo, neurológico e cardiovascular, aumento na mortalidade infantil, neurotoxicidade subclínica de desenvolvimento em crianças e progressão dose-dependente do parkinsonismo (BOYES, 2010; EVANS; MASULLO, 2021; LUCCHINI et al., 2018).

❖ Estrôncio

A atividade humana pode contribuir para a liberação dos isótopos naturais e radioativos do Sr no ambiente através da queima de carvão, uso de fertilizantes e equipamentos pirotécnicos, medicina nuclear, e outros. Ademais, ortofosfato de estrôncio é um dos possíveis componentes de lâmpadas fluorescentes (MURTHY et al., 2003; NEDOBUKH; SEMENISHCHEV, 2020).

Apesar de não ser considerado um elemento essencial, a ingestão diária de Sr por um adulto é de cerca de 4 mg. Devido às suas propriedades, o estrôncio é capaz de substituir o Ca em alguns processos fisiológicos e pode trazer alguns benefícios à saúde (KOŁODZIEJSKA; STEPIEŃ; KOLMAS, 2021;

MUKHERJEE, Sumit; MISHRA, 2021). No entanto, como a maior parte do Sr é excretada pelo rim, pacientes com insuficiências renais tem maiores chances de acumular o metal, e seu excesso pode ser prejudicial, podendo causar osteomalácia, alterações de mineralização e toxicidade hepática (COHEN-SOLAL, 2002; LIU, Z. et al., 2019).

❖ Alumínio

O alumínio é um metal extremamente presente no cotidiano, e a exposição ao Al é inevitável. O Al^{3+} é extremamente reativo e disponível biologicamente, é não-essencial e pode acarretar toxicidade, apesar de raro. Ademais, exposições crônicas ao alumínio são pouco compreendidas. A toxicidade do metal depende da sua forma e rotas de exposição (EXLEY, 2016).

O alumínio está presente nas lâmpadas fluorescentes tanto em terminações metálicas como no material fosfórico, podendo compor os fósforos azul e verde. Mitsumata e Aoki (2004) determinaram uma porcentagem mássica de Al no fósforo azul de lâmpadas fluorescentes variando de 37 a 39 %, e Rabah (2004) estimou uma recuperação de cerca de 2,2 g de alumínio por lâmpada fluorescente. Assim, as lâmpadas fluorescentes podem ser fontes de liberação de Al para o ambiente, onde o metal pode, por exemplo, limitar o crescimento e desenvolvimento de plantas (MOSSOR-PIETRASZEWSKA, 2001).

❖ Bário

A toxicidade do bário depende de sua solubilidade. O metal, em geral, não possui mobilidade na maioria dos solos. No entanto, solos ácidos, aumentam sua mobilidade e, conseqüentemente, seu acúmulo em plantas. Os íons livres de bário são prontamente absorvidos pelo trato gastrointestinal e pulmão, e o metal não possui nenhuma função biológica conhecida. O metal tem um efeito antagônico ao potássio. Ele inibe os canais de efluxo de K, causando um aumento no potássio intracelular e baixos níveis de potássio no sangue (MADEJÓN, 2013; OSKARSSON, 2022).

No material fosfórico de lâmpadas fluorescentes, o Ba pode estar presente em quantidades variadas, tendo sua porcentagem mássica no fósforo azul estimada em 13 a 17 %.

❖ Fósforo

O fósforo tem um papel significativo na indústria e na agricultura, sendo muito utilizado em fertilizantes (XU et al., 2020). O extenso uso do elemento, sua grande necessidade global e insubstituibilidade trazem preocupações.

As reservas de fósforo são finitas e controladas por poucos países. O Marrocos, por exemplo, detém cerca de 75 % das reservas remanescentes (VACCARI, 2009). O elevado crescimento populacional, as práticas agrícolas modernas, que triplicaram a taxa de depleção do P, e as demandas industriais implicam num aumento considerável na produção de elemento até 2050, trazendo insegurança sobre sua disponibilidade (CIEŚLIK; KONIECZKA, 2017). O P já é considerado uma matéria-prima crítica pela União Europeia e as reservas podem não ser suficientes para durar mais do que este século (SMOL, 2019; VACCARI, 2009). Mas a escassez do fósforo não é a única reocupação relacionada ao elemento.

O fósforo presente em rejeitos industriais e urbanos pode se acumular no ambiente, e esta carga adicional afeta o ciclo biogeoquímico do elemento e tem consequências ambientais (MEKONNEN; HOEKSTRA, 2018). O P pode se acumular em águas subterrâneas excedendo os limites de relevância ecológica (MEINIKMANN; LEWANDOWSKI; HUPFER, 2015). Além disto, o excesso de P em ambientes aquáticos pode resultar no crescimento desordenado de algas, aumento da acidez de oceanos e redução de oxigenação que podem culminar em zonas mortas. A eutrofização de ambientes aquáticos por P é questão de preocupação global pois impacta o ecossistema, a economia e a segurança alimentar (NGATIA et al., 2019). Sabe-se também que em certas espécies ou níveis, o P pode causar toxicidade (LONERAGAN et al., 1979; RAZZAQUE, 2010). Desta forma, a implementação de práticas que permitam a recuperação do elemento, impedindo seu acúmulo no ambiente, é de interesse global, sobretudo considerando sua crescente necessidade e provável escassez em fontes primárias viáveis.

3.3.

Chuva ácida

Apesar da heterogeneidade do território brasileiro, a geografia, vegetação e condições climáticas do país contribuem para um índice pluviométrico médio anual relativamente alto. Como observado na Figura 2, numa comparação global, o país apresenta uma precipitação média anual elevada (1761 mm), característica que predomina entre os países do hemisfério sul. No Brasil, a precipitação anual ocorre de forma bem distinta entre as regiões. No entanto, de acordo com o mais recente relatório de monitoramento pluviométrico, a precipitação anual na cidade do Rio de Janeiro é de cerca de 1459,5 mm (FONSECA et al., 2020), valor próximo à média nacional.

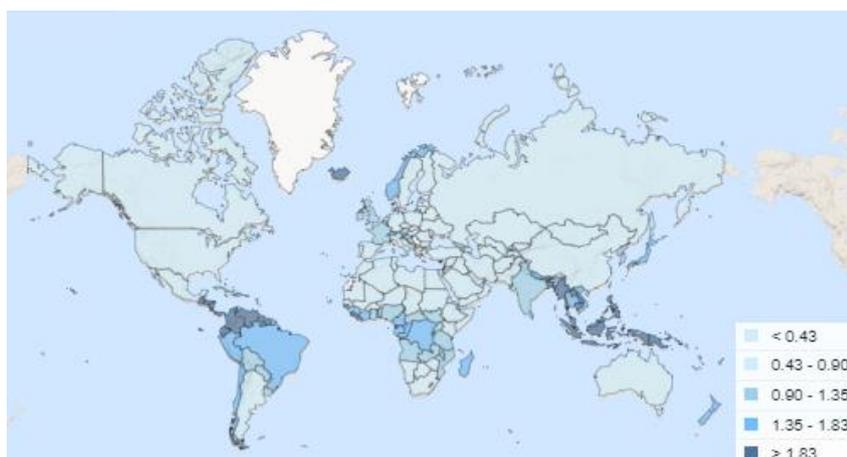


Figura 2. Índice pluviométrico global para o ano de 2019 em milhares de mm (THE WORLD BANK, 2019).

A precipitação em regiões onde há maiores concentrações de poluentes atmosféricos, mais frequente em polos urbanos, pode levar à ocorrência de chuvas ácidas. A chuva ácida é um problema que afeta a sociedade atual e representa um perigo ao meio ambiente. A acidificação das chuvas ocorre devido à presença de poluentes na atmosfera, e o fenômeno tem demonstrado o impacto global que poluições regionais podem ter (ABBASI et al., 2013; MOHAJAN, 2018). O rápido crescimento populacional e desenvolvimento industrial resultou no aumento da liberação de poluentes para a atmosfera, os quais são responsáveis pela queda na qualidade do ar e na formação de chuvas ácidas, que são reconhecidas como um

problema ambiental de grande importância (GONZÁLEZ; ARISTIZÁBAL, 2012; JALALI; NADERI, 2012).

O pH normal da chuva, em áreas não poluídas, é de, aproximadamente, 5,6 devido à presença de CO_2 na atmosfera (ABBASI et al., 2013; GONZÁLEZ; ARISTIZÁBAL, 2012; ZABAWI; ESA; LEONG, 2008). A ocorrência da chuva ácida depende, principalmente, da presença de óxidos de nitrogênio (NO_x) e enxofre (SO_x) na atmosfera, os quais resultam na formação dos ácidos nítrico e sulfúrico após reagirem com as moléculas de água, responsáveis pela redução do pH da chuva (ABBASI et al., 2013; JALALI; NADERI, 2012; MOHAJAN, 2018). As principais fontes de liberação de SO_x e NO_x para a atmosfera são a queima de combustíveis fósseis por indústrias e veículos, fundição de minérios e indústrias de fertilizantes (ABBASI et al., 2013; MOHAJAN, 2018; SIVARAMANAN, 2015).

Apesar da emissão de poluentes na atmosfera ser um problema mais recorrente nos grandes centros urbanos, a chuva ácida não se limita a estas regiões. Os poluentes emitidos em determinadas regiões podem percorrer longas distâncias, dependendo da intensidade e direções dos ventos. SO_2 e NO_x podem ser carregados pelos ventos por distâncias de até 2000 km (MOHAJAN, 2018). Desta forma, locais remotos, como florestas e lagos, onde não há atividade industrial, também podem ser afetados pela acidificação das chuvas (ABBASI et al., 2013).

A composição de chuvas é bastante variável e a extensão dos impactos ambientais decorrentes depende das características das chuvas. As chuvas ácidas podem causar a acidificação de corpos aquáticos e solos prejudicando o ecossistema, piorar a qualidade do ar, acelerar a degradação dos materiais de construções empregados em prédios e monumentos, reduzir a fotossíntese e crescimento de vegetações, e afetar a produtividade e reprodução de ecossistemas florestais (ABBASI et al., 2013; JALALI; NADERI, 2012; MOHAJAN, 2018; SIVARAMANAN, 2015). Além dos efeitos diretos ao meio ambiente, as chuvas ácidas também podem ser responsáveis pela lixiviação de metais presentes em inúmeros materiais e liberação dos mesmos no ambiente, além da mobilização de metais tóxicos em solos contaminando águas subterrâneas e ecossistemas aquáticos (FOSSO-KANKEU et al., 2017; SIVARAMANAN, 2015; TAN, et al., 2019). A interação de chuvas ácidas com materiais que contêm inúmeros metais e outras substâncias tóxicas pode acarretar contaminações, e requer atenção. O descarte de materiais como lixo eletrônico, e outros sem os devidos tratamentos, ou em locais

inapropriados representa um risco. Com esta preocupação, o uso de soluções de chuva ácida sintéticas (CAS) vem sendo empregado em diversos estudos para avaliar a possível lixiviação de metais presentes em diferentes materiais pela ação das chuvas ácidas (ALMEIDA et al., 2016; FOSSO-KANKEU et al., 2017; LANGE et al., 2019).

3.4

Chorume

A lixiviação de metais presentes em materiais e sua possível liberação no ambiente não ocorre apenas em decorrência de chuvas ácidas. O chorume também é capaz de carrear metais presentes em uma variedade de rejeitos. O chorume é um efluente líquido formado a partir da percolação de chuvas nos aterros ou lixões, de águas produzidas pela biodegradação dos rejeitos, ou da água inerente ao próprio lixo (HUANG et al., 2018; TENG et al., 2021; ZHANG et al., 2013).

A produção de lixos está diretamente ligada à atividade humana. Nos últimos anos, o aumento no consumo tem acarretado um alto volume de rejeitos sendo descartados anualmente. Atualmente, cerca de 1-1,3 bilhões de toneladas de resíduos sólidos são geradas globalmente, e estima-se que em 2025 esta geração possa atingir 2,2 bilhões de toneladas (BURMAN; SINHA, 2020; COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019). A grande variedade e complexidade dos rejeitos descartados influi na composição do chorume e em suas características. Além disso, a idade do aterro, condições climáticas e modo de operação também podem influenciar sua composição (ZHANG et al., 2013).

O chorume é composto, em geral, por matéria orgânica dissolvida, sais, metais e compostos orgânicos, e, portanto, é considerado um efluente tóxico (TENG et al., 2021). A ocorrência de metais tóxicos no chorume é consequência dos rejeitos descartados. As limitações no tratamento de rejeitos contendo metais e outras substâncias tóxicas, ou do próprio chorume gerado, torna esse efluente um risco para o meio ambiente devido à possibilidade de escape para solos e águas subterrâneas. No Brasil, 40,9 % dos rejeitos sólidos municipais são descartados em lixões ou aterros controlados, cuja ausência de impermeabilização de base e tratamento do chorume leva a contaminações localizadas que comprometem a qualidade de águas superficiais e subterrâneas (COSTA; ALFAIA; CAMPOS,

2019). O descarte de rejeitos em aterros, muitas vezes sem tratamentos, tem crescido, e a maioria dos aterros ao redor do mundo são antigos e não são projetados para conter contaminações de solos e águas subjacentes (MUKHERJEE et al., 2015). Isto demonstra como é imperativo que maior atenção seja dada ao descarte de rejeitos tóxicos, e maiores investimentos sejam feitos no tratamento desses rejeitos.

3.5

Técnicas analíticas

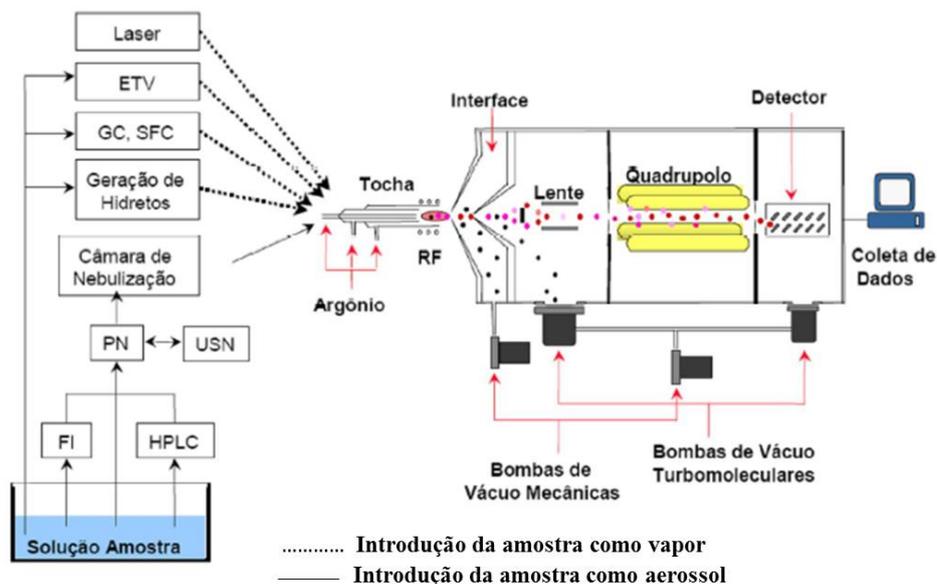
3.5.1

Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

No geral, a quantificação de elementos traço em amostras requer o emprego de técnicas analíticas sensíveis para garantir a detecção e confiabilidade dos resultados. Algumas das técnicas comumente empregadas são as técnicas baseadas no plasma. A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado é uma dessas técnicas. Ela é uma ferramenta multielementar de alta eficiência analítica, que permite a quantificação de elementos traço e ultra traço, por exemplo. A técnica é bastante empregada em áreas como geoquímica, ciências ambientais, ciência forense, arqueologia, nas indústrias química, de alimentos, nuclear e outras (AMMANN, 2007; THOMAS, 2004). Nas últimas décadas, a técnica de ICP-MS tem se tornado a escolha de muitos analistas na quantificação de elementos em uma variedade de amostras, como materiais biológicos, amostras ambientais, derivados de petróleo, sedimentos, material fosfórico de lâmpadas fluorescentes, e outros (ARAUJO et al., 2020; HOHOHM et al., 2017; JUSTO et al., 2020; PEREGRINO et al., 2021; SNEDDON; VINCENT, 2008; VIANA; SAINT'PIERRE, 2019).

O espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado é composto por um sistema de introdução de amostra, a fonte de íons (plasma), interface, analisador de íons e detector. Um esquema do equipamento é apresentado na Figura 3. O equipamento utiliza o gás argônio para geração do plasma que atinge temperaturas elevadas e é responsável por ionizar os elementos presentes na amostra. Os íons carregados positivamente gerados no plasma são conduzidos para o espectrômetro de massa, onde são separados de acordo com sua razão massa/carga (m/z) e, em seguida, são encaminhados para o detector. Um dos fatores que torna a

técnica tão importante são os baixos limites de detecção alcançados, podendo ser inferiores a partes por trilhão (ppt) (AL-HAKKANI, 2019).



Onde,

FI: Injeção em fluxo

HPLC: Cromatografia líquida de alta pressão

PN: Nebulização pneumática

USN: Nebulizador ultrassônico

GC: Cromatografia gasosa

SFC: Cromatografia de fluido supercrítico

ETV: Vaporização eletrotérmica

RF: Radiofrequência

Figura 3. Esquema de um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (adaptado de DRESSLER, 1999).

Um dos problemas que podem afetar as análises por ICP-MS são as interferências, que podem ser não-espectrais ou espectrais. Diferenças entre as propriedades físicas da amostra e das soluções de calibração, como viscosidade, tensão superficial, e presença de sólidos em suspensão, podem afetar os resultados, caracterizando as interferências não-espectrais. Procedimentos variados podem ser utilizados para superação destes problemas, como um ajuste das soluções de calibração em função da matriz, remoção do analito da matriz, uso de padrão interno, adição de analito e diluição isotópica (AL-HAKKANI, 2019). Outro problema físico que pode afetar as análises por ICP-MS é o efeito de memória causado pelo excesso de metais nas paredes da câmara de nebulização e vidrarias resultando em um caimento lento no sinal do analito. Este fenômeno pode afetar,

por exemplo, a determinação de Hg. No entanto a adição de Au na solução da amostra, a utilização em concentrações baixas e a realização de uma lavagem entre as medidas pode minimizar o efeito (SILVA, et al., 2021). As interferências espectrais ocorrem quando o analito e a espécie interferente possuem a mesma razão m/z gerando resultados positivamente falsos (SUGIYAMA, 2021). Isto pode ocorrer devido à presença de espécies isóbaras (e.g. $^{64}\text{Ni}^+$ e $^{64}\text{Zn}^+$, $^{58}\text{Ni}^+$ e $^{58}\text{Fe}^+$), ou pela geração de íons de dupla carga (e.g. interferência do $^{150}\text{Nd}^{++}$ e $^{150}\text{Sm}^{++}$ sobre $^{75}\text{As}^+$), óxidos (e.g. interferência do $^{35/37}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ sobre $^{51/53}\text{Eu}^+$) e íons poliatômicos (e.g. interferência do $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ sobre o $^{75}\text{As}^+$) (AL-HAKKANI, 2019; LUM; LEUNG, 2016; SUGIYAMA, 2021). As interferências isobáricas já são bem conhecidas e podem ser corrigidas com o uso de isótopos alternativos ou de equações matemáticas fornecidas pelo próprio *software* do equipamento (AL-HAKKANI, 2019). A geração de íons de dupla carga e óxidos pode ser controlada com a otimização das condições operacionais do instrumento. Algumas equações matemáticas também estão disponíveis no *software* para correções de interferências poliatômicas. Ademais, interferências espectrais podem ser corrigidas com o uso de células de colisão e reação, ICP-MS de alta resolução ou triplo quadrupolo (SUGIYAMA, 2021). No entanto, tais ferramentas de correções de interferências espectrais não foram necessárias no presente estudo.

3.5.2

Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado também é uma ferramenta fundamental na determinação de elementos. Trata-se de uma técnica analítica moderna e multifuncional que também tem sido empregada na quantificação de metais em amostras ambientais, industriais, farmacêuticas, biológicas, geológicas e outras (KHAN et al., 2022; ROJANO et al., 2019; SILVA et al., 2022). Assim como na técnica de ICP-MS, o plasma também é usado como fonte de energia. Os principais componentes do espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado são representados na Figura 4.

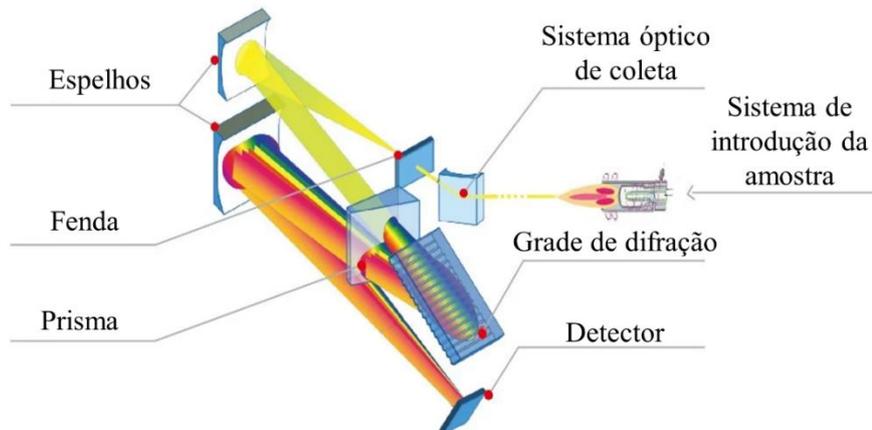


Figura 4. Esquema de um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (adaptada de SHANGHAI TOPOSUN INDUSTRIES CO.).

O princípio básico de funcionamento de um equipamento de ICP OES é a excitação dos elementos presentes na amostra pelo plasma e subsequente emissão de fótons pelos íons e átomos excitados quando os elétrons retornam para o seu estado de menor energia. Uma grade de difração é responsável por separar os diferentes comprimentos de onda emitidos, e a habilidade de separar a radiação e discriminar a radiação de fundo proveniente do plasma é uma das etapas críticas da técnica. Fendas são utilizadas para permitir a passagem apenas dos comprimentos de onda selecionados. O detector mede o sinal como intensidades da radiação emitida. O comprimento de onda da radiação corresponde à diferença entre os estados excitado e fundamental, e a intensidade do sinal é proporcional à abundância do elemento na amostra (KHAN, 2019; KHAN et al., 2022; SNEDDON; VINCENT, 2008).

A técnica de ICP OES permite a detecção rápida de múltiplos elementos em quantidades que podem variar de partes por bilhão (ppb) a partes por milhão (ppm). A alta aceitação e aplicabilidade da técnica se dá devido a sua robustez, estabilidade a longo prazo, baixos limites de detecção, e baixa influência da matriz (KHAN, S. R. et al., 2022; MARTÍNEZ et al., 2015). No geral, os elementos possuem várias linhas de emissão, e a possibilidade da escolha de linhas alternativas permite, por exemplo, a eliminação de interferências ou a escolha de linhas menos intensas no

caso de elementos em alta concentração na solução (GINÉ-ROSIAS, 1998). Apesar de apresentar uma sensibilidade inferior à ICP-MS, a técnica de ICP OES tem a vantagem de um menor custo, podendo chegar à metade do valor de um equipamento de ICP-MS, o que a torna mais atrativa (SNEDDON; VINCENT, 2008).

3.5.3

Espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio

Outra técnica bastante empregada na quantificação de metais é a espectrometria de absorção atômica. Ela se baseia na absorção de radiação eletromagnética com comprimentos de onda específicos por átomos livres, gasosos e no estado fundamental, para produção de um sinal mensurável e proporcional à concentração de átomos presentes no caminho óptico (IVANOVA, 2005).

A espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio é a técnica mais comumente empregada na quantificação de Hg em diversas matrizes, como óleo cru (PONTES et al., 2012), gás (FRECH et al., 1995), substratos sólidos (SEDLAR et al., 2015), amostras de ar e água (BOGANS et al., 2011). O princípio de funcionamento é baseado na redução do Hg_2^{2+} a Hg^0 por um agente redutor forte, em geral cloreto estanoso (SnCl_2) ou borohidreto de sódio (NaBH_4). Uma solução de NaOH pode ser empregada na neutralização de vapores ácidos, além de agir como agente dissecante. A solução redutora e a amostra são submetidas a forte agitação devido a um bombeamento de ar que também é responsável por transportar os átomos até a célula analítica (SHOLUPOV et al., 2004). Ao final da determinação, o vapor Hg^0 é absorvido por um filtro a fim de evitar contaminações (PANICHEV; PANICHEVA, 2015).

Um problema comum nas análises por CV AAS é a interferência causada pela absorção molecular por moléculas gasosas (LU et al., 2019). Para solucionar este problema, a correção empregando efeito Zeeman deve ser utilizada. Trata-se de uma correção espectral que permite corrigir absorções de fundo melhorando a sensibilidade, seletividade e exatidão da medição (LU et al., 2019; PONTES et al., 2012). A fonte de radiação (lâmpada de mercúrio) é colocada em um campo magnético longitudinal permanente. A linha de ressonância de mercúrio ($\lambda = 254$ nm) é dividida em três componentes polarizados (π , σ^- , e σ^+), apesar de somente

os componentes σ^- e σ^+ serem usados na detecção de Hg. Os componentes σ são separados no tempo pelo modulador de polarização. O deslocamento espectral dos componentes σ é significativamente menor do que as larguras das bandas de absorção molecular ou espectros de dispersão da maioria das moléculas interferentes. Quando a luz passa pela célula analítica, a intensidade do sinal é definida pela diferença entre as intensidades dos dois componentes σ . Se não há vapor de Hg na célula analítica, as intensidades de radiação dos componentes σ são iguais e, portanto, se anulam. A medida que a concentração de Hg na célula aumenta, a intensidade dos componentes σ se altera. A maioria dos isótopos de Hg possui perfis de linhas de absorção no componente σ^- (com exceção do ^{199}Hg , que possui uma fração isotópica de 16,87 %, e para o qual é aplicado um fator de correção correspondente), portanto, as diferenças nas intensidades dos componentes σ muda com a mudança nas composições dos isótopos de Hg e nas concentrações de vapor desses isótopos. Assim, tem-se uma ferramenta para quantificação de Hg, na qual a absorção de fundo por componentes interferentes não afeta a capacidade do analisador (LU et al., 2019; SHOLUPOV et al., 2004).

A CV AAS tem a vantagem da simplicidade operacional, alta sensibilidade e baixa interferência, dependendo do redutor utilizado. Como desvantagens, pode-se citar o tempo de análise e o alto volume de amostra consumido (LU et al., 2019; MOUSAVI; ASGHARI; SHIRKHANLOO, 2010).

3.5.4

Difração de raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) é uma poderosa aliada na análise de materiais em diferentes ramos da ciência, permitindo determinar a cristalografia e adquirir informações de fase dos materiais, tais como simetria, composição da fase, grupo espacial, dimensionalidade e parâmetros da rede (OVIEDO et al., 2019). Trata-se de uma ferramenta de caracterização não destrutiva que permite a caracterização de diferentes formas de materiais, como materiais fragmentados, filmes, nano estruturas, proteínas biológicas, além de materiais não cristalinos como vidros e líquidos (BUNACIU; UDRIȘTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015; PANDEY et al., 2021).

Um dos fundamentos da difração de raios X é a relação entre o comprimento de onda, a distância entre os átomos e o ângulo de desvio do feixe incidente estabelecida pela Lei de Bragg (Eq. 1):

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Eq. 1})$$

onde,

n = ordem de difração (número inteiro)

λ = comprimento de onda da radiação X monocromática

d = distância interplanar para o conjunto de planos

θ = ângulo de difração

Quando as condições da Lei de Bragg são cumpridas, a difração de raios X é possível, isto é, interferências construtivas da radiação são produzidas (BUNACIU; UDRIȘTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015; PANDEY et al., 2021). Na difração de raios X, n é um número característico para cada plano cristalográfico do cristal, o valor de λ é conhecido por se tratar de uma radiação monocromática, e o ângulo θ pode ser medido no padrão de difração. Assim, d é a única variável não conhecida. A distância interplanar d de uma substância cristalina é característica da mesma. Assim, um conjunto de valores d num difratograma pode permitir a identificação da substância (SILVA, 2013).

O difratômetro de raios X é o instrumento utilizado nas análises por DRX, e consiste em três elementos básicos: um tubo de raios X, um goniômetro, que permite a medição de ângulos e a movimentação do sistema em ângulos específicos, e um detector. Os raios X são gerados em um tubo de raios catódicos através do aquecimento de um filamento que gera elétrons, aceleração desses elétrons em direção ao material alvo (anodo) pela aplicação de voltagem, e bombardeamento do anodo com os elétrons. Quando os elétrons bombardeados têm energia suficiente para desalojar um elétron da camada interna do anodo, elétrons de camadas mais externas (mais energéticas) podem ocupar a posição do elétron desalojado. Nessa transição eletrônica o excesso de energia é emitido e espectros de raios X característicos são produzidos. Este espectro possui vários componentes, sendo K_{α} e K_{β} os principais. O comprimento de onda dessas radiações depende do material do anodo, que pode ser, entre outros, de Cr, Mn, Fe ou Cu, que é o mais usado. A radiação K_{α} ($K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$) é a de interesse para a DRX, assim as demais radiações

produzidas devem ser eliminadas. O difratômetro de raios X conta com um sistema de fendas que permitem aumentar a resolução do difratograma através da minimização de interferências e focalização das radiações de interesse. As fendas limitam as divergências, tanto do feixe incidente, como do feixe refratado. Após sua produção no tubo de raios X, a radiação incidente passa por duas fendas responsáveis por controlar as divergências axiais e laterais, a fenda Soller e a fenda de divergência. Assim, são obtidos os raios X monocromáticos que são colimados e direcionados para uma área da superfície da amostra posicionada no goniômetro. A amostra e o detector são rotacionados, respectivamente, em um ângulo θ e 2θ em relação ao caminho do feixe colimado. Quando a geometria de incidência satisfaz a Lei de Bragg, um sinal de intensidade é gerado. Os raios difratados da superfície irradiada da amostra convergem para a fenda receptora e seguem para uma segunda fenda Soller, a qual pode vir seguida de um monocromador ou fenda de antidispersão responsável por eliminar toda a radiação de fundo. O detector, então, registra e processa esse sinal de raios X e converte em taxa de contagem. É importante considerar que, apesar da melhora na resolução do difratograma, as fendas podem ocasionar uma redução na intensidade dos sinais (BUNACIU; UDRIȘTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015; SILVA, 2013).

Em geral, a interpretação dos dados obtidos com a DRX e identificação dos compostos é feita através de comparação de informações como forma, altura e posição dos picos com padrões conhecidos presentes em bancos de dados. Portanto é necessário ter acesso a estas referências para compostos inorgânicos (BUNACIU; UDRIȘTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015; OVIEDO et al., 2019). Métodos de refinamento, como Rietveld, têm sido empregados em softwares para extração de maiores informações dos difratogramas. O método permite o refinamento de estruturas cristalinas complexas, a determinação da proporção das fases, e análise quantitativa das fases (SAMPAIO, 2015). O uso de *machine learning* também é uma alternativa para obter descritores espectrais mais robustos e classificar rapidamente a estrutura cristalina com base na localização e forma do pico no padrão DRX (OVIEDO et al., 2019).

3.5.5

Fluorescência de raios X

A fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica não destrutiva bastante empregada em análises qualitativas e quantitativas de sólidos, líquidos, pastas e pós, aplicada em áreas como arqueologia, ciências ambientais, botânica, geoquímica, ciência forense, análises biológicas e de materiais (DO NASCIMENTO-DIAS; OLIVEIRA; DOS ANJOS, 2017; FENG; ZHANG; YU, 2021; RUDOLF OLIMPIO MÜLLER, 2013). A técnica permite a quantificação de elementos em concentrações altas e baixas, podendo chegar ao nível de ppm (BALBINO, 2014). A FRX se baseia no bombardeamento das amostras com raios X (feixe primário) que ocasionam a excitação dos átomos com elétrons de um determinado nível eletrônico sendo ejetados como fotoelétrons (efeito fotoelétrico). A vacância gerada é preenchida por um elétron de um orbital vizinho de maior energia, resultando na emissão de raios X fluorescentes (feixe secundário) que são detectados e classificados conforme sua energia. Os feixes secundários estão relacionados à intensidade da fonte primária de raios X e a concentração do elemento na amostra. Cada elemento emite um conjunto de raios X fluorescentes característico e único, uma vez que eles correspondem à diferença de energia entre os níveis energéticos envolvidos. Assim, através da medida dos raios X fluorescentes emitidos, a composição química da amostra é determinada (DO NASCIMENTO-DIAS; OLIVEIRA; DOS ANJOS, 2017; FENG; ZHANG; YU, 2021).

A técnica de FRX tem a vantagem de permitir a análise direta de amostras sólidas, capacidade de determinação multielementar, ampla faixa dinâmica e baixo custo de determinação, com equipamentos acessíveis. No entanto, a técnica possui uma sensibilidade limitada para alguns elementos de importância ambiental, como Cd e Pb, o que restringe sua aplicação na área (MARGUÍ; QUERALT; HIDALGO, 2009; PASHKOVA, 2009).

As técnicas de FRX podem ser diferenciadas pelo método de dispersão (dispersão em energia ou dispersão em comprimento de onda). Na análise dispersiva de energia, é usado um detector de estado sólido que produz uma distribuição “contínua” de pulsos. O dispositivo especial do detector produz pulsos de saída proporcionais em altura à energia do fóton. Um analisador multicanal é usado para processar o sinal e o espectro digital produzido fornece dados analíticos.

Já a análise de dispersão em comprimento de onda faz uso da reflexão de Bragg por um cristal e opera no modo serial. Assim, os raios X fluorescentes emitidos são direcionados para um monocromador de grade de difração. Variando-se o ângulo de incidência é possível separar os raios X com base em seu comprimento de onda e identificar os elementos. A dispersão em comprimento de onda apresenta melhor resolução que a dispersão de energia, no entanto é mais lenta e menos conveniente de usar (FENG; ZHANG; YU, 2021).

3.5.6

Análise de ciclo de vida

A análise de ciclo de vida (LCA) é uma técnica utilizada para avaliar os impactos ambientais relacionados aos diferentes estágios de vida de um produto. A análise pode incluir todas as etapas do ciclo de vida de um produto (*cradle-to-grave*), desde a extração de matéria-prima, processamento, manufatura, distribuição, uso e descarte, ou focar em etapas específicas (e.g. produção, uso, fim de vida) (HEIJUNGS; HUPPES; GUINÉE, 2010; MURALIKRISHNA; MANICKAM, 2017). A técnica surgiu no início dos anos 90 da necessidade de controle da poluição, identificação de fontes de impactos ambientais e busca de melhorias em termos de redução destes impactos. Seu objetivo é comparar o desempenho ambiental de produtos e serviços para que se consiga escolher o menos oneroso (STAVROPOULOS et al., 2016). Trata-se de uma técnica multidisciplinar, pois envolve o estudo de sistemas técnicos e suas alterações, além da modelagem de impactos ao meio ambiente e suas relações humanas (SOUSA, 2008).

O desenvolvimento de uma metodologia para LCA é dividida em 4 etapas, de acordo com diretrizes da ISO 14040. Na primeira etapa é definido o objetivo da análise, qual parte do ciclo de vida será considerado e os critérios que serão usados na análise. Na segunda etapa são descritos os fluxos de energia, matérias-primas, produtos, coprodutos, emissões e rejeitos dentro do sistema do produto, a fim de representar todos os insumos e as saídas para o meio ambiente. Esta etapa é conhecida como análise de inventário, e nela é feito o levantamento de dados e cálculos necessários para a análise. Na terceira etapa, as informações detalhadas na etapa anterior são interpretadas e utilizadas na geração de indicadores de impactos,

como potencial de aquecimento global, acidificação e toxicidade humana. Nela as categorias de impactos ambientais são definidas e as contribuições de cada entrada e saída do sistema são atribuídas dentro das categorias de impacto. A importância de cada categoria de impacto também pode ser avaliada. E, por fim, na quarta etapa é feita a interpretação dos resultados que podem ser usados para guiar processos de decisão (GOPALRAJ; KÄRKI, 2020; MENOUI, 2011; MURALIKRISHNA; MANICKAM, 2017; U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2012).

Existem diferentes *softwares* disponíveis para estudos por LCA que contém inúmeras metodologias de análise disponíveis. Desde seu desenvolvimento, a LCA tem sido empregada em diversas análises como estudos de compósitos (GOPALRAJ; KÄRKI, 2020; SOARES; MOTHÉ; MOTHÉ, 2022), de biodiesel e combustíveis de aviação de base biológica (HAN et al., 2013; SAJID; KHAN; ZHANG, 2016), avaliação de sistemas de água (MAHGOUB et al., 2010), no setor de construção (BOCCHINI; SAYDAM; FRANGOPOL, 2013), em estudos de impactos de carros elétricos (REQUIA et al., 2017), monitores de computadores usados (NOON; LEE; COOPER, 2011), lâmpadas fluorescentes, incandescentes e LED (ELIJOŠIUTĖ; BALCIUKEVIČIŪTĖ; DENAFAS, 2012; SANGWAN et al., 2014), entre outros, auxiliando na melhoria de processos e produtos e contribuindo na busca de uma maior sustentabilidade.

Devido aos impactos ambientais relacionados ao descarte de lâmpadas fluorescentes, tem havido crescente atenção e interesse pela aplicação da LCA à LF. No entanto, os estudos sobre LCA aplicada à LF ainda são poucos considerando o tempo que essas lâmpadas têm sido usadas. Alguns autores comparam os impactos ambientais entre os tipos de lâmpada fluorescente (linear e compacta) (TAN, Q.; SONG; LI, 2015), outros comparam lâmpadas incandescentes, fluorescentes e de LED (ALLIONE; TAMBORRINI; ELIA, 2011; ELIJOŠIUTĖ; BALCIUKEVIČIŪTĖ; DENAFAS, 2012; SANGWAN et al., 2014), ou avaliam metodologias de reciclagem e/ou recuperação de elementos (AMATO et al., 2019; APISITPUVAKUL et al., 2008; LIU; KEOLEIAN, 2020). Zappe et al. (2015) avaliaram a logística reversa de LF, considerando o impacto ambiental do aterro e da reciclagem, e concluíram que a reciclagem das lâmpadas pode trazer benefícios ambientais quando comparada ao descarte de lâmpadas sem nenhum tipo de tratamento, pois evita o lançamento de Hg no meio ambiente.

Alguns impactos ambientais decorrentes do descarte de lâmpadas fluorescentes são conhecidos e, através da LCA, os impactos relacionados à sua produção e uso também podem ser avaliados. Na aplicação da LCA à comparação de produtos em termos de impactos ambientais, é importante levar em conta todo o ciclo de vida do produto. A comparação da LF com lâmpadas de LED mostra melhores benefícios no uso do LED na maior parte dos estágios do ciclo de vida, no entanto, o LED consome mais recursos devido ao maior peso da luminária e seus componentes elétricos; e tem maiores efeitos na saúde humana do que LF na fase de fabricação, o que pode decorrer da sua complexidade de produção que envolve alto gasto energético, uso de solventes, petrolatos, compostos organometálicos e outros (LIM et al., 2013; PRINCIPI; FIORETTI, 2014; SANGWAN et al., 2014; TUENGE et al., 2013).

3.6

Considerações

As lâmpadas fluorescentes não são um assunto recente. No entanto, trata-se de um tema de contínua importância e que ainda possui áreas que demandam exploração. Observando a literatura, é notável a discrepância no volume de trabalhos relacionados ao Hg nas lâmpadas em comparação a outros elementos. Os REE e outros elementos tóxicos são pouco estudados nas lâmpadas sob uma perspectiva de contaminação ambiental, e poucos trabalhos abordam até mesmo sua quantificação nas lâmpadas. A avaliação da mobilidade dos elementos presentes no material fosfórico em condições lixiviantes reais é, pelo nosso conhecimento, inexistente, havendo apenas trabalhos que abordam extrações sequenciais. Da mesma forma, poucos trabalhos estão disponíveis sobre a avaliação dos impactos ambientais das lâmpadas em seu ciclo de vida, e o Brasil carece de estudos na área. Por último, devido à complexidade e variabilidade do material fosfórico, são necessários mais estudos de caracterização do material para maior compreensão de sua composição e possível comportamento, sobretudo estudos que permitam a rastreabilidade dos resultados das composições de fases. O presente trabalho almeja contribuir de forma relevante com estas áreas de estudo ainda defasadas, e servir como base para o surgimento de trabalhos futuros.

4

Materiais e Métodos

4.1

Instrumentação

As medidas de massa das amostras foram realizadas em balança analítica modelo AY220 (Shimadzu, Japão). A homogeneização foi realizada em moinho de rolos (Marconi, Brasil). A extração ácida das matrizes foi efetuada em forno de micro-ondas modelo MDS-15 (Sineo, China) e em chapa de aquecimento (Fisatom, Brasil). As condições empregadas no forno micro-ondas são apresentadas na Tabela 1. A agitação das amostras durante a lixiviação foi realizada em agitador mecânico modelo SWB 20 (Haake Fisons, Alemanha). Uma centrífuga KCS (Kindly, Brasil) foi utilizada na centrifugação dos extratos das amostras. As medições de pH foram realizadas com pHmetro Hanna Edge (Itália).

Tabela 1. Condições operacionais empregadas na extração do material fosfórico assistida por micro-ondas (HOBOHM et al., 2016; KRUSTEV et al., 2017).

Ponto	Pressão (MPa)	Tempo (min)	Potência (W)
1	0,5	3	1600
2	1,0	3	1600
3	1,0	5	1400

As determinações dos elementos nas amostras foram realizadas por meio de um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado modelo NexIon 300X (PerkinElmer, EUA), e um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado modelo Optima 7300 DV (PerkinElmer, EUA) e um espectrômetro de absorção atômica modelo RA-915⁺ equipado com gerador de vapor frio modelo RP-91 (LUMEX, Rússia). Na técnica de ICP-MS a introdução das amostras foi feita utilizando um nebulizador concêntrico Meinhard e câmara e nebulização ciclônica (ambos da Glass Expansion, EUA). A solução do padrão interno foi introduzida em linha diretamente no fluxo da amostra através de um tubo

T. Na técnica de ICP OES foi utilizado um nebulizador concêntrico SeaSpray e uma câmara de nebulização ciclônica modelo Twister (ambos da Glass Expansion, EUA). A caracterização das amostras foi realizada por difração de raios X utilizando um difratômetro D8 Discover (Bruker AXS, Alemanha) equipado com um tubo de cobre, detector LynxEye e filtro de níquel. As amostras também foram analisadas por fluorescência de raios X utilizando equipamento NEX-CG (Rigaku, Japão). O equipamento possui tubo de Pt usado com a maior potência e voltagem de 50 W e 50 kV. O NEX-CG também possui quatro alvos secundários (Al, Mo, Cu e RX9) que diminuem a relação sinal-ruído e ajudam a alcançar a maior precisão de análises. As condições operacionais empregadas nas análises por ICP-MS e ICP OES, CV AAS e DRX são apresentadas nas Tabelas 2, 3 e 4, respectivamente.

Tabela 2. Condições operacionais empregadas nas técnicas de ICP.

	ICP-MS	ICP OES
Potência de radiofrequência	1100 W	1400 W
Vazão de gás do plasma	17,0 L min ⁻¹	15,0 L min ⁻¹
Vazão de gás auxiliar	1,0 L min ⁻¹	0,6 L min ⁻¹
Vazão de gás de nebulização	0,98 L min ⁻¹	0,6 L min ⁻¹

Tabela 3. Condições operacionais empregadas em CV AAS.

	CV AAS
Tamanho da célula	5 cm
Vazão da bomba de compressão	536,4 mL min ⁻¹
Aquisição dos sinais	Altura de pico
Comprimento de onda	254 nm

Tabela 4. Condições operacionais empregadas em análise por DRX.

DRX	
Radiação	CuK α ($\lambda = 0,154186$ nm)
Tensão	40 kV
Corrente	40 mA
Faixa angular de varredura (2θ)	10° a 80°
Passo angular (2θ)	0,02°
Tempo por passo	1s

4.2

Soluções, reagentes e gases

Os equipamentos de ICP-MS e ICP OES operaram com argônio 99,996 % (Linde Gás, Rio de Janeiro, Brasil) como gás de manutenção do plasma. Todos os reagentes empregados nas análises foram de grau analítico. No preparo de soluções, foi empregada água ultrapura (resistividade > 18 M Ω cm) obtida pelo sistema Milli-Q (Millipore, EUA). Foi utilizado ácido nítrico de grau analítico (VETEC, Brasil), purificado adicionalmente por um sistema de sub-bidestilação usando recipiente de quartzo (Duo-PUR, Milestone, USA) na extração das amostras e preparo das soluções. Ácido clorídrico 37 % (Merck, Alemanha) e ácido perclórico 70-72 % (Merck, Alemanha) também foram empregados na extração das amostras. Para o preparo da solução de chuva ácida sintética (SCAS) foram utilizados os seguintes padrões analíticos: Na⁺ (Merck Titrisol, Alemanha), K⁺ (Merck Titrisol, Alemanha), Mg²⁺ (Merck, Alemanha), Ca²⁺ (Merck, Alemanha), NH₄⁺ (Honeywell Fluka, Alemanha), Cl⁻ (VHG Labs, EUA), SO₄²⁻ (IsoSol, Brasil) e NO₃⁻ (Honeywell Fluka, Alemanha). O pH foi ajustado com HNO₃. No preparo da solução de chorume sintético (SCS), os seguintes reagentes foram usados: MgSO₄.7H₂O 99,5 % (Merck, Alemanha), KOH 85 % (Vetec, Brasil), Ca(OH)₂ 95 % (Vetec, Brasil), CaCl₂.2H₂O 100 % (Vetec, Brasil), MgCl₂.6H₂O 99-102 % (Vetec, Brasil), CH₃COONa 99 % (Vetec, Brasil), NH₄Cl 99,5 % (Sigma-Aldrich, EUA) e CH₃COOH 99,5 % (Merck, Alemanha). O pH foi ajustado com NaOH. Para a determinação de Hg foram usadas soluções de KMnO₄ (Vetec, Brasil) 5 %,

$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (Vetec, Brasil) 20 %, e Au 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ (preparada a partir de padrão PerkinElmer, EUA). Uma solução de SnCl_2 10 % foi usada como agente redutor durante a análise por CV AAS e NaOH (Vetec, Brasil) foi utilizado na neutralização de vapores ácidos produzidos durante a geração de vapor frio de mercúrio.

No preparo das curvas analíticas e fortificações para análises por ICP-MS, ICP OES e CV AAS, foram usados os seguintes padrões: soluções multielementares PE-29, PE-17, PE-12 (PerkinElmer, EUA), G21 V, G2, G20 (Qhemis High Purity, Brasil), dois padrões monoelementares de Hg produzidos pela Merck (Brasil) e PerkinElmer (EUA), e padrões monoelementares de Al, P, Cr, Ni, Pb, Cd, Mn, Ba e Sr (produzidos pela PerkinElmer, EUA). Foi utilizado um padrão monoelementar de Rh (PerkinElmer, EUA) no preparo de uma solução de padrão interno na concentração de 40 $\mu\text{g L}^{-1}$.

4.3

Amostras

Setenta unidades de lâmpadas fluorescentes tubulares usadas foram doadas pela PUC-Rio e submetidas à limpeza externa com tecido umedecido em água para remoção de poeira e outros resíduos devido ao armazenamento. Após secar, foram colocadas em sacos plásticos para contenção de estilhaços que pudessem ser projetados durante a quebra. As lâmpadas foram quebradas com martelo em capela, e deixadas em repouso por 24 h antes do início da extração para exatidão do vapor de Hg como medida de segurança. Após este período, o material fosfórico foi separado do vidro manualmente com auxílio de pincel e coletado em tubos Falcon. O material fosfórico foi peneirado com peneira de 100 *mesh* e abertura de 0,150 mm (Bertel Ltda., Brasil) para remoção de pequenos estilhaços de vidro que, por ventura, tenham sido coletados. Em seguida, foi homogeneizado através de agitação manual por 10 min e em moinho mecânico por 38 h à rotação de 100 rpm. Cerca de 120,36 g de material fosfórico de lâmpada foram adquiridos. Essa quantidade representa um valor médio de 1,72 g de pó recuperados por lâmpada, sendo necessário considerar que foram observadas variações nas quantidades e desprendimento do pó, dependendo do país de origem, potência e marca da lâmpada.

4.3.1

Extração ácida

Diferentes métodos foram empregados na extração ácida das amostras, a fim de comparar os resultados obtidos. Parte das amostras foi submetida à extração assistida por micro-ondas enquanto outra parte foi submetida à extração em chapa de aquecimento.

Para o procedimento de extração assistida por radiação micro-ondas foi utilizado como base o método descrito por Hobohm et al. (2016) para determinação de elementos em material fosfórico de lâmpadas fluorescentes. Os autores estudaram diferentes métodos de extração, e este foi o que apresentou os melhores resultados sem emprego de ácido fluorídrico. A decisão de não empregar HF decorre de normas de segurança. Cerca de 0,1 g da amostra foi pesado, em triplicata, e a cada uma delas, adicionados 1,2 mL de HNO₃, 3,5 mL de HCl e 0,5 mL de H₂O. Devido à ausência de HF, uma pequena quantidade de sólido em suspensão foi observada após a extração, o qual estima-se ser composto majoritariamente de SiO₂. A mistura foi, então, centrifugada por 5 minutos à 4000 rpm para separação do sobrenadante.

Para a extração das amostras em chapa de aquecimento (extração branda), o método empregado foi baseado em experiências do grupo de pesquisa e nos trabalhos de De Farias et al. (2020) e Hobohm et al. (2016), com adaptações. Cerca de 0,2 g da amostra foi pesado em triplicatas e a cada uma delas, adicionados 0,75 mL HCl, 0,25 mL HNO₃ e 0,38 mL HClO₄. As amostras foram submetidas à aquecimento em chapa por 2 h a 90 °C em frascos fechados. Pequenas quantidades de sólidos não dissolvidos também foram observadas, e as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante separado antes das análises.

4.3.2

Lixiviação das amostras com soluções sintéticas

Para o preparo da solução de choro sintético foi aplicada o método de Guyonnet et al. (2009), também empregado no trabalho de Rosin-Paumier; Touze-Foltz; Pantet (2011). Este método foi escolhido por utilizar reagentes comuns. O pH desta solução foi ajustado em 7,99 usando-se como referência os valores

encontrados para o aterro de Jardim Gramacho no Rio de Janeiro por Ferreira et al. (2000) (pH 8) e Gomes (2009) (pH 8,4, variando de 7,7 a 9,1).

A solução de chuva ácida sintética foi preparada com base nas concentrações de íons reportados no trabalho de De Mello, 2001, para as chuvas na região metropolitana do Rio de Janeiro. O pH obtido foi de 4,73, sendo 4,77 o valor apresentado no estudo de De Mello (2001).

Para a definição de algumas variáveis do procedimento analítico a ser aplicado para a lixiviação do material fosfórico de lâmpada fluorescente com as soluções sintéticas de chuva ácida e chorume, foi realizado um planejamento experimental. O planejamento por matriz de Doehlert foi preparado seguindo o trabalho de Bezerra et al. (2008) para 3 variáveis: volume de extrator, massa de amostra e tempo de extração (Tabela 5). O planejamento Doehlert foi empregado por apresentar vantagens como a fácil aplicação às variáveis experimentais e necessidade de poucos experimentos, entre outras (BEZERRA, 2003). O objetivo do planejamento experimental é determinar a condição em que maiores concentrações dos elementos seriam mobilizadas, a fim de se estimar o pior cenário, do ponto de vista ambiental, considerando as características das amostras e soluções empregadas. A resposta global foi calculada para cada grupo de condição, considerando os elementos de interesse, como a soma das concentrações extraídas, em mg L^{-1} . As mesmas condições experimentais (ponto 5) produziram as maiores extrações dos elementos, ou seja, maior resposta global, para ambas as soluções sintéticas (Figura 10 na sessão 5.3), e foram empregadas no experimento. Para aumentar o volume de trabalho e a homogeneidade da amostra, foi usada a estratégia de replicatas combinadas, conforme mostrado na Figura 5. O procedimento como um todo foi realizado em duplicata para permitir que metade dos tubos fosse colocada em um agitador mecânico por 3 h, enquanto a outra metade fosse submetida a um teste passivo de mesma duração, onde não foi aplicada agitação. A intenção é avaliar a influência de leve agitação no processo de lixiviação, simulando movimentos naturais associados à queda da chuva ou à corrente de água no ambiente. O procedimento completo é apresentado na Figura 6. Partiu-se de 18 tubos contendo as amostras e soluções, sendo 9 tubos submetidos ao ensaio ativo e outros 9 tubos ao ensaio passivo. Após o período de extração, as misturas foram centrifugadas, o sobrenadante foi coletado, e as replicatas combinadas foram preparadas.

Tabela 5. Matriz para planejamento experimental.

Experimento	Volume do extrator (mL)	Massa da amostra (g)	Tempo de extração (h)
1	3	0,6	3
2	3	0,2	3
3	5	0,6	3
4	3	1,0	3
5	1	0,6	3
6	2	0,4	6
7	4	0,4	6
8	4	0,8	6
9	2	0,8	6
10	2	0,4	1
11	4	0,4	1
12	4	0,8	1
13	2	0,8	1

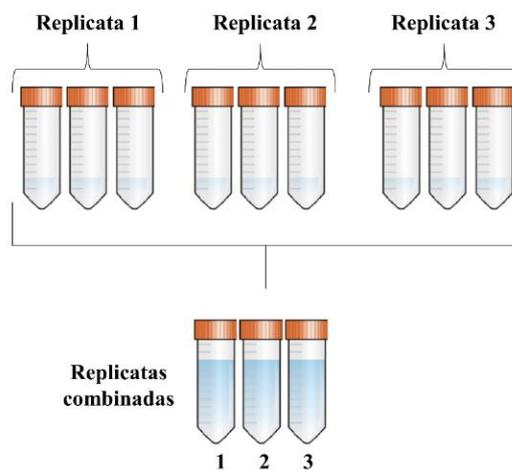
**Figura 5.** Esquema de preparação de replicatas combinadas para lixiviação com soluções sintéticas.



Figura 6. Esquema do procedimento empregado na lixiviação das amostras com soluções sintéticas.

4.4

Procedimentos analíticos

As curvas analíticas foram preparadas para análise por ICP-MS, ICP OES e CV AAS com concentrações variadas entre elementos e técnicas. Todas as soluções foram preparadas com HNO₃ 2 % (v/v). Os isótopos e linhas analíticas utilizados para as medidas por ICP-MS, ICP OES e CV AAS estão indicados na Tabela 6. Devido à ausência de materiais de referência certificados para o material fosfórico de lâmpadas fluorescentes, foram empregados testes de recuperação para avaliação da exatidão dos métodos analíticos. As soluções foram enriquecidas em dois níveis de concentração que variaram, dependendo do elemento e da técnica. Os elementos e as concentrações dos padrões são indicados na Tabela 10. Os níveis de fortificação foram escolhidos considerando uma otimização das diluições necessárias, a faixa linear da curva analítica e as concentrações esperadas nas amostras.

Na determinação Hg por CV AAS, a redução do íon Hg₂²⁺ para Hg⁰ foi realizada pela adição de 2,0 mL de solução de SnCl₂. A agitação vigorosa promovida pela alta vazão da bomba de compressão permite a liberação do vapor frio de mercúrio e sua condução para a célula de absorção por ar comprimido permite a quantificação do Hg. Para evitar a perda de Hg das soluções, alguns cuidados foram tomados durante o preparo das diluições para análise em CV AAS e ICP-MS. Na determinação de Hg por CV AAS, foi adicionada aos extratos das amostras uma solução de KMnO₄ em quantidade suficiente para manter um meio oxidante (aproximadamente 40 µL) para evitar a perda de Hg (GONÇALVES, 2018). Imediatamente antes da análise, o excesso de KMnO₄ foi reduzido com

algumas gotas de uma solução de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, indicada pela descoloração da solução. Para análise por ICP-MS, uma solução de ouro foi adicionada aos extratos diluídos das amostras com a mesma finalidade, evitar a perda de Hg. A adição de Au para reter Hg nas soluções e evitar sua perda devido às propriedades oxidantes de Au foi evidenciada no trabalho de Allibone, Fatemian, Walker (1999) e Parikh et al. (2015). A quantidade de Au adicionada ($200 \mu\text{g L}^{-1}$) foi baseada no trabalho de Silva et al. (2021). No entanto, as determinações de Hg foram realizadas imediatamente após a preparação da amostra para garantir ainda mais a redução na possível perda do metal.

Tabela 6. Isótopos (ICP-MS) e linhas espectrais (ICP OES e CV AAS) monitoradas para cada elemento nas análises pelas diferentes técnicas.

Analito	ICP-MS (m/z)	ICP OES (nm)	CV AAS (nm)
Al	27	396	-
Ba	135	455	-
Ce	140	419	-
Cd	214	227	-
Cr	53	268	-
Eu	151	413	-
Hg	202	-	254*
La	139	379	-
Mn	55	258	-
Ni	60	232	-
P	31	214	-
Pb	208	220	-
Sr	88	422	-
Y	89	371	-

4.5

Caracterização da amostra

A caracterização das amostras de material fosfórico de lâmpadas fluorescentes pelas técnicas de DRX e FRX foi realizada no Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Na análise por DRX, a quantificação foi realizada pelo ajuste do difratograma experimental, empregando o método de Rietveld com parâmetros fundamentais (CHEARY; COELHO, 1992) e o programa TOPAS da Bruker. A identificação das fases foi realizada por comparação com os dados publicados pelo *Inorganic Crystal Structure Database* (HELLENBRANDT, 2004), fichas: 23811 ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$); 37120 ($\text{Ca}_6\text{Eu}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$); 49510 ($\text{Ce}(\text{P}_5\text{O}_{14})$); 167781 ($\text{Ca}_{8,6}\text{Gd}_{1,4}(\text{PO}_4)_6((\text{OH})_{0,6}\text{O}_{1,4})$); 235559 ($\text{Ca}_{4,755}\text{Tb}_{0,245}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$); 9770 (Al_2O_3); 84672 (EuMn_2O_5).

A análise química dos materiais pela técnica de FRX foi realizada de forma semi-quantitativa. Para tanto, foi utilizado o método de parâmetros fundamentais (FP) através da tecnologia *Rigaku Profile Fitting* (RPF) presente no *software* RPF-SQX. O método consiste em uma ferramenta matemática de correção de matriz que permite a quantificação relacionando as intensidades fluorescentes com as frações de massa dos elementos, dispensando o uso de grandes conjuntos de padrões de calibração (BALBINO, 2014).

4.6

Análise de ciclo de vida

O objetivo da análise de ciclo de vida proposta é comparar os impactos ambientais associados ao fim de vida das lâmpadas fluorescentes, tendo por base a atual taxa de reciclagem brasileira (cerca de 5 %, de acordo com dados do relatório de atividade de 2020 da Reciclus (2021b)), a taxa de reciclagem almejada pelo país (20 %), e cenários otimistas de 80 % e 100 % de reciclagem. As frações não recicladas foram consideradas como sendo enviadas para aterros. A metodologia de reciclagem foi baseada na descrição da Reciclus e apresenta similaridades com a tecnologia japonesa de reciclagem de lâmpadas fluorescentes usadas, descrita no

trabalho de Apisitpuvakul et al. (2008) e na metodologia usada por Liu e Keoleian (2020).

O estudo foi feito seguindo as definições da ISO 14040 e foi empregado o *software* SimaPro versão 9.1.0.11, que possui grande aceitação na comunidade científica. A unidade funcional utilizada para o estudo foi 1 kg de lâmpada fluorescente tubular. A fronteira do sistema considera a análise de impacto ambiental do portão-ao-túmulo (*gate-to-grave*), ou seja, a partir do descarte da lâmpada, a fim de incluir apenas o fim de vida da mesma, no qual um processo de reciclagem é empregado e parte dos materiais pode ser aproveitado na manufatura de novos produtos.

Na análise de inventário, onde são definidas as entradas e saídas de materiais e energias do processo, partiu-se da unidade base de uma lâmpada fluorescente com aproximadamente 200 g (RECICLUS, 2021a). A Figura 7 apresenta um esquema geral do processo considerado. Os dados de entrada de água e energia envolvidos no processo foram adaptados do trabalho de Liu e Keoleian (2020) que se basearam em um processo de reciclagem semelhante ao empregado no Brasil. Os impactos relacionados ao transporte das lâmpadas do Rio de Janeiro até a central de tratamento de resíduos (CTR Seropédica) e a uma das estações de reciclagem parceira (Tramppo, SP) do programa nacional de reciclagem de lâmpadas fluorescentes foram considerados. A escolha da unidade recicladora tomou por base a maior proximidade com o município do Rio de Janeiro dentre as empresas cujo recebimento de material foi acusado no relatório de atividades de 2019 (RECICLUS, 2021a). As lâmpadas não recicladas foram consideradas como sendo enviadas à CTR de Seropédica partindo da estação de tratamento de resíduos (ETR) do Caju (contribuição de transporte calculada como 0,014 tkm), escolhida por ter a maior capacidade de recebimento de resíduos por dia (4000 t/dia) (CICLUS, [s.d.]). As quantidades de alumínio e vidro por lâmpada foram baseadas no trabalho de Bacila, Fischer e Kolichieski (2014). A massa de fósforo encaminhada para a remoção de Hg foi calculada proporcionalmente com base no estudo de Liu e Keoleian (2020) e pode conter impurezas e umidade que contribuem com seu valor. As emissões de Hg para ar e água foram adaptadas de Liu e Keoleian (2020), e a quantidade de Hg reciclada foi calculada com base nas estimativas de 9 mg de Hg por lâmpada linear (RECICLUS, 2021a) ou 0,005 % do peso da lâmpada (BACILA; FISCHER; KOLICHESKI, 2014). A massa final de fósforo enviada para destinação

final foi estimada de acordo com dados de Bacila, Fischer e Kolichski (2014), que indicam corresponder a 2 % do peso da lâmpada. A concentração de elementos presentes no material fosfórico e inserida no processo foi baseado nos dados obtidos no presente trabalho através da extração assistida por micro-ondas e dados obtidos por De Farias et al. (2020), adaptados para a quantidade de amostra em questão. Informações para Al, Ba, Ca, Cd, Cl, Cr, Cu, F, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Si, Sr, Ti e Zn foram adicionadas ao método, no entanto, a introdução de concentrações de REE não foi possível devido à ausência dos metais nos bancos de dados disponíveis no *software*.

Para avaliação dos impactos, a metodologia empregada foi a ReCipe 2016 Midpoint (H). Trata-se de uma metodologia de abrangência global que está entre as indicadas para estudos brasileiros devido à falta de metodologias nacionais (MENDES; BUENO; OMETTO, 2016). A metodologia inclui 18 categorias de impacto, das quais 11 foram selecionadas. A Tabela 7 lista as categorias de impacto selecionadas e as respectivas siglas. As categorias “aquecimento global”, “depleção de ozônio estratosférico”, “esgotamento de recursos minerais” e “esgotamento de recursos fósseis” foram selecionadas por se tratarem de assuntos de preocupação global que demandam monitoramento (TEITELBAUM, 2015). As demais categorias foram escolhidas por se relacionarem ao escopo geral do presente trabalho e apresentarem os resultados mais relevantes ao estudo desenvolvido.

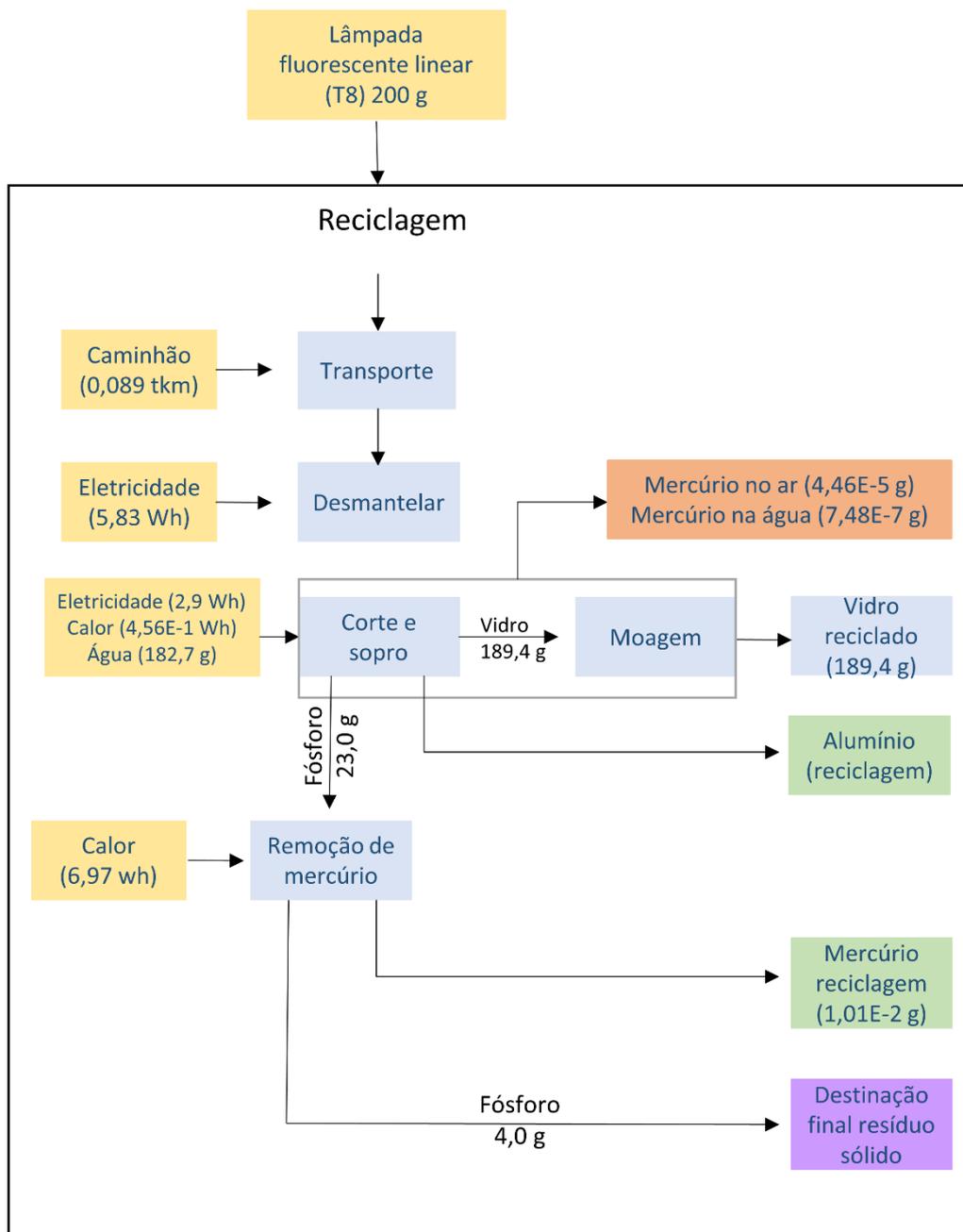


Figura 7. Esquema geral do processo de reciclagem empregado na LCA.

Tabela 7. Categorias de impacto.

Categoria de Impacto	Sigla
Aquecimento global	AG
Depleção de ozônio estratosférico	DO
Eutrofização de água doce	EAD
Eutrofização marinha	EM
Ecotoxicidade terrestre	EcoT
Ecotoxicidade de água doce	EcoAD
Ecotoxicidade marinha	EcoM
Toxicidade humana carcinogênica	THC
Toxicidade humana não-carcinogênica	THNC
Esgotamento de recursos minerais	ERM
Esgotamento de recursos fósseis	ERF

5

Resultados e Discussões

A obtenção das lâmpadas fluorescentes para aquisição da amostra de material fosfórico ocorreu com a prefeitura da PUC-Rio. As lâmpadas queimadas da universidade são armazenadas temporariamente em depósito antes do envio para empresas de reciclagem. Foram utilizadas 70 unidades de lâmpadas fluorescentes de diferentes potências, marcas e países de origem. As informações sobre as lâmpadas utilizadas foram catalogadas e se encontram resumidas no Figura 8. Com relação à potência, houve um certo equilíbrio entre as de 40 W e 32 W, sendo, respectivamente, 47,14 % e 52,86 %. Cerca de 50 % das lâmpadas são de origem brasileira, seguida por 18,57 % de origem chinesa. As lâmpadas de fabricação chinesa podem possuir quantidades maiores de Hg, em média 20 mg (chegando a 30 mg em lâmpadas lineares) de acordo com Peng, Wang e Chang (2014). Esses valores se encontram acima do permitido nas legislações da Europa, que estipula um valor inferior a 5 mg em lâmpadas lineares (EUROPEAN PARLIAMENT AND THE COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION, 2011), do Canadá, que permite no máximo 15 mg (lâmpadas T12), sendo permitido apenas 5 mg para a maior parte dos tipos de lâmpadas lineares (CONSOLIDATED ACTS AND REGULATIONS OF CANADA, 2014) e da Austrália/Nova Zelândia, que permitem até 15 mg por lâmpada linear (STANDARDS AUSTRALIA, 2004). Não existem legislações brasileiras para controle da quantidade de Hg nas lâmpadas fluorescentes.

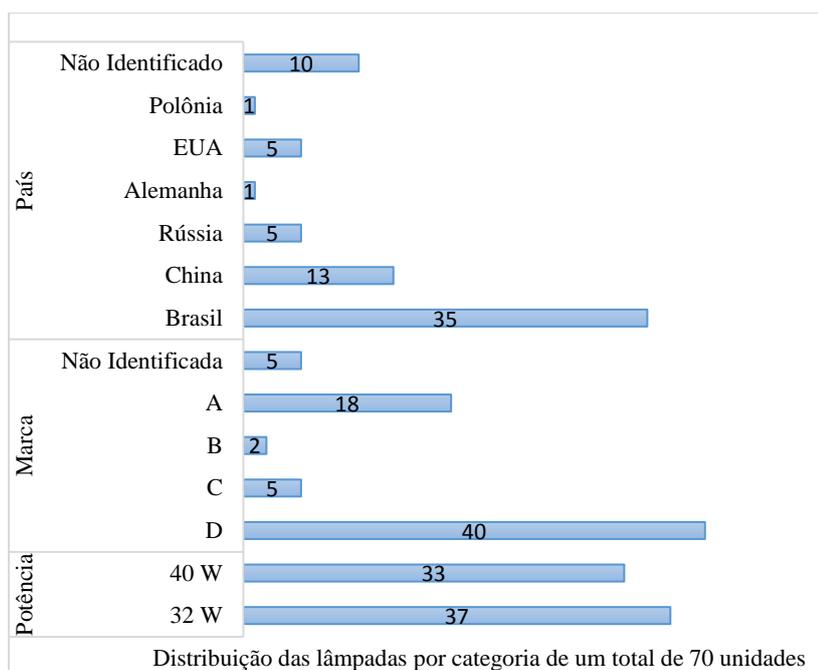


Figura 8. Distribuição das lâmpadas por categorias.

5.1

Parâmetros de mérito

A fim de garantir a confiabilidade dos resultados, alguns parâmetros analíticos foram avaliados, como a linearidade, limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), precisão e exatidão.

5.1.1

Linearidade e homocedasticidade dos resultados analíticos

A quantificação de elementos em soluções de material fosfórico de lâmpadas fluorescentes foi realizada por calibração externa utilizando padrões aquosos em intervalos de concentração variados, dependendo do elemento e da técnica utilizada. As curvas analíticas são apresentadas no anexo (Figuras 17 e 18).

Aplicou-se regressão linear aos resultados obtidos para as curvas analíticas pelo método dos mínimos quadrados, para determinar os coeficientes de correlação (R^2), e análise da significância estatística da regressão através da estatística F a partir da ANOVA, que corresponde à razão das médias quadráticas de regressão e

residual, considerando $gl_1=1$ e $gl_2=4$ para ICP-MS e ICP OES ($F_{\text{tab}}: 7,7086$), e $gl_1=1$ e $gl_2=3$ para Hg por CV AAS ($F_{\text{tab}}: 10,1280$), para 95 % de confiança.

A fim de avaliar a homocedasticidade dos resultados, ou seja, a variância dos erros experimentais para observações distintas, foi aplicado o teste de Cochran. Os valores calculados (C_{calc}) são comparados aos valores críticos tabelados (C_{tab}) para as condições utilizadas. A homocedasticidade é verificada para valores de C_{calc} menores que C_{tab} , indicando a ausência de uma tendência na distribuição dos pontos (BAHIA FILHO et al., 2011). Os resultados foram obtidos considerando $n=3$ e $k=6$ para ICP-MS e ICP-OES ($C_{\text{tab}}: 0,6161$), e $n=3$ e $k=5$ para Hg por CV AAS ($C_{\text{tab}}: 0,6838$), para um nível de significância de 95 %, onde n corresponde ao número de replicatas, e k aos níveis de concentração da curva analítica..

A Tabela 8 apresenta os coeficientes de correlação, resultados para o teste de Cochran para uma significância de 95 %, e resultados da estatística F. Para fins de organização, os resultados de Hg obtidos por CV AAS são apresentados na mesma coluna dos dados de ICP OES.

Os resultados encontrados para R^2 foram superiores a 0,999 para todos os analitos, sugerindo que o modelo linear proposto representa a realidade para as faixas de concentração utilizadas (anexo). Desta forma, os valores próximos a 1 indicam que a curva analítica se aproxima da linearidade. Os valores calculados de F foram comparados ao valor tabelado ($F_{1,4}= 7,7086$ para as técnicas de ICP e $F_{1,3}= 10,1280$ para avaliação do Hg pela técnica de CV AAS). Os valores calculados foram, em todos os casos, superiores ao valor tabelado, e conclui-se que há correlação linear significativa entre x e y e os modelos lineares são estatisticamente válidos.

Os resultados calculados para o teste de Cochran a partir dos valores obtidos para construção da curva analítica foram todos inferiores aos valores tabelados ($C_{\text{tab}}= 0,6161$ para as técnicas de ICP e $C_{\text{tab}}= 0,6838$ para avaliação do Hg pela técnica de CV AAS). Tal resposta indica que o sistema é homocedástico, ou seja, não há diferenças de variância na faixa de concentração empregada no estudo.

Tabela 8. Coeficientes de correlação, teste de Cochran, e estatística F.

Analito	ICP-MS			CV AAS		
	R ²	C _{Calc} *	F _{Calc} **	R ²	C _{Calc} *	F _{Calc} **
Hg	0,99943	0,5352	6975,3	0,99994	0,4948	46441,8

Analito	ICP-MS			ICP OES		
	R ²	C _{Calc} *	F _{Calc} **	R ²	C _{Calc} *	F _{Calc} **
Al	0,99955	0,3748	8930,4	0,99989	0,1977	36490,2
Ba	0,99982	0,6147	22292,7	0,99997	0,6083	114996
Ce	0,99956	0,4824	9097,4	0,99998	0,6154	170623
Cd	0,99979	0,6084	19010,0	0,99986	0,4808	27499,7
Cr	0,99975	0,5598	15998,3	0,99988	0,3711	34181,0
Eu	0,99922	0,5878	5119,3	0,99996	0,6083	102359
La	0,99938	0,6040	6485,4	0,99998	0,6031	168448
Mn	0,99910	0,6028	4427,5	0,99990	0,6130	38863,7
Ni	0,99966	0,6044	11720,7	0,99998	0,5781	170795
P	0,99966	0,6132	8791,3	0,99993	0,0687	55869,5
Pb	0,99979	0,4876	19087,2	0,99984	0,0321	24560,7
Sr	0,99924	0,5926	3919,8	0,99992	0,6158	51095,6
Y	0,99986	0,5922	27911,4	0,99993	0,6126	55979,9

*C_{tab}: 0,6161 para n=3 e k=6, C_{tab}: 0,6838 para n=3 e k=5 (Hg por CV AAS),

**F_{tab}: 7,7086 para gl₁=1 e gl₂=4, F_{tab}: 10,1280 para gl₁=1 e gl₂=3 (Hg por CV AAS)

5.1.2

Limites de detecção e quantificação

Os limites de detecção e quantificação são parâmetros que permitem definir a sensibilidade de um método analítico. Os limites instrumentais de detecção foram calculados para cada analito como 3 vezes o desvio padrão de 10 medições das intensidades do branco dividido pela inclinação da curva analítica. O LD instrumental corresponde à concentração mínima da espécie de interesse detectável na técnica utilizada. Os limites de quantificação foram calculados para os métodos como 10 vezes o desvio padrão de 10 medidas das intensidades do branco dividido

pela inclinação da curva analítica, considerando a aplicação de diluições de 5 vezes para técnicas de ICP e 20000 vezes para CV AAS. O LQ dos métodos representa a concentração mínima do analito que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis pelos métodos empregados.

Tabela 9. Limites de detecção instrumentais em $\mu\text{g L}^{-1}$ e limites de quantificação para os métodos em $\mu\text{g kg}^{-1}$ para todos os analitos pelas técnicas empregadas.

Analito	ICP-MS		CV AAS	
	LD	LQ	LD	LQ
Hg	0,010	0,16	0,007	500

Analito	ICP-MS		ICP OES	
	LD	LQ	LD	LQ
Al	0,17	2,8	1,9	32
Ba	0,032	0,54	0,029	0,48
Ce	0,001	0,015	3,5	58
Cd	0,005	0,08	0,71	12
Cr	0,041	0,68	1,6	26
Eu	0,001	0,02	0,22	3,7
La	0,001	0,01	0,70	12
Mn	0,003	0,045	0,099	1,6
Ni	0,065	1,1	1,45	24
P	1,4	24	32	540
Pb	0,005	0,09	6,4	106
Sr	0,004	0,065	0,029	0,49
Y	0,001	0,015	0,23	3,8

A Tabela 9 apresenta os limites para as três técnicas. Os valores de LD e LQ foram menores para ICP-MS em comparação com ICP OES (exceto para Ba) indicando uma maior sensibilidade e/ou menos dispersão dos resultados. Para Hg, foram encontrados limites instrumentais mais baixos para CV AAS. Os limites de

ICP-MS e CV AAS permitiram a detecção de todos os analitos. Para ICP OES, alguns metais apresentaram concentrações abaixo dos limites de detecção nas soluções analisadas.

Tabela 10. Concentrações adicionadas por elemento (Fort.), em $\mu\text{g L}^{-1}$, e recuperações médias (Rec.), em %, para as três técnicas.

Analito	ICP-MS				CV AAS			
	Fort.	Rec.	Fort.	Rec.	Fort.	Rec.	Fort.	Rec.
Hg	5	95,9	10	92,8	0,25	100	0,50	105

Analito	ICP-MS				ICP OES			
	Fort.	Rec.	Fort.	Rec.	Fort.	Rec.	Fort.	Rec.
Al	50	99,4	100	95,6	100	104	200	112
Ba	10	102	20	101	50	103	100	105
Ce	10	99,8	15	92,7	100	106	200	104
Cd	5	110	10	110	100	105	200	108
Cr	5	89,4	10	91,4	100	102	200	106
Eu	10	95,2	15	101	100	103	200	105
La	10	93,3	15	98,0	100	109	200	104
Mn	20	103	40	93,7	200	106	400	115
Ni	5	91,4	10	103	100	99,5	200	104
P	200	94,1	400	95,7	200	107	400	92,6
Pb	5	98,0	10	84,4	100	104	200	107
Sr	10	96,9	20	88,9	100	94,4	200	97,9
Y	10	105	15	106	100	105	200	109

Na ausência de um material de referência certificado, testes de recuperação foram empregados como alternativa na avaliação da exatidão dos métodos. É importante garantir que os resultados obtidos se aproximem do valor real. Além disso, a comparação dos resultados entre diferentes técnicas também contribui para acessar sua exatidão. Tais comparações também foram implementadas e serão discutidas nas próximas sessões. As soluções para o teste de recuperação foram analisadas pelas três técnicas, e os níveis de fortificação e percentuais de recuperação obtidos são apresentados na Tabela 10. Todos os elementos

apresentaram recuperações entre 84 % e 115 % indicando que os métodos analíticos foram adequados para a quantificação dos elementos propostos. A precisão dos métodos pode ser atestada pelos resultados dos desvios padrão relativos (RSD) apresentados nas Tabelas 11 a 16, todos inferiores a 15 %.

5.2

Extração ácida

O material fosfórico foi submetido a um procedimento de extração assistida por micro-ondas (Tabela 11) e por chapa de aquecimento (Tabela 12) para quantificar os elementos na amostra original por técnicas de ICP e por CV AAS.

Tabela 11. Concentração dos elementos encontrada no fósforo após extração assistida por micro-ondas pelas diferentes técnicas em mg kg^{-1} ou g kg^{-1} .

Analito	ICP-MS mg kg^{-1}	RSD %	CV AAS mg kg^{-1}	RSD %	Teste t¹
Hg	714 ± 30	4,2	743 ± 29	3,9	1,23
Analito	ICP-MS g kg^{-1}	RSD %	ICP OES g kg^{-1}	RSD %	Teste t¹
Al	19,1 ± 0,8	4,3	19,9 ± 0,3	1,3	1,56
Ba	1,00 ± 0,04	4,5	1,05 ± 0,05	4,3	1,32
Ce	2,82 ± 0,09	3,3	2,72 ± 0,01	0,5	1,80
Eu	1,55 ± 0,03	1,8	1,50 ± 0,02	1,2	2,54
La	2,79 ± 0,10	3,8	2,83 ± 0,03	0,9	0,73
Mn	8,95 ± 0,31	3,4	9,10 ± 0,10	1,1	0,77
P	161 ± 7	4,2	165 ± 5	3,2	0,67
Sr	2,56 ± 0,04	1,5	2,65 ± 0,04	1,5	2,70
Y	21,7 ± 0,1	0,27	21,5 ± 0,2	0,8	1,35
	mg kg^{-1}	%	mg kg^{-1}	%	
Cd	87,3 ± 2,2	2,5	86,7 ± 0,9	1,0	0,43
Cr	8,27 ± 0,44	5,4	8,01 ± 0,23	2,8	0,90
Ni	18,7 ± 0,6	3,3	18,1 ± 1,2	8,5	0,74
Pb	11,2 ± 0,5	4,9	11,6 ± 0,7	5,6	0,80

¹ ttab= 2,776 para $\alpha=0.05$ e $n= 3$

Tabela 12. Concentração dos elementos encontrada no fósforo após extração ácida em chapa de aquecimento pelas diferentes técnicas em mg kg⁻¹ ou g kg⁻¹.

Analito	ICP-MS mg kg ⁻¹	RSD %	CV AAS mg kg ⁻¹	RSD %	Teste t¹
Hg	417,4 ± 31,1	7,5	463 ± 22	4,9	2,06
Analito	ICP-MS g kg ⁻¹	RSD %	ICP OES g kg ⁻¹	RSD %	Teste t¹
Al	16,2 ± 0,6	3,6	16,7 ± 0,6	3,8	1,07
Eu	1,28 ± 0,01	0,9	1,29 ± 0,03	2,0	0,43
Mn	8,73 ± 0,65	7,4	8,55 ± 0,32	3,8	0,41
P	180 ± 9	4,9	172 ± 5	3,0	1,24
Sr	2,20 ± 0,17	7,7	2,43 ± 0,15	6,2	1,70
Y	18,5 ± 0,5	2,8	17,9 ± 0,3	1,8	1,73
	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	
Ba	639 ± 18	2,9	690 ± 40	5,7	2,03
Ce	10,1 ± 0,5	5,3	9,45 ± 0,68	7,2	1,30
Cd	86,7 ± 2,2	2,6	84,3 ± 3,0	3,6	1,12
Cr	7,59 ± 0,50	6,6	8,32 ± 0,14	1,7	2,43
La	7,79 ± 0,48	6,1	7,99 ± 0,56	7,0	0,49
Ni	19,20 ± 2,75	14,3	19,48 ± 0,97	5,0	0,17
Pb	7,34 ± 0,51	7,0	6,63 ± 0,72	10,8	1,39

¹ ttab= 2.776 para $\alpha=0.05$ and $n= 3$

Os resultados obtidos foram comparados entre as técnicas, e, conforme observado nas Tabelas 11 e 12, o teste t de Student para $n=3$ e $\alpha=0,05$ indicou que não há diferenças estatisticamente significativas entre os resultados obtidos pelas diferentes técnicas nos dois procedimentos analíticos.

A fim de avaliar a eficiência da metodologia de extração em chapa de aquecimento, os resultados obtidos foram comparados com as concentrações encontradas por extração assistida por micro-ondas. A Figura 9 apresenta a comparação dos resultados obtidos pelos dois procedimentos de extração por ICP-MS e ICP OES. Nota-se que a extração em chapa de aquecimento gerou resultados

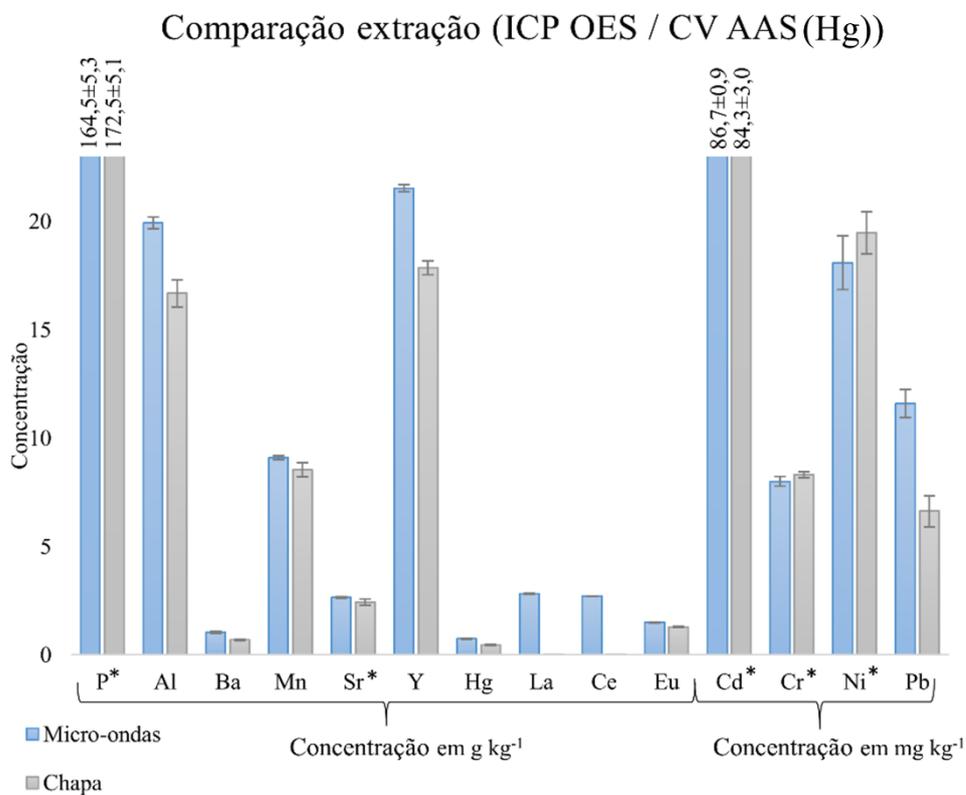
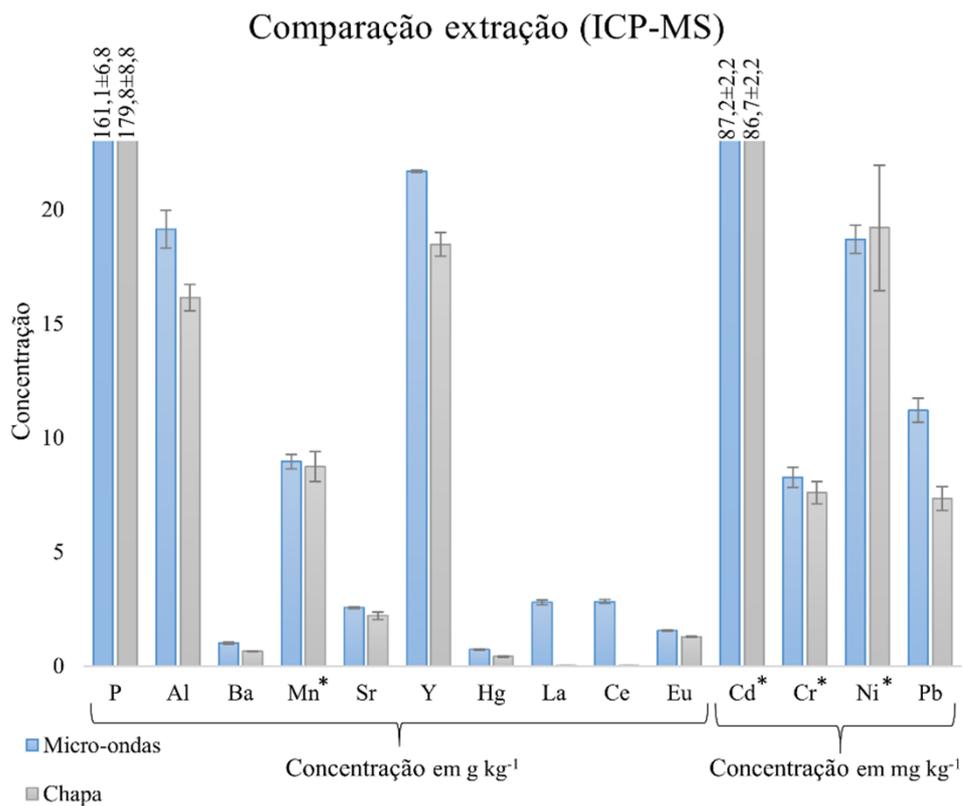
inferiores para alguns elementos, indicando baixa eficiência. Essa diferença é particularmente acentuada para La e Ce, com uma diferença acima de 99 % entre os resultados. Isso confirma a maior dificuldade de extração dos elementos quando comparados aos demais terras raras, para os quais uma diferença inferior a 20 % foi observada. Ba, Hg e Pb apresentaram diferenças entre 30 e 45 %. Os demais elementos mostraram variações inferiores a 20 %, com Cd tendo a menor diferença (inferior a 3 %). Com exceção do Ni e P, as concentrações encontradas pela extração em chapa de aquecimento foram inferiores às obtidas por extração assistida por micro-ondas. A extração em chapa de aquecimento também foi testada com o acréscimo de 1 mL de água régia e 1 mL de água régia invertida, as quais produziram resultados inferiores aos apresentados para a mistura com ácido perclórico e, portanto, não foram incluídos nesta discussão. As extrações em chapa de aquecimento, por serem um sistema aberto, estão sujeitas à perda de elementos por volatilização, o que pode influenciar os resultados obtidos em comparação à extração realizada com forno de micro-ondas.

O teste t de Student para $n=3$ e $\alpha=0,05$ foi aplicado aos resultados obtidos pelas duas metodologias de extração pelas diferentes técnicas analíticas, a fim de determinar quais elementos tiveram uma extração estatisticamente equivalente pelos dois procedimentos. Ou seja, quais elementos podem ser quantificados com confiabilidade utilizando-se da extração em chapa de aquecimento. Os resultados apontam que os dois procedimentos de extração apresentaram resultados estatisticamente equivalentes para Cd, Cr, Ni e Mn em análise por ICP-MS. Já em análise por ICP OES, não foram observadas diferenças significativas entre os resultados obtidos pelos procedimentos de extração para Cd, Cr, Ni, P e Sr.

De acordo com os resultados da extração das amostras por micro-ondas, os principais componentes do material fosfórico entre os elementos quantificados, em ordem decrescente, são P, Y, Al, Mn, Ce, La, Sr, Eu e Ba, que apresentaram as maiores concentrações entre os analitos, expressos em g kg^{-1} . A quantificação de Eu em amostras ricas em Ba pode ser dificultada pela formação de íons poliatômicos, como BaO^+ e BaOH^+ , que causam interferência sobre ambos os isótopos de Eu. No entanto, para que haja interferência significativa, a razão Ba/Eu na amostra deve ser superior a 200/1 (JARVIS, 1989; ROJANO et al., 2019). Na amostra em questão a concentração de Ba era bem inferior ao necessário para causar interferências, e o percentual de formação de óxidos foi otimizado, portanto, a

quantificação de Hg foi possível sem a necessidade de procedimentos alternativos, como o emprego de célula de reação. A concentração de Hg, estimada em 713-743 mg kg⁻¹ no material fosfórico, é afetada pela perda de Hg durante a aquisição e preparação da amostra devido à sua alta volatilidade. A quantidade de Hg no material de fósforo pode variar muito dependendo do conteúdo original de Hg na lâmpada e da adsorção do mesmo no fósforo durante o uso da lâmpada. É importante considerar que as lâmpadas em fim de vida ainda possuem Hg na forma de vapor, e o metal também pode ser difundido nas paredes de vidro e nas terminações metálicas (LI et al., 2018). Os resultados obtidos no estudo são resultados médios, considerando lâmpadas com diferentes características, país de origem e vida útil.

A presença dos elementos tóxicos Cd, Cr, Ni e Pb também foi observada no material fosfórico, com o Cd apresentando a maior concentração entre eles. Esses metais podem afetar o meio ambiente e a saúde humana de diversas maneiras, por isso, sua presença nos resíduos do FL é preocupante. Concentrações variadas desses metais foram relatadas na literatura para diferentes tipos de lâmpada fluorescente e frações de resíduo. De Farias et al. (2020) encontraram quantidades significativamente maiores de Pb em material fosfórico de LF submetida a tratamento térmico (1550 mg kg⁻¹) e resultados semelhantes para Cd (73,1 mg kg⁻¹). Menores concentrações de Cr (3 mg kg⁻¹) foram encontradas por Tunsu et al. (2014) em uma mistura de resíduos de FL. Os autores encontraram uma concentração de 700 mg kg⁻¹ para Pb. Taghipour et al. (2014) indicaram que Pb e Cr são encontrados principalmente em vidro de lâmpadas fluorescentes compactas, enquanto Ni é encontrado principalmente em fósforo (56,3 µg por lâmpada). Conforme observado, a quantidade de metais nos resíduos de LF é altamente variável, e isso demonstra a necessidade de maior atenção ao descarte de resíduos de LF.



* Resultados estatisticamente equivalentes pelos dois métodos de extração

Figura 9. Comparação dos resultados obtidos pelos diferentes procedimentos de extração.

5.3

Lixiviação com as soluções sintéticas

A lixiviação das amostras foi realizada com soluções recém preparadas. No entanto, a título de informação, as soluções foram estocadas e tiveram seu pH novamente medido após 1 mês e 7 meses de preparo. A variação no pH das soluções após 1 mês foi de 1 % para a chuva ácida e 0,7 % para o chorume. Após 7 meses a solução de chuva ácida apresentou uma variação de 3,7 % no pH, enquanto a de chorume variou 5,9 %.

Os procedimentos de lixiviação com as soluções sintéticas de chuva ácida e chorume foram empregados de acordo com as condições otimizadas apresentadas pela resposta global do planejamento experimental (Figura 10). Pode-se notar que outras condições também produziam aumentos na resposta global da lixiviação como o ponto 8, na solução de chorume sintético, e o ponto 9, na solução de chuva ácida sintética. No entanto, o ponto 5 produziu os maiores resultados globais, e permitiu o emprego das mesmas condições para a lixiviação pelas duas soluções, sendo que menores volumes de solução, massa de amostra e tempo de contato foram necessários.

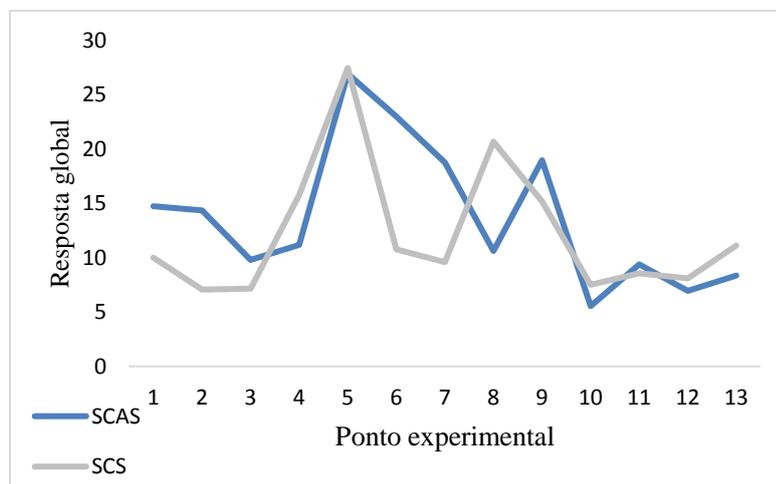


Figura 10. Resposta global obtida para o planejamento experimental considerando os elementos de interesse.

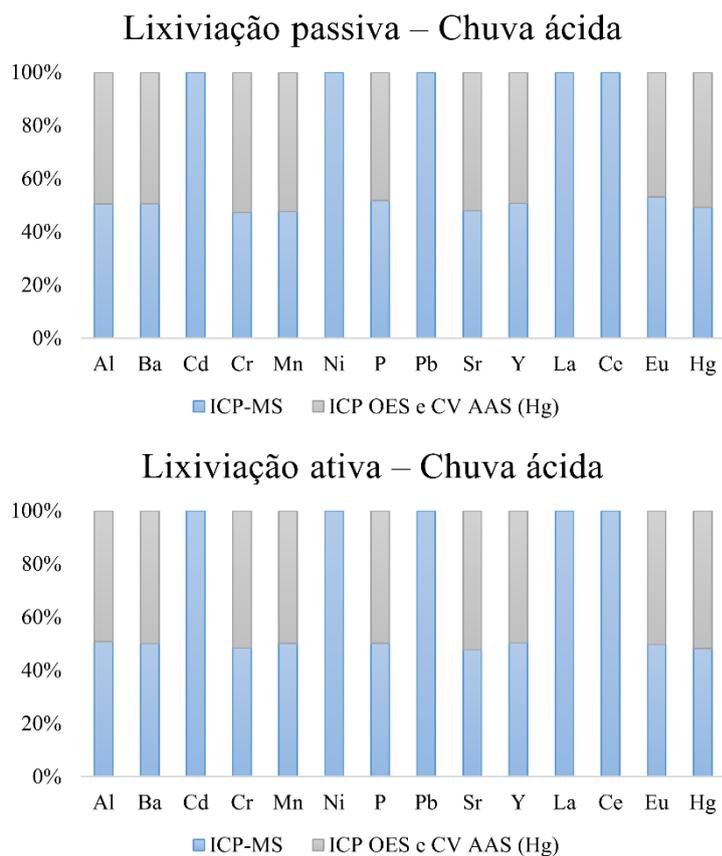


Figura 11. Comparação entre os resultados obtidos pelas diferentes técnicas para a solução de chuva ácida sintética nos ensaios ativo e passivo.

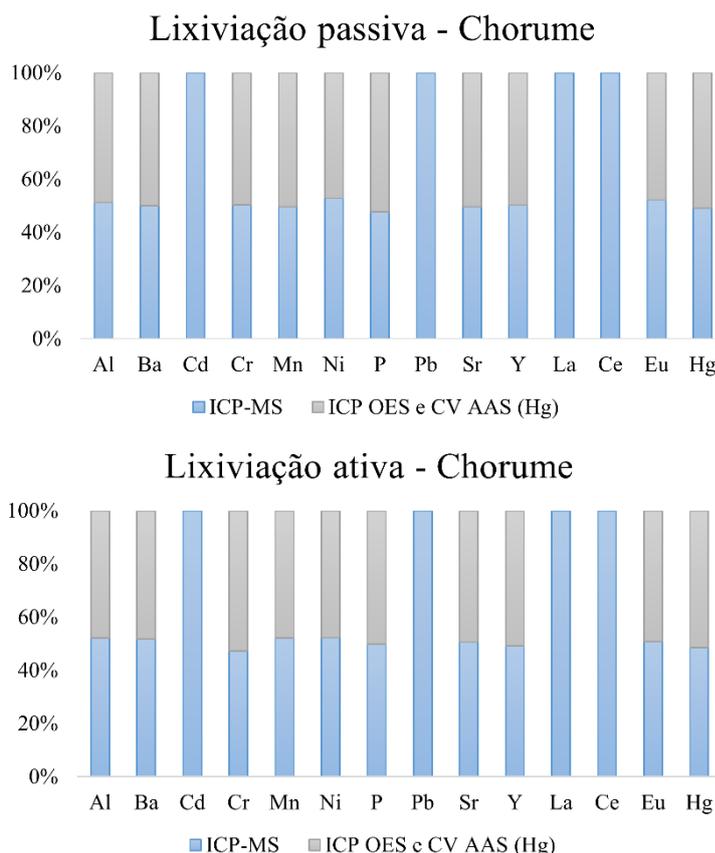


Figura 12. Comparação entre os resultados obtidos pelas diferentes técnicas para a solução de chorume sintético nos ensaios ativo e passivo.

Resultados detalhados para lixiviação ativa e passiva com ambas as soluções sintéticas, e as porcentagens médias de mobilização dos elementos pelas soluções lixiviantes em relação ao valor total encontrado através da extração assistida por micro-ondas são apresentados nas Tabelas 13 a 16. Os resultados obtidos por cada par de técnicas (ICP-MS/ICP OES e ICP-MS/CV AAS) foram expressos nas Figuras 11 e 12 em termos de porcentagem de contribuição a fim de avaliar a equivalência das técnicas na obtenção dos resultados (valores próximos a 50%). Os pares de técnicas empregados na quantificação dos elementos produziram resultados estatisticamente equivalentes. Percentuais de contribuição semelhantes são vistos para cada par de técnicas considerando os elementos individualmente, com exceção do Cd, Ni, Pb, La e Ce, para os quais as determinações por ICP OES ficaram abaixo do limite de detecção em alguns casos. A ausência de diferenças significativas entre os resultados das diferentes técnicas também foi confirmada

pelos resultados do teste t de Student bicaudal, todos abaixo do valor tabelado para $n=3$ e nível de confiança de $\alpha=0,05$, apresentados nas Tabelas 13 a 16.

Tabela 13. Concentração dos elementos mobilizados por lixiviação passiva com solução de choro sintético pelas diferentes técnicas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$ ou mg kg^{-1} .

Analito	ICP-MS	RSD	CV AAS	RSD	Teste t¹	Mobilidade
	mg kg^{-1}	%	mg kg^{-1}	%		%
Hg	$14,4 \pm 0,8$	5,4	$14,9 \pm 0,3$	2,3	1,04	2,0
Analito	ICP-MS	RSD	ICP OES	RSD	Teste t¹	Mobilidade
	mg kg^{-1}	%	mg kg^{-1}	%		%
Al	$1,17 \pm 0,05$	4,2	$1,12 \pm 0,02$	1,9	1,84	0,006
Sr	$23,8 \pm 0,7$	3,1	$24,2 \pm 0,4$	1,8	0,92	0,92
	$\mu\text{g kg}^{-1}$		$\mu\text{g kg}^{-1}$			
Ba	671 ± 11	1,6	672 ± 6	0,84	0,14	0,07
Ce	$2,23 \pm 0,15$	6,7	<LD	-	-	0,00008
Cd	$4,47 \pm 0,23$	5,2	<LD	-	-	0,005
Cr	$15,0 \pm 0,2$	1,3	$14,7 \pm 0,9$	6,4	0,38	0,18
Eu	$38,8 \pm 0,6$	1,6	$35,6 \pm 2,1$	6,0	2,52	0,002
La	$1,84 \pm 0,07$	3,6	<LD	-	-	0,00007
Mn	444 ± 14	3,1	452 ± 8	1,7	0,86	0,005
Ni	$40,8 \pm 2,4$	5,8	$36,4 \pm 2,3$	6,3	2,31	0,21
P	885 ± 13	1,5	971 ± 93	9,6	1,58	0,0006
Pb	$0,60 \pm 0,04$	7,5	<LD	-	-	0,005
Y	509 ± 23	4,5	504 ± 14	2,8	0,30	0,002

¹ $t_{tab} = 2.776$ para $\alpha=0.05$ and $n=3$

Tabela 14. Concentração dos elementos mobilizados por lixiviação passiva com solução de chuva ácida sintética pelas diferentes técnicas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$ ou mg kg^{-1} .

Analito	ICP-MS	RSD	CV AAS	RSD	Teste t¹	Mobilidade
	mg kg^{-1}	%	mg kg^{-1}	%		%
Hg	$22,9 \pm 0,5$	2,2	$23,5 \pm 0,4$	1,8	1,82	3,2
Analito	ICP-MS	RSD	ICP OES	RSD	Teste t¹	Mobilidade
	mg kg^{-1}	%	mg kg^{-1}	%		%
Al	$14,7 \pm 0,2$	1,1	$14,4 \pm 0,4$	3,2	0,85	0,07
P	$2,72 \pm 0,14$	5,1	$2,54 \pm 0,10$	3,9	1,82	0,002
	$\mu\text{g kg}^{-1}$		$\mu\text{g kg}^{-1}$			
Ba	206 ± 6	2,7	202 ± 20	10	0,35	0,02
Ce	$9,23 \pm 0,69$	7,5	<LD	-	-	0,0003
Cd	$0,29 \pm 0,03$	9,2	<LD	-	-	0,0003
Cr	$20,2 \pm 1,8$	9,0	$22,5 \pm 0,9$	3,8	2,02	0,26
Eu	$42,2 \pm 2,5$	6,0	$37,3 \pm 2,0$	5,5	2,60	0,003
La	$2,58 \pm 0,28$	11	<LD	-	-	0,0001
Mn	$40,3 \pm 3,2$	8,0	$44,4 \pm 1,8$	4,0	1,95	0,0005
Ni	$3,66 \pm 0,09$	2,5	<LD	-	-	0,02
Pb	$1,11 \pm 0,03$	2,9	<LD	-	-	0,01
Sr	338 ± 27	8,1	367 ± 22	6,1	1,41	0,01
Y	357 ± 29	8,1	348 ± 24	6,8	0,43	0,002

¹ ttab= 2.776 para $\alpha=0.05$ and $n= 3$

Tabela 15. Concentração dos elementos mobilizados por lixiviação ativa com solução de choroime sintético pelas diferentes técnicas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$ ou mg kg^{-1} .

Analito	ICP-MS	RSD	CV AAS	RSD	Teste t¹	Mobilidade
	mg kg^{-1}	%	mg kg^{-1}	%		%
Hg	$12,6 \pm 0,4$	3,6	$13,3 \pm 0,2$	1,9	2,40	1,8
Analito	ICP-MS	RSD	ICP OES	RSD	Teste t¹	Mobilidade
	mg kg^{-1}	%	mg kg^{-1}	%		%
Al	$1,83 \pm 0,08$	4,6	$1,68 \pm 0,13$	8,0	1,69	0,009
P	$1,72 \pm 0,05$	2,8	$1,74 \pm 0,05$	3,1	0,43	0,001
Sr	$34,0 \pm 1,0$	3,0	$33,1 \pm 0,4$	1,4	1,32	1,3
Y	$1,64 \pm 0,07$	4,5	$1,70 \pm 0,07$	4,0	0,99	0,008
	$\mu\text{g kg}^{-1}$		$\mu\text{g kg}^{-1}$			
Ba	815 ± 36	4,4	760 ± 13	1,7	2,51	0,08
Ce	$4,07 \pm 0,23$	5,6	<LD	-	-	0,0001
Cd	$1,02 \pm 0,02$	1,9	<LD	-	-	0,001
Cr	$16,4 \pm 0,2$	1,2	$18,3 \pm 1,6$	8,9	2,04	0,21
Eu	137 ± 6	4,0	133 ± 5	3,8	0,96	0,009
La	$2,79 \pm 0,20$	7,2	<LD	-	-	0,0001
Mn	591 ± 54	9,2	542 ± 39	7,2	1,25	0,006
Ni	$94,3 \pm 2,5$	2,7	$86,3 \pm 4,6$	5,3	2,65	0,49
Pb	$0,50 \pm 0,04$	9,0	<LD	-	-	0,004

¹ ttab= 2.776 para $\alpha=0.05$ and $n= 3$

Tabela 16. Concentração dos elementos mobilizados por lixiviação ativa com solução de chuva ácida sintética pelas diferentes técnicas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$ ou mg kg^{-1} .

Analito	ICP-MS	RSD	CV AAS	RSD	Teste t¹	Mobilidade
	mg kg^{-1}	%	mg kg^{-1}	%		%
Hg	$18,4 \pm 0,9$	4,8	$19,8 \pm 0,4$	2,0	2,44	2,6
Analito	ICP-MS	RSD	ICP OES	RSD	Teste t¹	Mobilidade
	mg kg^{-1}	%	mg kg^{-1}	%		%
Al	$18,8 \pm 0,9$	4,9	$18,2 \pm 0,8$	4,7	0,75	0,09
P	$8,43 \pm 0,77$	9,2	$8,39 \pm 0,37$	4,4	0,08	0,005
Sr	$1,41 \pm 0,09$	6,6	$1,54 \pm 0,02$	1,5	2,37	0,06
Y	$3,26 \pm 0,05$	1,6	$3,22 \pm 0,08$	2,4	0,82	0,01
	$\mu\text{g kg}^{-1}$		$\mu\text{g kg}^{-1}$			
Ba	598 ± 32	5,4	598 ± 18	3,0	0,003	0,06
Ce	$5,09 \pm 0,35$	6,9	<LD	-	-	0,0002
Cd	$2,57 \pm 0,25$	9,8	<LD	-	-	0,003
Cr	$36,1 \pm 1,5$	4,0	$38,5 \pm 1,0$	2,6	2,31	0,46
Eu	275 ± 5	1,7	279 ± 6	2,2	0,87	0,02
La	$6,86 \pm 0,57$	8,3	<LD	-	-	0,0002
Mn	430 ± 14	3,2	429 ± 13	3,0	0,15	0,005
Ni	$8,83 \pm 0,66$	7,5	<LD	-	-	0,05
Pb	$2,83 \pm 0,27$	9,5	<LD	-	-	0,03

¹ ttab= 2.776 para $\alpha=0.05$ and $n= 3$

Uma comparação entre as lixiviações dos elementos pelas soluções sintéticas em estudos passivo e ativo é feita nas Figuras 13 e 14. A concentração dos elementos lixiviados pela solução sintética de chuva ácida (Figura 13) e chorume (Figura 14) foi, geralmente, mais eficaz em estudos ativos com alguns elementos tendo um aumento significativo na concentração mobilizada. As Figuras apresentam as concentrações dos elementos no lixiviado.

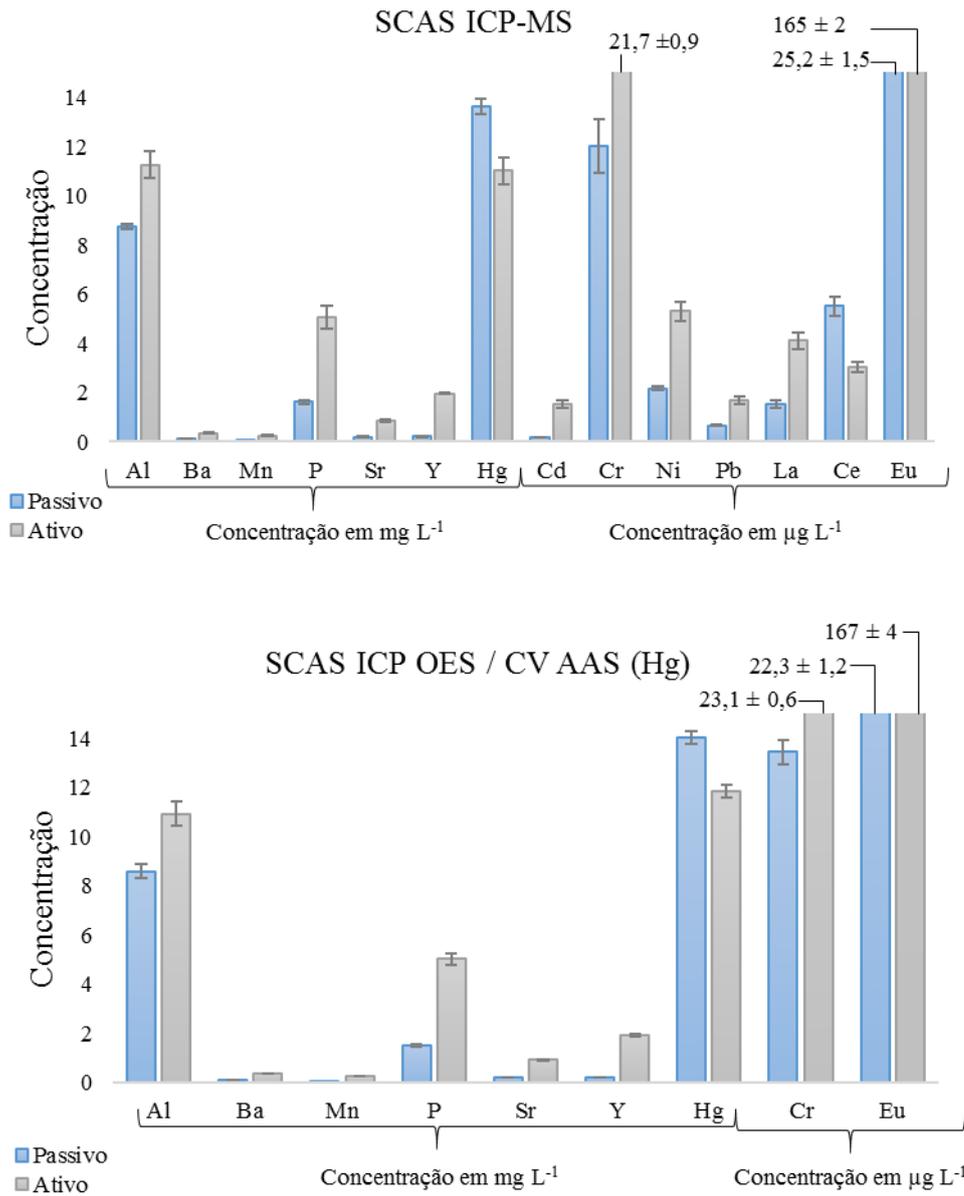


Figura 13. Comparação entre as concentrações mobilizadas por lixiviação com solução de chuva ácida sintética em ensaio passivo e ativo.

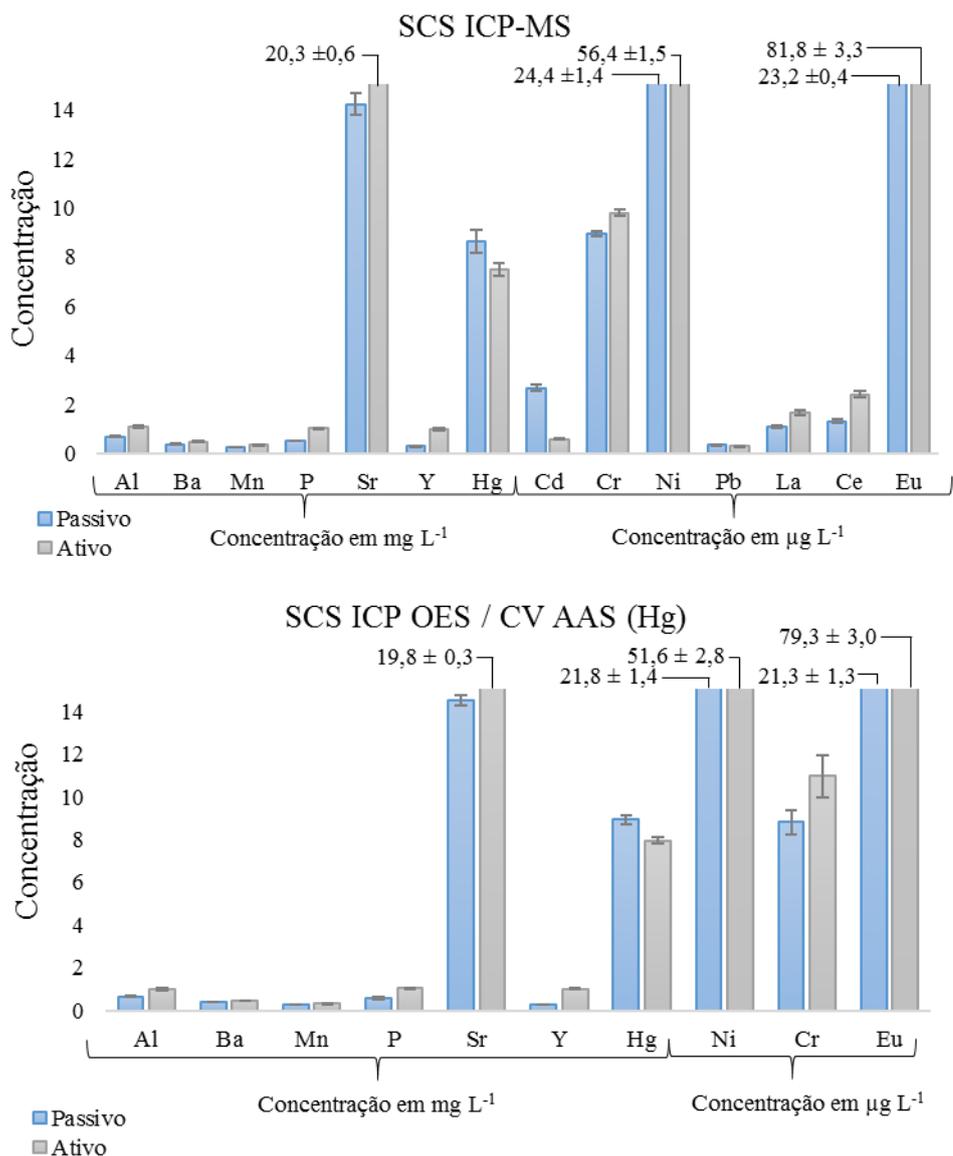


Figura 14. Comparação entre as concentrações mobilizadas por lixiviação com solução de chorume sintético em ensaio passivo e ativo.

5.3.1

Mercúrio

A menor concentração de Hg nos estudos ativos pode ser justificada pela perda do metal por volatilização induzida pela agitação. O elemento foi o mais abundante no lixiviado da SCAS, chegando a mais de 14 mg L⁻¹ no extrato (Figura 13), enquanto a maior concentração lixiviada pela SCS foi próxima a 9 mg L⁻¹ (Figura 14). Considerando o limite de Hg na água estabelecido pela OMS (2017) de 0,006 mg L⁻¹ e a regulamentação brasileira para águas subterrâneas de acordo

com o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2008) de $0,001 \text{ mg L}^{-1}$, a lixiviação de LF ao longo do tempo pode levar à contaminação local, excedendo os níveis regulatórios. A concentração de Hg causa preocupação, pois no meio ambiente o metal pode se ligar a espécies orgânicas formando metilmercúrio, uma substância altamente tóxica. Além da liberação associada à lixiviação, o Hg pode contaminar o meio ambiente por meio de liberações atmosféricas devido à sua volatilidade. Lecler et al. (2018) observaram uma liberação de mais de 1 mg m^{-3} no momento da quebra do LF usadas e $1,9 \text{ mg}$ de recuperação total de Hg na fase de vapor.

5.3.2

Elementos terras raras

As soluções sintéticas também foram capazes de lixiviar os elementos terras raras Y, Eu, La e Ce do material fosfórico. A SCAS foi mais eficaz na lixiviação e a agitação teve um efeito positivo na extração de REE. O ítrio apresentou a maior concentração na solução lixiviada entre os REE, aproximadamente 2 mg L^{-1} (Figura 13). A discrepância entre a concentração de Y e outros REE é influenciada pela maior quantidade do metal na amostra e pela sua presença em um fósforo mais solúvel (vermelho), sendo um dos REE mais facilmente lixiviáveis. O Eu também é conhecido por ter uma lixiviação menos trabalhosa do material fosfórico devido à sua ocorrência em compostos de estrutura química simples. Seu máximo de extração foi superior a $275 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ em estudo ativo (Tabela 16), com uma concentração em solução superior a $165 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. A extração máxima de Y e Eu do material fosfórico pelas soluções sintéticas variou entre 0,01 e 0,02 % do conteúdo total. Esses percentuais são significativamente maiores que os resultados para La e Ce, respectivamente, 0,0002 % e 0,0003 %. La e Ce estão presentes em compostos estruturalmente complexos que possuem grande resistência química. Isso torna esses elementos mais difíceis de lixiviar, mesmo usando ácidos fortes (ANAND et al., 2019; TUNSU; EKBERG; RETEGAN, 2014), o que foi evidenciado nas baixas concentrações lixiviadas pelas soluções sintéticas. No entanto, os REE são componentes fundamentais do material fosfórico de LF e requerem atenção especial. A concentração máxima permitida (MPC) de Y, La e Ce foi calculada por Sneller et al. (2000) para amostras de água doce usando valores de fundo e dados

de ecotoxicologia e química ambiental. As MPC de Y, La e Ce foram, respectivamente, 6,4, 10,1 e 22,1 $\mu\text{g L}^{-1}$. Embora o estudo seja relativamente antigo, esses elementos ainda não são regulamentados no meio ambiente e seus mecanismos de transporte, acumulação e possíveis impactos ambientais e à saúde são pouco compreendidos e ainda pouco debatidos. As propriedades físico-químicas dos REE tornaram esses elementos uma matéria-prima fundamental para as indústrias de tecnologia. O uso exacerbado de REE levanta preocupações quanto ao seu destino final. Como visto, os REE apresentam altas concentrações na LF, e alguns deles estavam presentes de forma significativa em soluções de lixiviados, indicando seu potencial de serem liberados em solos e águas, possivelmente contaminando regiões ao longo do tempo. No entanto, a quantidade de REE em LF também traz a oportunidade de usar as lâmpadas como fonte secundária desses elementos. É importante considerar que a China detém a maior parte da produção e oferta de REE, e esses elementos estão em grande demanda. Portanto, a recuperação de REE de LF pode ser benéfica, tanto ambiental, quanto economicamente.

5.3.3

Alumínio

O alumínio está presente em altas concentrações no material fosfórico. O metal é um dos possíveis compostos dos fósforos azul e verde (TUNSU et al., 2014). Sua lixiviação foi favorecida em soluções sintéticas de chuva ácida, chegando a mais de 18 mg kg^{-1} em estudo ativo (Tabela 16), o que representa em média apenas 0,09 % do Al presente no material fosfórico. No entanto, a SCS também foi capaz de lixiviar quantidades menores do metal. Devido ao seu comportamento anfotérico, valores de pH mais altos em lixiviados de aterros podem aumentar a extração de Al (KIM et al., 2016). A menor concentração na solução SCS também pode ser influenciada pela precipitação de Al(OH)_3 em pH 5-9 (BALINTOVA; PETRILAKOVA, 2011). O Al é um elemento natural e abundante nos solos. Portanto, muitos países não regulamentam seus limites de concentração. No entanto, o pH pode afetar a disponibilidade e mobilidade do Al no solo. Solos ácidos podem contribuir para que o Al atinja níveis tóxicos que podem afetar o desenvolvimento das plantas (GAZEY; AZAM, 2018). O tipo e composição do solo também é um fator significativo na toxicidade do Al, o alto teor de argila, que

geralmente é observado em solos brasileiros (DE FARIAS et al., 2020), pode aumentar a toxicidade do Al, enquanto a presença de matéria orgânica pode diminuí-la, devido à formação de complexos. Assim, a quantidade de Al presente no solo e suas propriedades podem causar toxicidade às plantas e mobilizar o metal para as águas subterrâneas, onde sua presença deve ser controlada. No Brasil, o limite seguro de Al nas águas subterrâneas destinadas ao consumo humano é de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$, segundo o CONAMA (2008), valor muito abaixo da concentração nas soluções de lixiviados (acima de 11 mg L^{-1} , Figura 13).

5.3.4

Cádmio

O cádmio foi lixiviado por ambas as soluções, com valores na mesma ordem de grandeza e maiores resultados com a lixiviação por SCS (Figura 14). As concentrações encontradas estavam abaixo do limite de quantificação para análise por ICP OES. Melhores extrações gerais seriam esperadas com solução de chuva ácida sintética, com base no comportamento influenciado pelo pH demonstrado pelo Cd em outras amostras (FAHMI et al., 2018; KRÓL; MIZERNA; BOŻYM, 2020). Avaliando a lixiviação com SCAS, Cd apresentou maior concentração no estudo ativo, enquanto resultado oposto foi observado para SCS, onde a lixiviação passiva produziu maior extração. Acredita-se que essa diferença pode ser explicada pela homogeneidade da amostra ou devido a interações adicionais do Cd extraído com a solução sintética, processos de precipitação ou sorção (KRÓL; MIZERNA; BOŻYM, 2020). O Cd é um metal tóxico que tem meia-vida biológica de 10 a 35 anos em humanos e tende a se acumular nos rins. A ingestão de Cd é regulamentada pela *European Food Safety Authority* (2011) como 2,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de peso corporal. O metal também é regulado, tanto no solo, quanto nas águas. O limite de Cd na água potável não deve ultrapassar 3 $\mu\text{g L}^{-1}$ de acordo com a OMS (2017) e 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ de acordo com o CONAMA (2008). Sua concentração máxima no solo, regulamentada pelo CONAMA (2009), é de 1,3 mg kg^{-1} . As concentrações lixiviadas de Cd estão abaixo dos limites de segurança estabelecidos para solo e água. No entanto, o teor de Cd no material fosfórico pode variar e as concentrações extraídas podem ser influenciadas por vários fatores. Os resultados podem ser preocupantes, como visto no trabalho de De Farias et al. (2020), onde a avaliação de risco à saúde humana

realizada para as concentrações de Cd encontradas indicou um risco potencial para crianças e adultos, sendo a ingestão de vegetais a principal via de exposição. O limite legal estabelecido para Cd, de acordo com a União Europeia, para descarte em aterros de resíduos perigosos é de 5 mg kg^{-1} . A concentração de Cd no material fosfórico ficou acima de 80 mg kg^{-1} , cerca de 16 vezes o limite legal, caracterizando um resíduo perigoso considerando o elemento.

5.3.5

Manganês

O manganês apresentou melhor extração pela solução SCS (Figura 14), com pouca diferença entre os estudos passivo e ativo. Por outro lado, a lixiviação com a SCAS (Figura 13) apresentou valores mais de 10 vezes maiores no estudo ativo em relação ao passivo, embora ainda abaixo da concentração obtida com a lixiviação passiva com SCS. O pH alcalino apresentado na SCS não é suficiente para causar uma precipitação completa de Mn na forma de Mn(OH)_2 , como observado no trabalho de Sayilgan et al. (2010), em que é indicada a necessidade de um pH próximo a 10. No entanto, parte do Mn lixiviado pode ter precipitado durante o processo. O meio alcalino mostrou ser um pré-tratamento eficiente para lixiviar metais de materiais de silicato (ANDINI; PRASETYO; QUDUS, 2021). Os melhores resultados encontrados na lixiviação de SCS poderiam indicar a ocorrência de Mn em associação ao silicato, que é uma composição patenteada para LF (PETERS; HUNT; SIGAI, 1990). O manganês ocorre naturalmente na crosta terrestre e é um elemento essencial para os seres humanos. No entanto, alguns efeitos adversos podem surgir da ingestão de Mn (OMS, 2017). O Brasil regulamenta o limite de Mn na água potável por meio de resolução do CONAMA (2008) em $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. A OMS também indica essa concentração como aceitável para os consumidores. A concentração extraída pelas soluções sintéticas não está muito acima deste valor. No entanto, a concentração de Mn no material fosfórico de lâmpadas fluorescentes é próxima de 9 g kg^{-1} , podendo representar risco de contaminação da água com sequências de lixiviação ao longo do tempo ou com condições de extração mais favoráveis.

5.3.6

Níquel

O níquel foi lixiviado por ambas as soluções, com concentrações na lixiviação ativa mais de 2 vezes maior do que na lixiviação passiva. Comparando os estudos ativos, a lixiviação por SCS apresentou resultados 10 vezes maiores que a lixiviação por SCAS, chegando a mais de $85 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Tabela 15). Maiores concentrações seriam esperadas com a lixiviação por SCAS, considerando os resultados encontrados para a lixiviação de Ni por Quina, Bordado e Quinta-Ferreira (2009). No entanto, a maior concentração de Ni na solução SCS pode ser explicada pela formação de amônia devido à interação dos reagentes. Alguns estudos concluíram que a amônia tem um forte efeito positivo na lixiviação de Ni que pode ter influenciado o resultado (MUZENDA et al., 2013; PRASETYO; BAHFIE; HANDOKO, 2021). O Ni é regulado tanto no solo (30 mg kg^{-1}) quanto em águas subterrâneas ($20 \mu\text{g L}^{-1}$) no Brasil (CONAMA, 2008, 2009). A OMS (2017) indica um valor de referência de $70 \mu\text{g L}^{-1}$ para água potável. A concentração de Ni na solução de lixiviado após estudo ativo por SCS (acima de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, Figura 14) é mais de 2 vezes o limite brasileiro para águas, mas está abaixo do limite estabelecido pela OMS. O limite regulado do solo está muito acima do Ni extraído, no entanto, outras formas de contaminação são possíveis. O máximo de Ni extraído corresponde a 0,49 % do Ni total no material fosfórico.

5.3.7

Cromo

O cromo teve melhor lixiviação em solução de chuva ácida sintética (Tabela 16), cerca de 2 vezes maior que a concentração obtida pela lixiviação por chorume sintético. A agitação mostrou um efeito positivo na lixiviação por ambas as soluções, com um ligeiro aumento na concentração. Este resultado está de acordo com o comportamento pH-dependente do Cr observado na lixiviação de resíduos sólidos urbanos (QUINA; BORDADO; QUINTA-FERREIRA, 2009). A lixiviação de Cr é muito dependente do estado redox que ocorre na amostra. Sua concentração em soluções de lixiviação pode ser influenciada pela adsorção e pode precipitar como uma série de compostos. O Cr (III) é quase insolúvel em pH acima de 5, e em pH acima de 7 o Cr (VI) está presente em solução predominantemente como CrO_4^{2-} .

(QUINA; BORDADO; QUINTA-FERREIRA, 2009). A concentração de Cr é regulada principalmente devido aos riscos associados ao Cr (VI). A concentração de Cr no lixiviado (Figura 13) está abaixo dos limites regulamentados para Cr total em água estabelecidos pela OMS e CONAMA. No entanto, o estado redox em que Cr ocorre em LF deve ser determinado.

5.3.8

Chumbo

A solução de chuva ácida sintética foi capaz de lixiviar mais Pb do material fosfórico, com aumento na extração em estudo ativo. As concentrações máximas ainda foram baixas, mas este resultado está de acordo com o trabalho de De Farias et al. (2020). Os autores observaram que o Pb é mais estável no fósforo e necessita de condições mais drásticas para ser mobilizado. A lixiviação de Pb de resíduos sólidos em diferentes pH realizada por Quina, Bordado e Quinta-Ferreira (2009) indicou um comportamento anfotérico. Baixos pH foram responsáveis por altos valores de extração, as menores extrações foram observadas entre pH 8-10, e em valores maiores a extração aumentou novamente. Isso indica que alterações na composição de chuvas ácidas e lixiviados de aterros que produzam valores de pH mais baixos ou mais altos, respectivamente, podem induzir maior extração de Pb. A concentração de Pb lixiviada no experimento não ultrapassa os limites estabelecidos pelo CONAMA e pela OMS.

5.3.9

Bário

O bário foi extraído por ambas as soluções sintéticas na mesma ordem de grandeza, com maiores concentrações obtidas com a lixiviação por SCS. O estudo ativo não aumentou significativamente a extração como observado para alguns outros elementos. Esperavam-se maiores concentrações na solução de chuva ácida sintética, considerando o comportamento catiônico do Ba em outras amostras (CUI et al., 2019). No entanto, a composição das soluções de lixiviado e a forma química do Ba no material fosfórico podem ter influenciado na solubilidade do metal. A maior concentração observada na solução de lixiviado foi acima de $450 \mu\text{g L}^{-1}$

(Figura 14), correspondendo a uma extração de Ba acima de 850 mg kg^{-1} de material fosfórico (Tabela 15). O valor se encontra abaixo dos valores de referência para água potável. No entanto, a concentração de Ba no material fosfórico foi superior a 1000 mg kg^{-1} , o que está acima do regulamento do CONAMA (2009) para solo estabelecido como 150 mg kg^{-1} , o que sugere a possibilidade de contaminações locais em regiões com acúmulos de lâmpadas.

5.3.10

Estrôncio

O estrôncio foi o metal mais extraído do fósforo, chegando a mais de 33 mg kg^{-1} (1,3 % da concentração total de Sr). Sua extração foi favorecida pela SCS (Figura 14), que foi mais de 20 vezes superior aos resultados da solução de chuva ácida sintética. Uma leve agitação aumentou a extração de metal em ambas as soluções. Sr não está sob regulamentação do CONAMA para solos ou águas subterrâneas destinadas ao consumo humano no Brasil. Nos Estados Unidos, o Sr também não está sujeito aos regulamentos da Agência de Proteção Ambiental (EPA). No entanto, a EPA aconselha que não mais do que 4 mg L^{-1} de Sr na água devem ser consumidos rotineiramente (ROBERTS, 2016). No Canadá, a concentração máxima aceitável proposta para Sr na água potável é de 7 mg kg^{-1} (FEDERAL-PROVINCIAL-TERRITORIAL COMMITTEE ON DRINKING WATER, 2019). Níveis de Sr acima do valor crustal médio associado a atividades antrópicas foram observados em solos em Gana. O metal pode causar efeitos deletérios ao meio ambiente e à saúde (AMUAH; FEI-BAFFOE; KAZAPOE, 2021). Considerando que o Sr está entre os elementos mais concentrados no material fosfórico, ultrapassando $2,5 \text{ g kg}^{-1}$, e sua concentração na solução de lixiviado foi a maior observada (aproximadamente 20 mg L^{-1} , Figura 14), maior atenção deve ser dada à sua presença nas LF.

5.3.11

Fósforo

O fósforo é o elemento mais abundante no material fosfórico da lâmpada. Sua concentração atingiu acima de 160 g kg^{-1} na determinação assistida por micro-

ondas (Tabela 11). Sua lixiviação foi favorecida pela SCAS, com aumento da concentração em estudos ativos. A extração de P pode ser alcançada em condições ácidas e alcalinas e a eficiência de cada extração depende da amostra e da forma química do P (ALI; KIM, 2016; KIM et al., 2016; WU et al., 2019). O excesso de fósforo pode ter efeitos adversos nas plantas (TAKAGI et al., 2020), e algumas formas químicas também podem ter efeitos tóxicos em humanos (KOMABA; FUKAGAWA, 2016). No entanto, o elemento não possui limites regulamentados em solos e água potável pelo CONAMA ou pela OMS. Para evitar a eutrofização, a EPA estabeleceu limites recomendados como 0,05 mg L⁻¹ para fosfatos em córregos que entram em lagos e 0,1 mg L⁻¹ para P total em águas correntes (LITKE, 1999). Isso indica a necessidade de algum controle do P liberado no ambiente. Outra questão que deve ser considerada é a finitude das fontes primárias de P. Estima-se que as reservas de rocha fosfática se esgotem em até 80 anos (ALI; KIM, 2016), e a comissão da União Europeia já adicionou as rochas fosfáticas como um dos 20 recursos críticos para a União Europeia (MONEA et al., 2020). Portanto, a possibilidade de recuperação de P de fontes secundárias é uma alternativa estratégica, e a LF pode surgir como uma opção atraente para recuperação do metal.

5.3.12

Avaliação geral

No geral, a lixiviação com solução sintética de chuva ácida produziu maior extração dos elementos investigados do que a solução de chorume sintético. A leve agitação em geral aumentou a lixiviação dos elementos, com poucas exceções. A influência positiva da agitação pode ser devida à facilitação da interação entre as soluções e as amostras, promovendo a renovação da solução lixiviante em contato com a amostra e aumentando a taxa de difusão. Para alguns elementos, um aumento no pH pode reduzir sua concentração em solução devido à precipitação e adsorção (FAHMI et al., 2018). Alguns elementos que requerem atenção tornaram-se móveis com as soluções sintéticas. Portanto, lâmpadas descartadas em terrenos baldios ou aterros sanitários com mau isolamento podem ser uma fonte de poluição ambiental. As baixas concentrações obtidas neste estudo poderiam ser substancialmente aumentadas se fossem consideradas lixiviações sucessivas, que é o cenário provável em uma situação real de descarte. Variações no pH também podem influenciar

significativamente os resultados observados para alguns elementos. A contaminação direta de solos e águas com os resíduos sólidos também é possível, e a presença de outros materiais contaminantes nos lixões e aterros podem potencializar os impactos ambientais na região. Portanto, é importante conhecer melhor as formas químicas em que os elementos estão presentes na amostra, para avaliar os riscos associados.

Em geral, países subdesenvolvidos, onde as políticas públicas de tratamento de resíduos são menos desenvolvidas e que muitas vezes recebem resíduos de países desenvolvidos, são mais propensos a sofrer problemas de contaminação. Os trabalhadores de baixa renda, que lidam com os resíduos recebidos, muitas vezes sem as devidas proteções e conhecimento dos perigos, são os mais diretamente afetados. Assim como as populações mais pobres, que vivem em áreas próximas às regiões de descarte. Os perigos associados às LF ainda são um problema atual em muitos países. Por isso, mais rigor deve ser usado no descarte e tratamento das lâmpadas fluorescentes, bem como de outros resíduos perigosos.

Conforme observado, alguns elementos apresentam concentrações significativas no material fosfórico e alguns possuem alta demanda global. A elevada quantidade de LF descartadas e, conseqüentemente, de elementos de interesse industrial, torna atraente o uso das lâmpadas como fontes secundárias de elementos críticos. As estratégias de recuperação de elementos associadas à reciclagem de lâmpadas podem contribuir para a segurança ambiental, bem como para o avanço econômico.

Entende-se que tanto a composição do chorume quanto da chuva ácida pode variar muito dependendo da região de estudo, da carga de poluentes atmosféricos, da natureza dos resíduos coletados nos aterros, entre inúmeros outros fatores. Dessa forma, as condições utilizadas, embora semelhantes a condições reais encontradas no Rio de Janeiro, não necessariamente representam com exatidão a realidade atual. Portanto, as concentrações lixiviadas em cenários reais podem diferir dos valores estimados neste trabalho, sendo essa uma limitação do estudo.

5.4

Caracterização por técnicas de raios X

Estudos complementares foram empregados para maior compreensão da composição do material fosfórico das lâmpadas fluorescentes. A Figura 15 apresenta os resultados da análise por difração de raios X do material bruto e das frações sólidas submetidas à lixiviação com as soluções sintéticas de chuva ácida e chorume.

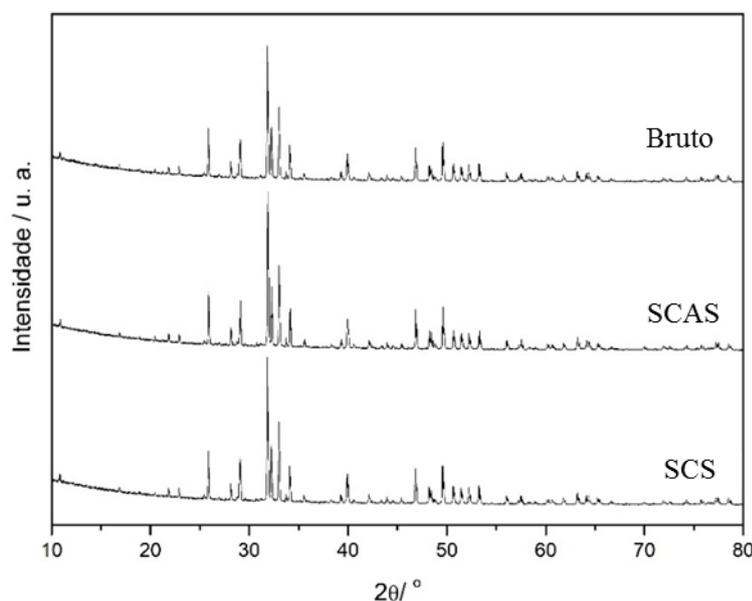


Figura 15. Difratomogramas das frações bruta, e após lixiviações com soluções sintéticas de chuva ácida (SCAS) e chorume (SCS).

A avaliação geral dos difratogramas permite notar que os procedimentos de lixiviação tiveram pouca influência sobre a composição geral do material, lembrando que fases com baixa porcentagem de contribuição para a composição do material são mais difíceis de serem determinadas. Os principais picos podem ser observados tanto na fração bruta como nas frações após as lixiviações com pequenas variações em intensidade. A comparação dos resultados obtidos nos difratogramas com as fichas publicadas na *Inorganic Crystal Structure Database* permitiu a identificação de algumas fases dos materiais analisados, e avaliar a contribuição de cada uma para a composição do material. A Tabela 17 apresenta os dados das fases resumidas e as porcentagens mássicas obtidas pelo refinamento de Rietveld. Naturalmente, devido à complexidade do material e às limitações da

própria técnica, nem todas as fases puderam ser identificadas. Também são apresentados na Tabela 17 os índices ponderados de ajuste do difratograma (R_{wp}) e de qualidade do ajuste (GOF). Tratam-se de medidas da qualidade do ajuste. Índices R_{wp} abaixo de 10 normalmente indicam que os modelos propostos descrevem satisfatoriamente o difratograma experimental, como é observado para os resultados em questão. O valor do GOF deve ser, idealmente, entre 1 e 1,5, no entanto pode ser mais alto no caso de intensidades elevadas, como obtidas no estudo.

Tabela 17. Fases identificadas nos materiais, suas respectivas porcentagens mássicas (wt %), e índices de qualidade do ajuste para análise por DRX.

Fase	Porcentagem		
	Material Bruto	SCS	SCAS
$Y_2O_3:Eu$	2,6	2,5	2,4
$Ca_6Eu_2Na_2(PO_4)_6F_2$	1,3	1,2	1,8
$Ce(P_5O_{14})$	1,2	0,7	0,5
$(Ca_{8,6}Gd_{1,4})(PO_4)_6((OH)_{0,6}O_{1,4})$	17	16	23
$Ca_{4,755}Tb_{0,245}(PO_4)_3(OH)$	75	76	69
Al_2O_3	1,6	1,8	1,3
$EuMn_2O_5$	1,3	1,7	1,7
Índices do ajuste	Material Bruto	SCS	SCAS
GOF	1,5	1,5	1,6
R_{wp}	7,4	7,2	7,6

A concentração de elementos complementares foi determinada por fluorescência de raios X a fim de melhor elucidar a composição do material fosfórico. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 18, em wt %. É possível notar uma maior contribuição do Ca e Sb à composição total do material fosfórico, seguido por Zr, Cl, Si, Tb e Nb. A presença de quantidades elevadas de Ca pode ser confirmada pela Tabela 17, onde o elemento é apresentado na composição de diferentes fases do material. O mesmo é válido para o P, que foi o elemento mais abundante nas análises pelas técnicas de ICP. Al e Y, presentes em concentrações mais elevadas nas análises por ICP, tem suas abundâncias justificadas nas fases identificadas por DRX. O aumento da porcentagem mássica de Si nas frações

sólidas após as lixiviações, quando comparado ao material bruto, demonstra a baixa solubilidade das espécies e pode corroborar a estimativa da presença de compostos de Si como sólidos em suspensão nas soluções extraídas em forno micro-ondas.

A redução na porcentagem em massa observada para alguns elementos quando comparados os resultados para o material bruto e após as lixiviações com SCS e SCAS pode indicar a liberação dos mesmos para os lixiviados. Esse fenômeno é observado, por exemplo, para Br e Cl no material após lixiviação com SCAS, para Nb, Sb e As após lixiviação com SCS, e para Ca, Co, Fe, Zr e Zn após ambas lixiviações. Por outro lado, elementos que sofreram um aumento na porcentagem em massa, como As e Nd após lixiviação com SCAS, Br e Cl após lixiviação com SCS, e Si, Sm, Tb, W e Yb após ambas as lixiviações demonstram não terem sofrido mobilização pelas soluções sintéticas, permanecendo no material fosfórico e tendo sua contribuição em massa aumentada após os processos de lixiviação. Para alguns elementos, esse aumento também pode ser influência da composição das soluções lixiviantes, que podem ter gerado precipitados.

Tabela 18. Concentração de elementos complementares, em wt %, determinados por fluorescência de raios X.

Analito	Material Bruto	SCS	SCAS
As	0,0012	<LD	0,0013
Br	0,0012	0,0018	0,0009
Ca	61,2	60,9	60,9
Cl	0,515	0,686	0,503
Co	0,0141	0,0125	0,0106
Fe	0,0656	0,0588	0,0654
Nb	0,14	0,138	0,144
Sb	1,44	1,41	1,44
Si	0,459	0,486	0,533
Sm	0,0984	0,105	0,106
Tb	0,234	0,238	0,242
W	0,043	0,0567	0,0473
Yb	<LD	0,0081	0,0087
Zn	0,0515	0,0512	0,0507
Zr	0,776	0,733	0,744

A presença de alguns destes metais no material fosfórico chama a atenção. O arsênio, apesar de se encontrar em menor quantidade que outros, é um elemento de alta toxicidade e de efeitos conhecidos. No entanto, o antimônio, que se encontra em uma concentração 1000 vezes superior ao As, pode ter uma toxicidade igual ao até maior que o As (PERIFERAKIS et al., 2022). Cobalto e tungstênio também podem ocasionar efeitos adversos à saúde. Co é associado a déficits neurológicos, cardiovascular e endócrinos, enquanto o W atraiu a atenção após sua associação com casos agudos de leucemia em crianças da cidade de Fallon, Nevada (LEYSSENS et al., 2017; VANDERSCHEE et al., 2018).

Por outro lado, alguns desses elementos possuem grande importância econômica, cadeias de suprimentos de alto risco e incapacidade de substituição por outros materiais. Este é o caso, por exemplo, do Sb, Co, Nb, W, Sm, Tb e Yb, que já compõem a lista de materiais críticos (BLENGINI et al., 2020). Sua presença nas lâmpadas usadas e outros *e-wastes* pode ser atrativa como fonte secundária de aquisição. A mineração de aterros já é um projeto bastante estudado, e promete ser um recurso útil para a economia e, sobretudo, para a sustentabilidade. Infelizmente, dos 112 projetos existentes, nenhum pertence a América Latina, África ou Austrália. (CALDERÓN MÁRQUEZ et al., 2019).

5.5

LCA, impactos ambientais e reciclagem

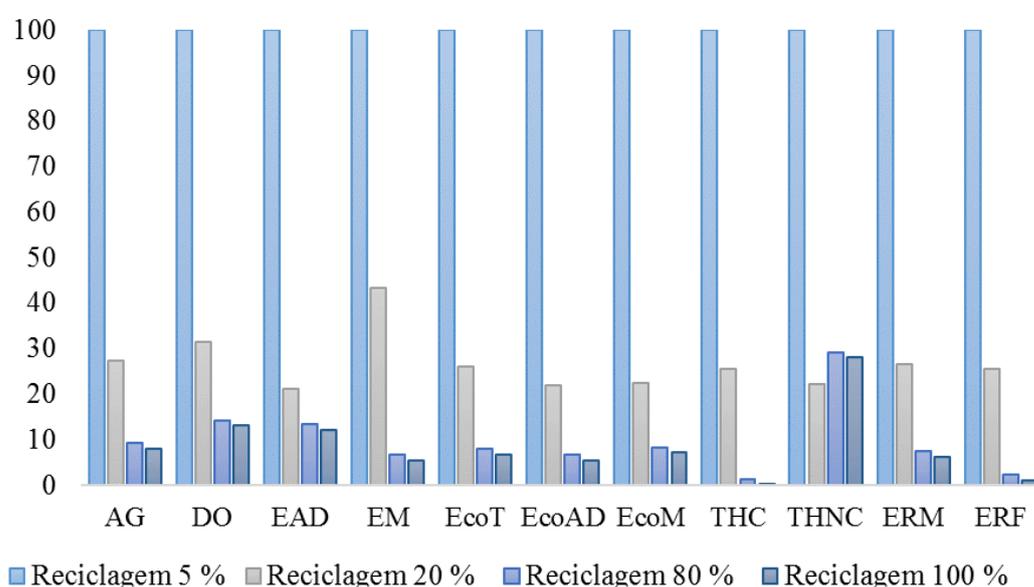
Como discutido, a presença de elementos tóxicos na composição das lâmpadas fluorescentes, e a possibilidade de liberação dos mesmos no meio ambiente é motivo de atenção ao descarte desses materiais. As LF são consideradas materiais perigosos, que requerem um descarte apropriado. Medidas de logística reversa são implementadas em muitos países, no entanto, não suprem toda a demanda e muitas lâmpadas descartadas ainda representam riscos ao meio ambiente.

As análises de ciclo de vida são maneiras eficazes de se estimar os impactos ambientais que diferentes materiais podem ter. A LCA pode considerar todo o ciclo de vida do material, ou segmentos específicos. No presente trabalho, como o foco são os elementos presentes no material fosfórico, a escolha do fim-de-vida da lâmpada como fronteira do sistema se mostrou mais coerente. No entanto, é

importante frisar que todas as etapas do ciclo de vida de uma lâmpada implicam em impactos ambientais, desde a aquisição de matéria prima até seu descarte (ELIJOŠIUTĖ; BALCIUKEVIČIŪTĖ; DENAFAS, 2012). No geral, os maiores impactos decorrentes das LF estão relacionados à etapa de uso do produto, visto que ela se associa ao consumo de energia elétrica (CHEN, S.; ZHANG; KIM, 2017; TÄHKÄMÖ et al., 2014; TAN, Q.; SONG; LI, 2015). O uso de fontes poluentes na geração de energia afetam diretamente os impactos relacionados ao uso das lâmpadas (TÄHKÄMÖ et al., 2014). Cerca de 77 % da matriz elétrica mundial ainda advém de fontes não renováveis, sendo o carvão mineral a maior fonte geradora (EPE, 2021; INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021). O cenário brasileiro já é mais favorável ambientalmente. O país conta com uma geração de 83 % da energia elétrica através de fontes renováveis, com a energia hidráulica representando 63,2 % (EPE, 2021). No entanto, apesar da vantagem brasileira na redução de impactos relacionados ao uso das lâmpadas, o descarte do produto também pode ocasionar impactos, e no país ainda estão vigentes formas de descartes inapropriadas para rejeitos perigosos. A maior parte dos locais de destinação de lixo no país são lixões ou aterros controlados, onde não há preparo ou impermeabilização do solo, nem captação do chorume para minimização da contaminação do ambiente pelos líquidos oriundos da decomposição dos resíduos (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DE MUNICÍPIOS, 2022). Por isso, se torna primordial o controle no descarte das lâmpadas fluorescentes.

Há anos empresas como a Naturalis Brasil (SP), BioLight (CE), Lâmpada Legal (RJ) e a organização Idea Cíclica (RJ, PR) atuam na destinação correta de lâmpadas fluorescentes usadas à preços variados. Atualmente, o país conta também com o programa Reciclus de reciclagem de lâmpadas fluorescentes sem custo para a população. Através de pontos de coleta presentes em diversos estabelecimentos comerciais, os consumidores podem descartar suas lâmpadas fluorescentes usadas que serão destinadas à recicladoras. O programa almeja alcançar a meta de reciclagem de 20 % das lâmpadas, no entanto, esse valor ainda gira em torno de 5 % (RECICLUS, 2021b). Desta forma, a LCA foi empregada para estimar as principais categorias de impactos ambientais relacionados ao fim de vida das lâmpadas fluorescentes, considerando o cenário atual de reciclagem e projeções de reciclagens de 20 % (valor almejado pelo programa nacional), 80 % e 100 % (valores otimistas de reciclagem).

A Figura 16 apresenta as principais categorias de impacto associadas ao fim de vida das lâmpadas fluorescentes em valores relativos para os cenários de reciclagem considerados. A reciclagem de 5 % das lâmpadas foi tomada como referência na confecção do gráfico. Observa-se que o fim de vida das lâmpadas tem influência nas categorias de impacto aquecimento global, depleção de ozônio estratosférico, eutrofização de água doce, eutrofização marinha, ecotoxicidade terrestre, ecotoxicidade de água doce, ecotoxicidade marinha, toxicidade humana carcinogênica, toxicidade humana não-carcinogênica, esgotamento de recursos minerais e esgotamento de recursos fósseis.



Onde,

AG: aquecimento global

DO: depleção de ozônio estratosférico

EAD: eutrofização de água doce

EM: eutrofização marinha

EcoT: ecotoxicidade terrestre

EcoAD: ecotoxicidade de água doce

EcoM: ecotoxicidade marinha

THC: toxicidade humana carcinogênica

THNC: toxicidade humana não carcinogênica

ERM: esgotamento de recursos minerais

ERF: esgotamento de recursos fósseis

Figura 16. Impactos relativos gerados nas diferentes porcentagens de reciclagem.

Os impactos ambientais em valores absolutos são apresentados na Tabela 19. Observa-se maiores influências nas categorias de impacto de ecotoxicidade marinha e de água doce, seguido por ecotoxicidade terrestre, eutrofização de água doce, toxicidade humana não carcinogênica e, por fim, toxicidade humana

carcinogênica. Valores absolutos baixos são encontrados para as demais categorias de impacto.

5.5.1

Aquecimento global

A categoria de impacto aquecimento global se refere ao aumento da temperatura terrestre devido à emissão de gases estufa. A contribuição potencial para essa categoria é expressa em kg CO₂ equivalente, considerando um horizonte de tempo de 100 anos. No geral, maiores contribuições para o aquecimento global são oriundas da etapa de uso e cerca de 8 % correspondem à destinação final (ELIJOŠIUTĖ; BALCIUKEVIČIŪTĖ; DENAFAS, 2012). As contribuições do fim de vida da lâmpada para o AG podem advir, por exemplo, do transporte dos rejeitos, e dos impactos relacionados ao local de descarte. O aumento nas taxas de reciclagem contribui para uma redução do impacto na categoria que pode superar 90 %, muito influenciada pela redução do consumo de energia na manufatura de novos produtos. O uso de materiais reciclados, em geral, requer menos energia para a produção de um produto do que a utilização de materiais virgens (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2017).

5.5.2

Depleção de ozônio estratosférico

A depleção de ozônio estratosférico, medida em kg CFC-11 equivalente é a categoria de impacto onde é avaliada a redução nos níveis de ozônio (O₃) na estratosfera em decorrência da emissão de poluentes. Esta redução implica numa maior incidência de radiação ultravioleta na superfície terrestre (SOUSA, 2008). De acordo com Techato, Watts e Chaiprapat (2009), a etapa de uso é a maior responsável pelos impactos relacionados à DO devido ao consumo de energia. Por isso nota-se uma influência menos significativa do fim de vida nessa categoria de impacto (Tabela 19). No entanto, o transporte, emissões de Hg, produção de novos vidros e o material fosfórico podem contribuir para a depleção de ozônio estratosférico (APISITPUVAKUL et al., 2008; TÄHKÄMÖ et al., 2014). Observa-se uma redução na categoria de impacto com o aumento da taxa de reciclagem, a

qual é mais significativa considerando o aumento de 5 % para 20 % na reciclagem (Figura 16). A redução das emissões de Hg, reciclagem do vidro e destinação do fósforo podem contribuir para esse resultado.

5.5.3

Eutrofização

A eutrofização corresponde ao potencial de fertilização de águas, ou seja, adição de nutrientes. A eutrofização é um dos grandes problemas decorrentes da atividade humana que pode afetar todo o ecossistema de águas doce e marinhas. Entre os efeitos da eutrofização estão: aumento da biomassa de fitoplâncton e algas, mortandade de peixes, redução da diversidade de espécies, redução da saúde e perda de comunidades de recifes de corais, entre outros. A eutrofização é influenciada pelo aumento na quantidade de fósforo e, em águas costeiras, de nitrogênio nas águas (SMITH; SCHINDLER, 2009).

O potencial de eutrofização de água doce é medido em termos de kg P equivalente enquanto o de água marinha é medido como kg N equivalente. A presença do fósforo nas lâmpadas fluorescentes pode ser o fator responsável pela observação dos maiores impactos na categoria de EAD. O descarte inapropriado do material fosfórico poderia resultar num aumento de P em fontes de água doce devido ao transporte pela água das chuvas, ou outros meios de contaminação. Nota-se que o aumento na taxa de reciclagem pode reduzir consideravelmente o impacto na categoria (Figura 16). Zappe et al. (2015) sugerem em seu estudo que o potencial de EM associado ao fim de vida das lâmpadas pode ser mais influenciado pelo transporte, devido à liberação de NO_x durante a queima de combustíveis fósseis. Isto justificaria os menores valores absolutos observados para essa categoria de impacto (Tabela 19).

Uma redução menos significativa do impacto com o aumento da taxa de reciclagem é observada para a categoria de eutrofização marinha quando comparada à eutrofização de água doce (Figura 16). Considerando as emissões de NO_x decorrentes do transporte, é coerente que menores impactos sejam observados para o cenário de 100 % de reciclagem, uma vez que seria extinguida a necessidade de transporte de lâmpadas, também, para as centrais de tratamentos de resíduos (CTR). No entanto, avaliando os resultados para as demais porcentagens de

reciclagem, onde ambos os transportes ocorrem (recicladora e CTR), a redução, mesmo que pequena, no impacto ambiental sugere a ocorrência de outras influências na emissão de NO_x.

5.5.4

Ecotoxicidade

A ecotoxicidade diz respeito aos efeitos tóxicos, e possivelmente irreversíveis, de substâncias biodisponíveis no ambiente. Através de estudos de ecotoxicidade é possível determinar os tipos e níveis de contaminantes que podem ter efeitos nocivos em animais, plantas e seres humanos após serem liberados nos diferentes compartimentos ambientais (GOVERNMENT OF WESTERN AUSTRALIA, [s.d.]; SOUSA, 2008; VIEGAS, 2021).

Na análise de LCA é avaliado o potencial de efeitos adversos que as substâncias químicas emitidas para o solo, ar e água podem ter no meio ambiente. A avaliação se baseia no potencial toxicológico das substâncias e na susceptibilidade dos organismos (COMMITTEE ON THE DESIGN AND EVALUATION OF SAFER CHEMICAL SUBSTITUTIONS: A FRAMEWORK TO INFORM GOVERNMENT AND INDUSTRY DECISION, 2014; SOUSA, 2008). O impacto pode ser avaliado para os ambientes terrestre e aquáticos através das categorias de ecotoxicidade terrestre, marinha e de água doce. O potencial de ecotoxicidade é medido em relação a uma substância referência. Neste estudo, a unidade 1,4 DCB equivalente tem como substância referência o 1,4-diclorobenzeno.

As categorias de ecotoxicidade apresentaram maiores potenciais de impactos que a maior parte das demais categorias. A EcoT apresentou o maior valor absoluto, mais de 200 vezes maior que o potencial de impacto da EcoAD e EcoM (Tabela 19). Isto indica que o ambiente terrestre é potencialmente mais afetado no fim de vida das lâmpadas que os ambientes aquáticos. O fator que mais contribui para as categorias de ecotoxicidade, sobretudo para a EcoT, é a liberação do Hg contido no interior das lâmpadas (TÄHKÄMÖ et al., 2014; ZAPPE et al., 2015). No entanto, outros metais também podem influir no potencial de ecotoxicidade, como Cu, Zn, Ag, Ni, Pb, Sb, As, Ba e Cr, apresentados em ordem decrescente de emissão (LIM et al., 2013). Apesar de menores potenciais de impacto serem observados para as

categorias EcoM e EcoAD, os impactos aos ambientes aquáticos podem interferir nos ecossistemas e afetar a cadeia alimentar (ZAPPE et al., 2015).

O aumento das taxas de reciclagem, mais uma vez, refletiu em menores impactos nas categorias avaliadas. Uma redução mais significativa foi observada para as categorias EcoM e EcoAD com reduções superiores a 98 % considerando o cenário de 100 % de reciclagem. Para o mesmo cenário, a redução do impacto na categoria EcoT foi de aproximadamente 93,7 %. No entanto, cabe ressaltar que o aumento da taxa de reciclagem de 5 % (cenário atual aproximado) para 20 % (cenário almejado) já foi capaz de reduzir em mais de 70 % os impactos das três categorias.

5.5.5

Toxicidade Humana

O potencial de toxicidade humana reflete o dano potencial de uma substância liberada no meio ambiente aos seres humanos através, principalmente, de ingestão ou inalação. As categorias de toxicidade humana levam em consideração, não só a toxicidade inerente do composto químico, mas também a sua dose potencial (HERTWICH et al., 2001). O risco toxicológico e o impacto associado à uma substância liberada no meio ambiente são estimados através de valores referentes à efeitos toxicológicos agudos e crônicos (SOUSA, 2008). O potencial de toxicidade humana se aproxima significativamente de uma avaliação de risco real (HERTWICH et al., 2001). A avaliação do potencial de toxicidade humana é dividida nas categorias de efeito carcinogênico e não-carcinogênico.

O potencial de THNC foi maior que o de THC, com uma diferença maior que 170 vezes para o cenário de 5 % de reciclagem. Para este cenário, a categoria THNC teve o segundo maior valor absoluto entre todas as categorias de impacto (estando atrás apenas da EcoT). Isto confirma que as LF em seu fim de vida representam um risco à saúde humana. No entanto, segundo Sangwan et al (2014), os impactos à saúde humana ainda são menores nas LF que em lâmpadas incandescentes e de LED.

De acordo com Lim et al (2013), Zn, Pb, Hg, Cu, Ag, As, Sb, Ni, Ba e Cr são os metais presentes nas LF que mais contribuem para a toxicidade humana. Os metais se encontram em ordem decrescente de contribuição considerando uma

lâmpada fluorescente compacta. Como observado na Figura 16 e confirmado na Tabela 19, o aumento das taxas de reciclagem podem reduzir o potencial de THC e THNC em até 98,6 %. A reciclagem de 20 % das lâmpadas descartadas pode contribuir com uma redução superior a 74 % para THC e a 77 % para THNC.

5.5.6

Esgotamento de recursos abióticos

O esgotamento de recursos abióticos, ou depleção abiótica, diz respeito à redução de recursos naturais empregados na produção de um produto. Dentre os recursos naturais não bióticos, pode-se citar minerais e combustíveis fósseis (DECKER, 2014). O esgotamento de recursos naturais é uma questão de grande importância ambiental e socioeconômica. A economia global e o crescimento produtivo dependem da oferta de recursos naturais (KLINGLMAIR; SALA; BRANDÃO, 2014). Por conta desta importância, o potencial de esgotamento de recursos fósseis e minerais são algumas das categorias de impacto avaliadas através da LCA.

O esgotamento de recursos fósseis é medido em termos de quilo de óleo equivalente (kg oil eq) enquanto os recursos minerais podem ser medidos em termos de metais específicos, como Sb ou Cu. No presente estudo o ERM foi medido como kg Cu eq.

Dentre os minerais que contribuem para o esgotamento de recursos, Cu, Sb, Pb, Zn, Ag, Hg e As são apontados como principais responsáveis presentes em lâmpadas fluorescentes compactas (LIM et al., 2013). Muitos dos elementos presentes nas lâmpadas são considerados elementos de fornecimento crítico pelos Estados Unidos, como Al, As, Ce, Cr, Eu, Mn, Ni, Y e Zn (BURTON, 2022), e pela União Europeia, incluindo W, P, Sr, REE (BLENGINI et al., 2020). A reciclagem das lâmpadas contribui significativamente para a redução do potencial de esgotamento de recursos minerais devido a possibilidade de recuperação e reaproveitamento dos elementos. Uma redução de cerca de 73 % na categoria ERM é observada para uma reciclagem de 20 %, podendo chegar a 93 % de redução com 100 % de reciclagem.

Com relação ao potencial de esgotamento de recursos fósseis, os fatores que poderiam contribuir para a categoria são a queima de combustíveis empregados no transporte das lâmpadas e incineração. O descarte de LF com o lixo regular ou em

terrenos baldios pode resultar na incineração equivocada desses produtos, prática que é desaconselhada ambientalmente. Para a categoria de ERF, a reciclagem também demonstrou um resultado positivo. A categoria possui um valor absoluto de potencial de impacto superior ao ERM, e a redução do impacto pode ultrapassar 94 % com a reciclagem máxima.

5.5.7

Avaliação

Nota-se que o aumento das taxas de reciclagem, considerando o cenário carioca, implicam na redução do potencial de impacto ambiental em todas as categorias avaliadas. Uma reciclagem total das lâmpadas pode resultar numa redução superior a 90 % dos impactos na maior parte das categorias (com exceção de DO e EM que teriam reduções de 87 % e 72 %, respectivamente). No entanto, vale ressaltar que o cenário de 20 % de reciclagem que é almejado pelo país, e que é de aplicação muito mais viável já contribui com uma boa redução dos impactos, em média superior a 70 %. Assim, o incentivo à adesão da população ao plano de reciclagem nacional deve ser mantido, e a divulgação do programa e das práticas corretas de descarte devem ser intensificadas a fim de que as metas nacionais sejam alcançadas e um cenário de menor impacto ao meio ambiente seja estabelecido no país.

6

Conclusões

A caracterização do material evidenciou a ocorrência de fases complexas e a presença majoritária de fases contendo PO_4 , Ca e REE. Também foi evidenciada uma maior abundância de P, Y, Al, Mn, La e Ce, além de níveis preocupantes dos metais tóxicos Hg, Cd, Cr, Ni e Pb com concentrações variando de 8 mg kg^{-1} (Cr) a aproximadamente 740 mg kg^{-1} (Hg). Os ensaios de lixiviação com as soluções sintéticas indicaram que condições naturais podem mobilizar elementos tóxicos e potencialmente tóxicos para o meio ambiente, como Hg, REE, Pb, Cr, Cd e outros, chegando até $34,0 \pm 1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ (Sr em solução de chorume) e $23,5 \pm 0,4 \text{ mg kg}^{-1}$ (Hg em solução de chuva ácida), e é possível que sucessivos eventos de lixiviação possam causar contaminações locais preocupantes. Além disto, diferentes combinações na composição química das lâmpadas, locais de descarte, condições ambientais e características de chorume podem resultar em extrações mais drásticas de elementos que podem ter impactos mais significativos.

A avaliação dos impactos ambientais por LCA evidencia a necessidade de preocupação duradoura com as lâmpadas fluorescentes descartadas e também demonstra a pluralidade de efeitos nocivos que os diferentes componentes das LF podem causar no ambiente. A reciclagem demonstrou eficiência na minimização dos impactos ambientais das lâmpadas fluorescentes em fim de vida. Os impactos mais significativos foram observados para ecotoxicidade terrestre, toxicidade humana não-carcinogênica, potencial de aquecimento global e escassez de recursos fósseis. E as categorias que apresentaram uma redução de impacto mais significativa com o aumento da reciclagem são eutrofização de água doce, ecotoxicidade de água doce, ecotoxicidade marinha e toxicidade humana não-carcinogênica.

Com este trabalho, trazemos o alerta para os impactos que os diferentes metais presentes nas lâmpadas podem trazer ao ambiente, indo além do Hg, cujos efeitos já foram amplamente estudados ao longo dos anos. É necessário considerar que as lâmpadas descartadas em volumes inimagináveis ao longo dos anos ainda estão sujeitas à mobilização de seus componentes tóxicos e potencialmente tóxicos para diferentes compartimentos do meio ambiente.

7

Referências Bibliográficas

ABAGI, N. **Global Phase-Out of Fluorescents Presents Opportunity to Rapidly Accelerate the Adoption of LED Lighting**. Disponível em: <<https://edisonreport.com/2021/08/11/global-phase-out-of-fluorescents-presents-opportunity-to-rapidly-accelerate-the-adoption-of-led-lighting/>>. Acesso em: 26 out. 2022.

ABBASI, T. et al. Acid rain: past, present, and future. **International Journal of Environmental Engineering**, v. 5, n. 3, p. 229, 2013.

AL-HAKKANI, M. F. Guideline of inductively coupled plasma mass spectrometry “ICP–MS”: fundamentals, practices, determination of the limits, quality control, and method validation parameters. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 7, p. 1–15, 2019.

AL-JBURI NAJAD, A. A. et al. Waste glass as partial replacement in cement - A review. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 357, n. 1, 2019.

AL-SALEH, I.; AL-ENAZI, S.; SHINWARI, N. Assessment of lead in cosmetic products. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 54, n. 2, p. 105–113, 2009.

ALI, T. U.; KIM, D.-J. Phosphorus extraction and sludge dissolution by acid and alkali treatments of polyaluminum chloride (PAC) treated wastewater sludge. **Bioresource Technology**, v. 217, p. 233–238, 1 fev. 2016.

ALLIBONE, J.; FATEMIAN, E.; WALKER, P. J. Determination of mercury in potable water by ICP-MS using gold as a stabilising agent. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 14, n. 2, p. 235–239, 1999.

ALLIONE, C.; TAMBORRINI, P.; ELIA, M. Eco-efficiency into the lighting design: From an environmental quantitative analysis of the available light bulbs to qualitative guidelines for designing innovative and sustainable lighting system. **Design Principles and Practices**, v. 5, n. 6, p. 509–525, 2011.

ALMEIDA, C. et al. Batch leaching tests of motherboards to assess environmental contamination by bromine, platinum group elements and other selected heavy metals. **Chemosphere**, v. 144, p. 1–6, 2016.

ALSANAD, A.; ALMUTAIRI, A.; ALHELAILAH, H. Knowledge pattern assessment of potential safety threats of compact fluorescent lamps in Kuwait. **Journal of Applied and Natural Science**, v. 13, n. 4, p. 1256–1264, 2021.

AMATO, A. et al. Sustainability analysis of innovative technologies for the rare earth elements recovery. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 106, n. December 2018, p. 41–53, 2019.

AMMANN, A. A. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 42, p. 419–427, 2007.

AMUAH, E. E. Y.; FEI-BAFFOE, B.; KAZAPOE, R. W. Emerging potentially toxic elements (strontium and vanadium) in Ghana's pedological studies: Understanding the levels, distributions and potential health implications. A preliminary review. **Environmental Challenges**, v. 5, n. August, p. 100235, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100235>>.

ANAND, A. et al. Leaching of Rare Earth Metals from Phosphor Coating of Waste Fluorescent Lamps. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, v. 72, n. 3, p. 623–634, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12666-018-1511-9>>.

ANDINI, D. T.; PRASETYO, E.; QUDUS, H. I. Oxidative fusion and alkaline leaching for manganese extraction from low grade silicate ore. 2021, Tangerang Selatan, Indonesia: AIP Conference Proceedings 2382, 2021. p. 050002. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/5.0060058>>.

ANDJELKOVIC, M. et al. Toxic Effect of Acute Cadmium and Lead Exposure in Rat Blood, Liver, and Kidney. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 16, p. 274, 2019.

APISITPUVAKUL, W. et al. LCA of spent fluorescent lamps in Thailand at various rates of recycling. **Journal of Cleaner Production**, v. 16, n. 10, p. 1046–1061, 2008.

ARAÚJO, G. S. et al. Sediment quality of a Ramsar site assessed by chemical and ecotoxicological approaches. **Regional Studies in Marine Science**, v. 35, 2020.

ASSÍAS, S. G. et al. Incorporation of Fluorescent Lamp Waste into Red-Clay Bricks: Defect Formation, Physical and Mechanical Properties. **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, n. 3, p. 1621–1632, 2021.

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

BAHIA FILHO, O. et al. Desvendando a medição nos ensaios químicos: 1. A curva analítica ou de calibração. **Scientia Chromatographica**, v. 3, p. 251–261, 1 jan. 2011.

BAKSHI, A.; PANIGRAHI, A. K. A comprehensive review on chromium induced alterations in fresh water fishes. **Toxicology Reports**, v. 5, p. 440–447, 2018.

BALARAM, V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. **Geoscience Frontiers**, v. 10, n. 4, p. 1285–1303, 2019.

BALBINO, D. P. **O método dos parâmetros fundamentais em FRX e sua implementação efetiva**. 2014. 86 f. Universidade Federal de Sergipe, 2014.

BALINTOVA, M.; PETRILAKOVA, A. Study of pH influence on selective precipitation of heavy metals from acid mine drainage. **Chemical Engineering Transactions**, v. 25, p. 345–350, 2011.

BENNICH, P.; SCHOLAND, M. **Evidence of the availability of mercury-free alternative products to certain fluorescent lamps**. . Brussels: [s.n.], 2019. Disponível em: <<https://meta.eeb.org/wp-content/uploads/2019/11/SEA-and-CLASP-analysis-of-RoHS-exemptions-for-fluorescent-lamps-v2-1.pdf>>.

BEZERRA, M. A. **Aplicação de matriz de Doehlert na otimização de um sistema de pré-concentração em linha para determinação de cobre usando Espectrometria de absorção atômica com chama**. 2003. 95 f. Universidade Federal da Bahia, 2003.

BEZERRA, Marcos Almeida et al. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 965–977, 2008.

BINNEMANS, K. et al. Recycling of rare earths: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 51, p. 1–22, 2013.

BLENGINI, G. et al. **Study on the EU's list of critical raw materials (2020) : final report**. . Brussels: Publications Office, 2020. Disponível em: <<https://data.europa.eu/doi/10.2873/11619>>.

BOCCHINI, P.; SAYDAM, D.; FRANGOPOL, D. M. Efficient, accurate, and simple Markov chain model for the life-cycle analysis of bridge groups. **Structural Safety**, v. 40, p. 51–64, 2013.

BOGANS, E. et al. Mercury Pollution Exploration in Latvia with High-Sensitivity Zeeman Atomic Absorption Spectrometry. **Environmental and Climate Technologies**, v. 7, n. 1, p. 39–45, 2011.

BOSKABADY, M. et al. The effect of environmental lead exposure on human health and the contribution of inflammatory mechanisms, a review. **Environment International**, v. 120, p. 404–420, 2018.

BOYES, W. K. Essentiality, Toxicity, and uncertainty in the risk assessment of manganese. **Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A: Current Issues**, v. 73, n. 2–3, p. 159–165, 2010.

BUDNIK, L. T.; CASTELEYN, L. Mercury pollution in modern times and its socio-medical consequences. **Science of The Total Environment**, v. 654, p. 720–734, 2019.

BUNACIU, A. A.; UDRIȘTIOIU, E. gabriela; ABOUL-ENEIN, H. Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 45, n. 4, p. 289–299, 2015.

BURMAN, I.; SINHA, A. Anaerobic hybrid membrane bioreactor for treatment of synthetic leachate: Impact of organic loading rate and sludge fractions on membrane fouling. **Waste Management**, v. 108, p. 41–50, 2020.

BURTON, J. **2022 List of critical minerals**. Disponível em:

<<https://www.usgs.gov/news/national-news-release/us-geological-survey-releases-2022-list-critical-minerals>>.

CALDERÓN MÁRQUEZ, A. J. et al. Landfill mining as a strategic tool towards global sustainable development. **Journal of Cleaner Production**, v. 226, p. 1102–1115, 2019. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652619311345>>.

CASTOR, S. B.; HEDRICK, J. B. Rare Earth Elements. **Ind. Miner. Rocks**. 7. ed. Littleton: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2006. p. 769–792.

CEMPEL, M.; NIKEL, G. Nickel: A review of its sources and environmental toxicology. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 15, n. 3, p. 375–382, 2006.

CHEARY, R. W.; COELHO, A. A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting. **Journal of Applied Crystallography**, v. 25, n. 2, p. 109–121, 1 abr. 1992. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/S0021889891010804>>.

CHEN, S.; ZHANG, J.; KIM, J. Life cycle analysis of greenhouse gas emissions for fluorescent lamps in mainland China. **Science of the Total Environment**, v. 575, n. 100, p. 467–473, 2017.

CHEN, Z.-Y.; ZHU, X.-D. Accumulation of Rare Earth Elements in Bone and Its Toxicity and Potential Hazard to Health. **Journal of Ecology and Rural Environment**, v. 24, n. 1, p. 88–91, 2008.

CICLUS. **O tratamento de resíduos**. Disponível em:

<<https://ciclusambiental.com.br/servicos/>>. Acesso em: 6 maio 2022.

CIEŚLIK, B.; KONIECZKA, P. A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of “no solid waste generation” and analytical methods. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 1728–1740, 2017. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652616319680>>.

CLEAN LIGHTING COALITION. **Technical and economic assessment of mercury-free lighting: global overview and regional profiles**. Disponível em:

<https://cleanlightingcoalition.org/wp-content/uploads/sites/96/Global-Market-Overview_Complete2.pdf>. Acesso em: 21 mar. 2022.

COHEN-SOLAL, M. Strontium overload and toxicity: Impact on renal osteodystrophy. **Nephrology Dialysis Transplantation**, v. 17, n. 2, p. 30–34, 2002.

COMMITTEE ON THE DESIGN AND EVALUATION OF SAFER CHEMICAL SUBSTITUTIONS: A FRAMEWORK TO INFORM GOVERNMENT AND INDUSTRY DECISION. **A Framew. to Guid. Sel. Chem. Altern.** Washington, D.C.: The National Academies Press, 2014. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK253975/>>.

CONAMA. Resolução CONAMA 396/2008. p. 64–68, 2008.

CONAMA. Resolução CONAMA 420/2009. p. 20, 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DE MUNICÍPIOS. **Diagnóstico municipal para a política nacional de resíduos sólidos**. Disponível em: <<http://www.lixoes.cnm.org.br/>>. Acesso em: 8 jun. 2022.

CONSOLIDATED ACTS AND REGULATIONS OF CANADA. **SOR/2014-254 - Products containing mercury regulations**. . Canadá: Minister of Justice. , 2014

COSTA, A. M.; ALFAIA, R. G. de S. M.; CAMPOS, J. C. Landfill leachate treatment in Brazil – An overview. **Journal of Environmental Management**, v. 232, p. 110–116, 2019.

CROTEAU, M. N.; LUOMA, S. N.; STEWART, A. R. Trophic transfer of metals along freshwater food webs: Evidence of cadmium biomagnification in nature. **Limnology and Oceanography**, v. 50, n. 5, p. 1511–1519, 2005.

CUI, Y. et al. pH-Dependent Leaching Characteristics of Major and Toxic Elements from Red Mud. **International journal of environmental research and public health**, v. 16, n. 11, 2019.

DAŃCZAK, A. et al. Behavior of battery metals lithium, cobalt, manganese and lanthanum in black copper smelting. **Batteries**, v. 6, n. 1, p. 1–17, 2020.

DAS, K. K.; DAS, S. N.; DHUNDASI, S. A. Nickel: Molecular diversity, application, essentiality and toxicity in human health. In: BLANC, G.; MOREAU, D. (Org.). . **Biometals Mol. Struct. Bind. Prop. Appl.** New York: NY: Nova Science Publishers, 2010. p. 33–58.

DE FARIAS, C. V. et al. Is mercury in fluorescent lamps the only risk to human health? A study of environmental mobility of toxic metals and human health risk assessment. **Chemosphere**, v. 261, p. 128107, 2020.

DE MELLO, W. Z. Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Pollution**, v. 114, p. 235–242, 2001.

DECKER, M. **Avaliação do ciclo de vida de lâmpadas: Uma revisão integrativa.** 2014. 1–81 f. Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

DESMARIAS, T. L.; COSTA, M. Mechanisms of chromium-induced toxicity. **Current Opinion in Toxicology**, v. 14, p. 1–7, 2019.

DO NASCIMENTO-DIAS, B. L.; OLIVEIRA, D. F.; DOS ANJOS, M. J. A utilização e a relevância multidisciplinar da fluorescência de raios X. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 39, n. 4, 2017.

DONDI, M. et al. Recycling PC and TV waste glass in clay bricks and roof tiles. **Waste Management**, v. 29, n. 6, p. 1945–1951, 2009.

DORRIS, J.; ATIEH, B.; GUPTA, R. Cadmium uptake by radishes from soil contaminated with nickel-cadmium batteries: Toxicity and safety considerations. **Toxicology mechanisms and methods**, v. 12, p. 265–276, 2002.

DOS SANTOS, É. J. et al. Determination of Hg and Pb in compact fluorescent lamp by slurry sampling inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 96, n. 1, p. 27–31, 2010.

DOS SANTOS, T. S. et al. Análise da eficiência energética, ambiental e econômica entre lâmpadas de LED e convencionais. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 20, n. 4, p. 595–602, 2015.

DRESSLER, V. L. **Emprego do dietilditiofosfato de amônio para separação da matriz e pré-concentração do analito em sistema FI-ICP-MS.** 1999. 1–127 f.

Universidade Federal de Santa Catarina, 1999.

ECOWASTE COALITION. **The toxic silence of the lamps: A photo investigation on prevailing disposal practices for mercury-containing lamp waste.** . [S.l: s.n.], 2018. Disponível em:

<[https://ipen.org/sites/default/files/documents/The Toxic Silence of the Lamps.pdf](https://ipen.org/sites/default/files/documents/The%20Toxic%20Silence%20of%20the%20Lamps.pdf)>.

ELIJOŠIUTĖ, E.; BALCIUKEVIČIŪTĖ, J.; DENAFAS, G. Life Cycle Assessment of Compact Fluorescent and Incandescent Lamps: Comparative Analysis. **Environmental Research, Engineering and Management**, v. 61, n. 3, p. 65–72, 2012.

EPE. **Balço Energético Nacional 2021 - Relatório Síntese.** . [S.l: s.n.], 2021. Disponível em:

<<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2021>>.

ESBRÍ, J. M. et al. Feasibility study of fluorescent lamp waste recycling by thermal desorption. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 43, p. 61860–61868, 2021.

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. Statement on tolerable weekly intake for cadmium. **EFSA Journal**, v. 9, n. 2, 2011.

EUROPEAN PARLIAMENT AND THE COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. Directive 2011/65/EU of the European parliament and of the council of 08 January 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS). **The Official Journal of the European Union**, v. 174, p. 88–110, 2011.

EVANS, G. R.; MASULLO, L. N. **Manganese Toxicity.** 1. ed. Treasure Island: StatPearls Publishing, 2021.

EXLEY, C. The toxicity of aluminium in humans. **Morphologie**, v. 100, n. 329, p. 51–55, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.morpho.2015.12.003>>.

FAHMI, A. H. et al. Bioavailability and leaching of Cd and Pb from contaminated

soil amended with different sizes of biochar. **Royal Society Open Science**, v. 5, n. 11, 2018.

FATIMA, G. et al. Cadmium in Human Diseases: It's More than Just a Mere Metal. **Indian Journal of clinical Biochemistry**, v. 34, n. 4, p. 371–378, 2019.

FEDERAL-PROVINCIAL-TERRITORIAL COMMITTEE ON DRINKING WATER. **Strontium in Drinking Water**. Water Research Center. [S.l.]: Health Canada. Disponível em: <<https://www.water-research.net/index.php/barium>>. , 2019

FENG, X.; ZHANG, H.; YU, P. **X-ray fluorescence application in food, feed, and agricultural science: a critical review**. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. [S.l.]: Taylor and Francis Ltd. , 2021

FERREIRA, J. A. et al. Revisão sobre técnicas de tratamento de chorume de aterros sanitários e relato de casos no Estado do Rio de Janeiro. 2000, Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES, 2000.

FONSECA, R. B. M. da et al. **Relatório Anual de Chuva para a cidade do Rio de Janeiro no ano de 2020**. . Rio de Janeiro: [s.n.], 2020. Disponível em: <http://www.sistema-alerta-rio.com.br/wp-content/uploads/2021/11/RELATORIO_ANUAL_CHUVA_2020.pdf>.

FORTI, V. et al. **The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential**. Bonn/Geneva/Rotterdam: United Nations University (UNU)/United Nations Institute for Training and Research (UNITAR) – co-hosted SCYCLE Programme, International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), 2020. Disponível em: <<http://ewastemonitor.info/>>.

FOSSO-KANKEU, E. et al. Geochemical Speciation of Metal Ions in the Leachate of Tailings Treated with Synthetic Rain Water. 2017, Parys: [s.n.], 2017. p. 19–23.

FRECH, W. et al. On the determination of total mercury in natural gases using the amalgamation technique and cold vapour atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 10, n. 10, p. 769–775, 1995.

GAZEY, C.; AZAM, G. **Effects of soil acidity**. Disponível em: <<https://www.agric.wa.gov.au/soil-acidity/effects-soil-acidity?nopaging=1>>.

Acesso em: 7 jun. 2022.

GENCHI, G.; CAROCCI, A.; et al. Nickel: Human Health and Environmental Toxicology. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, p. 679, 2020.

GENCHI, G.; SINICROPI, M. S.; et al. The Effects of Cadmium Toxicity. **International Journal of Environmental Research and Public Health Review**, v. 17, p. 3782, 2020.

GINÉ-ROSIAS, M. F. G. **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente. (ICP-AES)**. Piracicaba: CENA/USP, 1998.

GOMES, L. P. Resíduos sólidos: Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras. **PROSAB - Programa de Pesquisa em Saneamento Básico**, p. 360, 2009.

GONÇALVES, R. A. **Estudo da variação temporal e espacial de metais tóxicos em sedimentos da Baía da Sepetiba , RJ , Brasil**. 2018. 211 f. Pontifícia universidade Católica do Rio de Janeiro, 2018.

GONZÁLEZ, C. M.; ARISTIZÁBAL, B. H. Acid rain and particulate matter dynamics in a mid-sized Andean city: The effect of rain intensity on ion scavenging. **Atmospheric Environment**, v. 60, p. 164–171, 2012.

GOODENOUGH, K. M.; WALL, F.; MERRIMAN, D. The Rare Earth Elements: Demand, Global Resources, and Challenges for Resourcing Future Generations. **Natural Resources Research**, v. 27, n. 2, p. 201–216, 2017.

GOPALRAJ, S. K.; KÄRKI, T. A review on the recycling of waste carbon fibre/glass fibre-reinforced composites: fibre recovery, properties and life-cycle analysis. **SN Applied Sciences**, v. 2, n. 3, p. 1–21, 2020.

GOVERNMENT OF WESTERN AUSTRALIA. **Ecotoxicity**. Disponível em: <<https://www.water.wa.gov.au/water-topics/waterways/assessing-waterway-health/ecotoxicity#:~:text=Ecotoxicology is the study of,harm to animals and>>

plants.>. Acesso em: 21 jun. 2022.

GRAND VIEW RESEARCH. **Lighting Fixture Market Size, Share & Trends Analysis Report By Source (Fluorescent, LED & OLED), By Product (Ceiling, Pendant & Chandeliers), By Distribution Channel, By Application, By Region, And Segment Forecasts, 2020 – 2027**. Disponível em:

<<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/lighting-fixtures-market>>. Acesso em: 21 mar. 2022.

GRATÃO, P. L. et al. Phytoremediation: green technology for the clean up of toxic metals in the environment. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 17, n. 1, p. 53–64, 2005.

GRIGOROPOULOS, C. J. et al. Estimating the benefits of increasing the recycling rate of lamps from the domestic sector: Methodology, opportunities and case study. **Waste Management**, v. 101, p. 188–199, 2020.

GUL, N. et al. Organic and Inorganic Mercury in Biological Samples of Fluorescent Lamp Industries Workers and Health Risks. **Biomedical and Environmental Sciences**, v. 33, n. 2, p. 89–102, 2020.

GUYONNET, D. et al. Performance-based indicators for controlling geosynthetic clay liners in landfill applications. **Geotextiles and Geomembranes**, v. 27, n. 5, p. 321–331, 2009.

GWENZI, W. et al. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. **Science of The Total Environment**, v. 636, p. 299–313, 2018.

HADRATH, S. et al. Determination of absolute population densities of eroded tungsten in hollow cathode lamps and fluorescent lamps by laser-induced fluorescence. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, n. 17, p. 3285–3295, 2005.

HAN, J. et al. Life-cycle analysis of bio-based aviation fuels. **Bioresource Technology**, v. 150, p. 447–456, 2013.

HARASIM, P.; FILIPEK, T. Nickel in the environment. **Journal of Elementology**,

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), v. 20, n. 2, p. 525–534, 2015.

HARRINGTON, J. M. et al. Analysis of human serum and whole blood for mineral content by ICP-MS and ICP-OES: development of a mineralomics method. **Biological trace element research**, v. 160, n. 1, p. 132–142, 2014.

HE, C. et al. Spatial distribution characteristics of mercury in the soils and native earthworms (*Bimastos parvus*) of the leachate-contaminated zone around a traditional landfill. **Science of The Total Environment**, v. 636, p. 1565–1576, 2018.

HE, R. **China's lighting industry exports in the first quarter of 2020**. Disponível em: <<https://www.linkedin.com/pulse/chinas-lighting-industry-exports-first-quarter-2020-richard-he/>>. Acesso em: 11 jan. 2022.

HEIJUNGS, R.; HUPPES, G.; GUINÉE, J. B. Life cycle assessment and sustainability analysis of products, materials and technologies. Toward a scientific framework for sustainability life cycle analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 3, p. 422–428, 2010.

HEILMANN, J.; BOULYGA, S. F.; HEUMANN, K. G. Accurate determination of sulfur in gasoline and related fuel samples using isotope dilution ICP-MS with direct sample injection and microwave-assisted digestion. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 380, n. 2, p. 190–7, 2004.

HELLENBRANDT, M. The Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)—Present and Future. **Crystallography Reviews**, v. 10, n. 1, p. 17–22, 1 jan. 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/08893110410001664882>>.

HERNDON, E. M.; JIN, L.; BRANTLEY, S. L. Soils reveal widespread manganese enrichment from industrial inputs. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 1, p. 241–247, 2011.

HERTWICH, E. G. et al. Human toxicity potentials for life-cycle assessment and toxics release inventory risk screening. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 928–939, 2001.

HOBOHM, J. et al. Optimized elemental analysis of fluorescence lamp shredder waste. **Talanta**, v. 147, p. 615–620, 2016.

HOOHOM, J. et al. Recycling oriented comparison of mercury distribution in new and spent fluorescent lamps and their potential risk. **Chemosphere**, v. 169, p. 618–626, 2017.

HU, Y.; CHENG, H. Mercury risk from fluorescent lamps in China: Current status and future perspective. **Environment International**, v. 44, p. 141–150, 2012.

HUA, L. et al. The determination of hexavalent chromium (Cr 6+) in electronic and electrical components and products to comply with RoHS regulations. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 1360–1368, 2009.

HUANG, L. et al. Electrochemical performance and community structure in three microbial fuel cells treating landfill leachate. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 113, p. 378–387, 2018.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Electricity generation by source, World 1990-2019**. Disponível em: <[https://www.iea.org/data-and-statistics/data-browser?country=WORLD&fuel=Energy supply&indicator=TESbySource](https://www.iea.org/data-and-statistics/data-browser?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=TESbySource)>. Acesso em: 8 jun. 2022.

ISO 14040. **Environmental management - life cycle assessment - requirements and guidelines**. . Geneva: International Organization for Standardization. , 2006

IVANOVA, E. H. Atomic absorption spectrometry | Principles and Instrumentation. In: WORSFOLD, P.; TOWNSHEND, A.; POOLE, C. (Org.). . **Encycl. Anal. Sci.** 2. ed. [S.l.]: Elsevier, 2005. p. 149–156.

IYAKA, Y. A. Nickel in soils: A review of its distribution and impacts. **Scientific Research and Essays**, v. 6, n. 33, p. 6774–6777, 2011.

JALALI, M.; NADERI, E. The impact of acid rain on phosphorus leaching from a sandy loam calcareous soil of western Iran. **Environmental Earth Sciences**, v. 66, n. 1, p. 311–317, 2012.

JARVIS, K. E. Determination of rare earth elements in biological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic**

Spectrometry, v. 4, n. 7, p. 563–570, 1989.

JOBBY, R. et al. Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium [Cr(VI)]: A comprehensive review. **Chemosphere**, v. 207, p. 255–266, 1 set. 2018.

JUSTO, E. P. S. et al. Assessment of Atmospheric PM10 Pollution Levels and Chemical Composition in Urban Areas near the 2016 Olympic Game Arenas. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 5, p. 1043–1054, 2020.

KADAM, A. R.; NAIR, G. B.; DHOBLE, S. J. Insights into the extraction of mercury from fluorescent lamps : A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 4, p. 103279, 2019.

KHAN, K. F. Application, principle and operation of ICP-OES in pharmaceutical analysis. **The Pharma Innovation Journal**, v. 8, n. 11, p. 281–282, 2019.

KHAN, S. R. et al. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES): a Powerful Analytical Technique for Elemental Analysis. **Food Analytical Methods**, v. 15, n. 3, p. 666–688, 2022.

KIM, B. et al. pH and Eh effects on phosphorus fate in constructed wetland's sludge surface deposit. **Journal of Environmental Management**, v. 183, p. 175–181, 2016.

KLINGLMAIR, M.; SALA, S.; BRANDÃO, M. Assessing resource depletion in LCA: A review of methods and methodological issues. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 19, n. 3, p. 580–592, 2014.

KNEZOVIĆ, Z.; TRGO, M.; SUTLOVIĆ, D. Monitoring mercury environment pollution through bioaccumulation in meconium. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 101, p. 2–8, 2016.

KOŁODZIEJSKA, B.; STEPIEŃ, N.; KOLMAS, J. The influence of strontium on bone tissue metabolism and its application in osteoporosis treatment. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 22, n. 12, 2021.

KOMABA, H.; FUKAGAWA, M. Phosphate—a poison for humans? **Kidney International**, v. 90, n. 4, p. 753–763, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.kint.2016.03.039>>.

KORLA, K.; MITRA, C. K. Biochemical hazards associated with unsafe disposal of electrical and electronic items. **Handbook of Electronic Waste Management: International Best Practices and Case Studies**, p. 55–80, 2020.

KRÓL, A.; MIZERNA, K.; BOŻYM, M. An assessment of pH-dependent release and mobility of heavy metals from metallurgical slag. **Journal of Hazardous Materials**, v. 384, n. July 2019, 2020.

KRUSTEV, S. et al. Methods for preparation of soil samples for determination of trace elements. **International Journal of Geological and Environmental Engineering**, v. 11, n. 7, p. 667–670, 2017.

LAFFITE, A. et al. Impact of anthropogenic activities on the occurrence and distribution of toxic metals, extending-spectra β -lactamases and carbapenem resistance in sub-Saharan African urban rivers. **Science of The Total Environment**, v. 727, p. 138129, 20 jul. 2020.

LANGE, C. N. et al. Long-term leaching of As, Cd, Mo, Pb, and Zn from coal fly ash in column test. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 191, n. 10, 2019.

LANPHEAR, B. P. et al. Low-level lead exposure and mortality in US adults: a population-based cohort study. **The Lancet Public Health**, v. 3, n. 4, p. e177–e184, 2018.

LECLER, M. et al. Improving the work environment in the fluorescent lamp recycling sector by optimizing mercury elimination. v. 76, p. 250–260, 2018.

LEE, C. H. et al. Overview on industrial recycling technologies and management strategies of end-of-life fluorescent lamps in Taiwan and other developed countries. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 17, n. 2, p. 312–323, 2015.

LENNET, D.; GUTIERREZ, R. **Minamata Convention on Mercury Ratification and Implementation Manual**. . Geneva: [s.n.], 2015. Disponível em: <<http://www.nrdc.org/international/files/minamata-convention-on-mercury-manual.pdf>>.

LEOPOLDINO, C. C. L. et al. The disposal of fluorescent lamps of industries of the metropolitan region of Belo Horizonte - MG. **Journal of Cleaner Production**, v. 233, p. 1486–1493, 2019.

LEYSSSENS, L. et al. Cobalt toxicity in humans—A review of the potential sources and systemic health effects. **Toxicology**, v. 387, p. 43–56, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300483X17301555>>.

LI, Y.; JIN, L. Environmental release of mercury from broken compact fluorescent lamps. **Environmental Engineering Science**, v. 28, n. 10, p. 687–691, 2011.

LI, Z. et al. Mercury pollution, treatment and solutions in spent fluorescent lamps in Mainland China. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 12, 2018.

LIANG, P. et al. Human exposure to mercury in a compact fluorescent lamp manufacturing area: By food (rice and fish) consumption and occupational exposure. **Environmental Pollution**, v. 198, p. 126–132, 2015.

LIM, S. R. et al. Potential environmental impacts from the metals in incandescent, compact fluorescent lamp (CFL), and light-emitting diode (LED) bulbs. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 2, p. 1040–1047, 2013.

LITKE, D. W. Review of Phosphorus Control Measures in the United States and Their Effects on Water Quality. **Water-Resources Investigations Report 99-4007**, p. 1–38, 1999. Disponível em: <<http://www.msue.msu.edu/waterqual/WQWEB/ReviewPUSGS.pdf>>.

LIU, L.; KEOLEIAN, G. A. LCA of rare earth and critical metal recovery and replacement decisions for commercial lighting waste management. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 159, p. 104846, 2020.

LIU, Z. et al. Toxicity assessment of artificially added zinc, selenium, and strontium in water. **Science of the Total Environment**, v. 670, p. 433–438, 2019.

LONERAGAN, J. F. et al. Phosphorus Toxicity as a Factor in Zinc-Phosphorus Interactions in Plants. **Soil Science Society of America Journal**, v. 43, n. 5, p. 966–972, 1 set. 1979. Disponível em:

<<https://doi.org/10.2136/sssaj1979.03615995004300050031x>>.

LU, X. et al. The Application and Potential Artifacts of Zeeman Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry in Mercury Stable Isotope Analysis. **Environmental Science and Technology Letters**, v. 6, n. 3, p. 165–170, 2019.

LUCCHINI, R. G. et al. Neurotoxicity of manganese: Indications for future research and public health intervention from the Manganese 2016 conference.pdf. **NeuroToxicology**, v. 64, p. 1–4, 2018.

LUM, T. S.; LEUNG, K. S.-Y. Strategies to overcome spectral interference in ICP-MS detection. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 31, n. 5, p. 1078–1088, 2016.

MA, L. et al. Rare earth elements in the Pearl River Delta of China: Potential impacts of the REE industry on water, suspended particles and oysters. **Environmental Pollution**, v. 244, p. 190–201, 2019.

MACHACEK, E. et al. Recycling of rare earths from fluorescent lamps: Value analysis of closing-the-loop under demand and supply uncertainties. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 104, p. 76–93, 2015.

MADEJÓN, P. Barium - Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. In: ALLOWAY, B. J. (Org.). . Dordrecht: Springer Netherlands, 2013. p. 507–514. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7_19>.

MAHGOUB, M. E.-S. M. et al. Towards sustainability in urban water: a life cycle analysis of the urban water system of Alexandria City, Egypt. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, n. 10–11, p. 1100–1106, 2010.

MALAVOLTI, M. et al. Lead exposure in an Italian population: Food content, dietary intake and risk assessment. **Food Research International**, v. 137, p. 109370, 1 nov. 2020.

MALHOTRA, N. et al. An Updated Review of Toxicity Effect of the Rare Earth Elements (REEs) on Aquatic Organisms. **Animals**, v. 10, p. 1663, 2020.

MARGUÍ, E.; QUERALT, I.; HIDALGO, M. Application of X-ray fluorescence

spectrometry to determination and quantitation of metals in vegetal material. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 3, p. 362–372, 1 mar. 2009.

MARKET RESEARCH FUTURE. **Global fluorescent lighting market research report - forecast till 2025**. Disponível em:

<<https://www.marketresearchfuture.com/reports/fluorescent-lighting-market-8501>>. Acesso em: 21 jan. 2021.

MARTÍNEZ, L. D. et al. Elemental composition analysis of food by FAES and ICP-OES. **Handbook of Mineral Elements in Food**, p. 219–238, 2015.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111–117, 2005.

MAXIMIZE MARKET RESEARCH. **Global Lighting Fixture Market: Industry Analysis and Forecast (2020-2027) – by Source, Product, Distribution Channel, Application and Region**. Disponível em:

<<https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-lighting-fixture-market/42430/>>. Acesso em: 21 mar. 2022.

MEINIKMANN, K.; LEWANDOWSKI, J.; HUPFER, M. Phosphorus in groundwater discharge - A potential source for lake eutrophication. **Journal of Hydrology**, v. 524, p. 214–226, 2015. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.02.031>>.

MEKONNEN, M. M.; HOEKSTRA, A. Y. Global Anthropogenic Phosphorus Loads to Freshwater and Associated Grey Water Footprints and Water Pollution Levels: A High-Resolution Global Study. **Water Resources Research**, v. 54, n. 1, p. 345–358, 2018.

MENDES, N. C.; BUENO, C.; OMETTO, A. R. Life Cycle Impact Assessment: A review of the main methods. **Produção**, v. 26, n. 1, p. 160–175, 2016.

MENOUI, K. A. I. **An overview on life cycle impact assessment (LCIA) methodologies: a state of the art**. 2011. 84 f. Universitat de Lleida - Escola Politècnica Superior, 2011. Disponível em:

<<https://repositori.udl.cat/bitstream/handle/10459.1/45831/AlI.pdf?sequence=2&isAllowed=y>>.

MINAMATA CONVENTION ON MERCURY. **Minamata Initial Assessment Report Sri Lanka**. . [S.l: s.n.], 2019. Disponível em:

<https://www.mercuryconvention.org/sites/default/files/documents/minamata_initial_assessment/Sri-Lanka-MIA-2019.pdf>.

MINAMATA CONVENTION ON MERCURY. **Proposition de la région Afrique visant à amender l'Annexe A, première partie, de la Convention de Minamata sur le mercure**. . [S.l: s.n.], 2021. Disponível em:

<https://www.mercuryconvention.org/sites/default/files/documents/submission_from_government/AmendmentProposal_Africa_French.pdf>.

MITSUMATA, H.; AOKI, I. Quantitative determination of barium, magnesium, aluminium and europium in blue phosphors for fluorescent lamp using ICP-AES after alkali fusion. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 112, n. 1311, p. 608–611, 2004.

MOHAJAN, H. K. Acid rain is a local environment pollution but global concern. **Open Science Journal of Analytical Chemistry**, v. 3, n. 5, p. 47–55, 2018.

MONEA, M. C. et al. Comparing the leaching behavior of phosphorus, aluminum and iron from post-precipitated tertiary sludge and anaerobically digested sewage sludge aiming at phosphorus recovery. **Journal of Cleaner Production**, v. 247, p. 119129, 20 fev. 2020.

MOSSOR-PIETRASZEWSKA, T. Effect of aluminium on plant growth and metabolism. **Acta Biochimica Polonica**, v. 48, n. 3, p. 673–686, 2001.

MOUSAVI, H. Z.; ASGHARI, A.; SHIRKHANLOO, H. Determination of Hg in water and wastewater samples by CV-AAS following on-line preconcentration with silver trap. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 65, n. 9, p. 935–939, 2010.

MUKHERJEE, S. et al. Contemporary environmental issues of landfill leachate: Assessment and remedies. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 5, p. 472–590, 2015.

MUKHERJEE, Sumit; MISHRA, M. Application of strontium-based nanoparticles in medicine and environmental sciences. **Nanotechnology for Environmental Engineering**, v. 6, n. 2, p. 1–15, 2021.

MURALIKRISHNA, I. V; MANICKAM, V. Life Cycle Assessment. In: MURALIKRISHNA, I. V; MANICKAM, V. B. T.-E. M. (Org.). . **Environ. Manag.** [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2017. p. 57–75.

MURTHY, K. V. R. et al. Role of fluorescent lamp phosphors in accidental radiation monitoring. **Radiation Measurements**, v. 36, p. 483–485, 2003.

MUZENDA, E. et al. Parametric effects on leaching behavior of nickel-copper matte in ammonia. **Particulate Science and Technology**, v. 31, n. 4, p. 319–325, 2013.

NAVAS-ACIEN, A. et al. Lead exposure and cardiovascular disease - A systematic review. **Environmental Health Perspectives**, v. 115, n. 3, p. 472–482, 2007.

NEDOBUKH, T. A.; SEMENISHCHEV, V. S. Strontium: Source, Occurrence, Properties, and Detection BT - Strontium Contamination in the Environment. In: PATHAK, P.; GUPTA, D. K. (Org.). . Cham: Springer International Publishing, 2020. p. 1–23.

NGATIA, L. et al. Nitrogen and Phosphorus Eutrophication in Marine Ecosystems. In: FOUZIA; BACHARI, O. (Org.). . **Monit. Mar. Pollut.** London: IntechOpen, 2019. p. 77–94. Disponível em: <<https://doi.org/10.5772/intechopen.81869>>.

NI, W. et al. Hair mercury concentrations and associated factors in an electronic waste recycling area, Guiyu, China. **Environmental Research**, v. 128, p. 84–91, 2014.

NOON, M. S.; LEE, S. J.; COOPER, J. S. A life cycle assessment of end-of-life computer monitor management in the Seattle metropolitan region. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 57, p. 22–29, 2011.

OMS. **Guidelines for drinking-water quality**. Forth Edit ed. [S.l: s.n.], 2017. Disponível em: <<https://apps.who.int/iris/handle/10665/254637>>.

OSKARSSON, A. Barium. **Handbook on the Toxicology of Metals: Fifth Edition**, v. 2, p. 91–100, 1 jan. 2022.

OVIEDO, F. et al. Fast and interpretable classification of small X-ray diffraction datasets using data augmentation and deep neural networks. **npj Computational**

Materials, v. 5, n. 1, p. 1–9, 2019. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1038/s41524-019-0196-x>>.

OZGUR, C. et al. Combined oxidative leaching and electrowinning process for mercury recovery from spent fluorescent lamps. **Waste Management**, v. 57, p. 215–219, 2016.

PAGANO, G. et al. Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements—Knowledge gaps and research prospects. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 115, p. 40–48, 2015.

PANDEY, A. et al. Structural characterization of polycrystalline thin films by X-ray diffraction techniques. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, n. 2, p. 1341–1368, 2021. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1007/s10854-020-04998-w>>.

PANICHEV, N. A.; PANICHEVA, S. E. Determination of total mercury in fish and sea products by direct thermal decomposition atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v. 166, p. 432–441, 2015.

PARIKH, Y. et al. Sample Preparation Method for Mercury Analysis in Reagent Chemicals by ICP - OES. **Spectroscopy Supplements**, v. 30, n. 11, p. 8–17, 2015.

PASHKOVA, G. V. X-ray fluorescence determination of element contents in milk and dairy products. **Food Analytical Methods**, v. 2, n. 4, p. 303–310, set. 2009.

PAVÓN, S. et al. Rare earths separation from fluorescent lamp wastes using ionic liquids as extractant agents. v. 82, p. 241–248, 2018.

PEDROTI, L. G. et al. Evaluation of concretes incorporated with fluorescent lamp glass waste. **Materials Science Forum**, v. 775–776, p. 566–570, 2014.

PENG, L.; WANG, Y.; CHANG, C.-T. Recycling research on spent fluorescent lamps on the basis of extended producer responsibility in China. **Journal of the Air & Waste Management Association (1995)**, v. 64, p. 1299–1308, 2014.

PEREGRINO, G. et al. Hair mineralogram analysis for health assessment: Statistical bias from gender and aesthetic treatments. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, v. 8, n. 33, p. 71–88, 2021.

PERIFERAKIS, A. et al. Availability, Toxicology and Medical Significance of Antimony. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 19, n. 8, 2022.

PETERS, T. E.; HUNT, R. B.; SIGAI, A. G. **Manganese activated zinc silicate phosphor**. . United States: U.S. Patent. , 1990

PIRRONE, N. et al. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 13, p. 5951–5964, 2010.

PONTES, F. V. M. et al. A new on-line version of the gold amalgamation trap for interference-free determination of Hg 0 in crude oil and related products by Zeeman CV-AAS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 27, n. 10, p. 1794–1798, 2012.

POONIA, T.; SINGH, · N; GARG, · M C. Contamination of Arsenic, Chromium and Fluoride in the Indian groundwater: a review, meta-analysis and cancer risk assessment. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 18, n. 3, p. 2891–2902, 2021.

PRAMANIK, S. et al. Recovery of Rare Earth Oxide from Phosphor Powder of Spent Fluorescent Lamp. 2016, Cape Town: [s.n.], 2016. p. 415–422. Disponível em: <<http://eprints.nmlindia.org/7712/>>.

PRASETYO, E.; BAHFIE, F.; HANDOKO, A. S. Alkaline Leaching of Nickel from Electric Arc Furnace Dust Using Ammonia-Ammonium Glutamate as Lixiviant BT - Ni-Co 2021: The 5th International Symposium on Nickel and Cobalt. 2021, Cham: Springer International Publishing, 2021. p. 167–177.

PRINCIPI, P.; FIORETTI, R. A comparative life cycle assessment of luminaires for general lighting for the office - Compact fluorescent (CFL) vs Light Emitting Diode (LED) - A case study. **Journal of Cleaner Production**, v. 83, p. 96–107, 2014.

PYRZYNSKA, K. Removal of cadmium from wastewaters with low-cost adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102795, 1 fev. 2019.

QU, X.; WANG, H. Power converters and control of LEDs. In: BLAABJERG, F. (Org.). . **Control Power Electron. Convert. Syst.** London: Academic Press, 2021. p. 645–685.

QUINA, M. J.; BORDADO, J. C. M.; QUINTA-FERREIRA, R. M. The influence of pH on the leaching behaviour of inorganic components from municipal solid waste APC residues. **Waste Management**, v. 29, n. 9, p. 2483–2493, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2009.05.012>>.

RABAH, M. A. Recovery of aluminium, nickel-copper alloys and salts from spent fluorescent lamps. **Waste Management**, v. 24, n. 2, p. 119–126, 2004.

RAHIMZADEH, M. et al. Cadmium toxicity and treatment: An update. **Caspian J Intern Med**, v. 8, n. 3, p. 135–145, 2017.

RAZZAQUE, M. S. Phosphate toxicity: new insights into an old problem. **Clinical Science**, v. 120, n. 3, p. 91–97, 14 out. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1042/CS20100377>>.

RECICLUS. **Relatorio de atividades 2019**. Disponível em: <https://reciclus.org.br/wp-content/uploads/2021/01/Reciclus-Relatorio_Atividades_2019.pdf>. Acesso em: 7 nov. 2021a.

RECICLUS. **Relatório de Atividades 2020**. Disponível em: <https://reciclus.org.br/wp-content/uploads/2021/12/RA_RECICLUS_NOV-21.pdf>. Acesso em: 6 maio 2022b.

REQUIA, W. J. et al. Carbon dioxide emissions of plug-in hybrid electric vehicles: A life-cycle analysis in eight Canadian cities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 78, p. 1390–1396, 1 out. 2017.

REY-RAAP, N.; GALLARDO, A. Removal of mercury bonded in residual glass from spent fluorescent lamps. **Journal of Environmental Management**, v. 115, p. 175–178, 2013.

RHEE, S. W.; CHOI, H. H.; PARK, H. S. Characteristics of mercury emission from linear type of spent fluorescent lamp. **Waste Management**, v. 34, n. 6, p. 1066–1071, 2014.

RIBEIRO, A. S. et al. Analysis of powdered coffee and milk by ICP OES after sample treatment with tetramethylammonium hydroxide. **Microchimica Acta**, v. 141, n. 3–4, p. 149–155, 2003.

ROBERTS, J. **Wisconsin strontium levels among highest in U.S. drinking water supplies**. Disponível em: <<https://wisconsinwatch.org/2016/03/wisconsin-strontium-levels-among-highest-in-u-s-drinking-water-supplies/>>. Acesso em: 7 jun. 2022.

ROJANO, W. J. S. et al. Determination of rare earth elements in environmental samples with high concentrations of barium by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 149, p. 104026, 1 set. 2019.

RONDANELLI, M. et al. Essentiality of Manganese for Bone Health: An Overview and Update. **Natural Product Communications**, v. 16, n. 5, p. 1–8, 2021.

ROSIN-PAUMIER, S.; TOUZE-FOLTZ, N.; PANTET, A. Impact of a synthetic leachate on permittivity of GCLs measured by filter press and oedopermeameter tests. **Geotextiles and Geomembranes**, v. 29, n. 3, p. 211–221, 2011.

RUDOLF OLIMPIO MÜLLER. **Spectrochemical Analysis by X-Ray Fluorescence**. 1972^o ed. Basel: Springer, 2013.

SAJID, Z.; KHAN, F.; ZHANG, Y. Process simulation and life cycle analysis of biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 85, p. 945–952, 2016.

SAMPAIO, M. F. **Fundamentos e roteiro da caracterização de materiais por DRX/MEV-EDS e aplicação destas técnicas em um estudo de caso: finos de uma liga FeCrAC e os produtos do seu processamento químico**. 2015. 1–112 f. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2015.

SANGWAN, K. S. et al. Life cycle assessment of incandescent, fluorescent, compact fluorescent and light emitting diode lamps in an Indian scenario. **Procedia CIRP**, v. 15, p. 467–472, 2014.

SARIGIANNIS, D. A. et al. Exposure analysis of accidental release of mercury from compact fluorescent lamps (CFLs). **Science of The Total Environment**, v. 435–436, p. 306–315, 2012.

SAYILGAN, E. et al. Acidic leaching and precipitation of zinc and manganese from spent battery powders using various reductants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 173, n. 1–3, p. 137–143, 2010.

SEDLAR, M. et al. Temperature stability of mercury compounds in solid substrates. **Open Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 404–419, 2015.

SHA, Q. et al. Anthropogenic atmospheric toxic metals emission inventory and its spatial characteristics in Guangdong province, China. **Science of The Total Environment**, v. 670, p. 1146–1158, 2019.

SHAHZAD, B. et al. Nickel; whether toxic or essential for plants and environment - a review. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 132, p. 641–651, 2018.

SHANGHAI TOPOSUN INDUSTRIES CO. **TPS-ICP5000 Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer ICP-OES**. Disponível em: <https://www.alibaba.com/product-detail/TPS-ICP5000-Inductively-Coupled-Plasma-Optical_60553291542.html>. Acesso em: 22 abr. 2022.

SHAO, D. D. et al. A human health risk assessment of mercury species in soil and food around compact fluorescent lamp factories in Zhejiang Province, PR China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 221–222, p. 28–34, 2012.

SHOLUPOV, S. et al. Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915+ for direct determination of mercury in air and complex matrix samples. **Fuel Processing Technology**, v. 85, n. 6–7, p. 473–485, 2004.

SILVA, A. L. **Caracterização Mineralógica por Difração de Raios X e Determinação de terras raras por ICP-MS de rochas da região sul da Bahia**. 2013. 1–100 f. Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.

SILVA, R. F. da et al. Determinação de mercúrio em fígado de tetrápodes marinhos por espectrometria de fluorescência atômica acoplada a geração de vapor frio (CV-AFS) e espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS): uma comparação sistemática entre. **Química Nova**, v. 44, n. 1, p. 64–69, 2021.

SILVA, L. et al. Chemosphere Spatial-temporal dynamics of Cr in fish from

Puruzinho Lake (Western Amazon) and dietary risk assessment. v. 300, n. April, 2022.

SIVARAMANAN, S. Acid Rain, Causes, Effects and Control Strategies. **Acid Rain, Causes, Effect and Control Strategies**, p. 1–13, 2015. Disponível em:

<[https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-](https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85016603211&partnerID=40&md5=944ee2d08c65db8238be3b3725538496)

85016603211&partnerID=40&md5=944ee2d08c65db8238be3b3725538496>.

SMITH, V. H.; SCHINDLER, D. W. Eutrophication science: where do we go from here? **Trends in Ecology & Evolution**, v. 24, n. 4, p. 201–207, 1 abr. 2009.

SMOL, M. The importance of sustainable phosphorus management in the circular economy (CE) model: the Polish case study. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 21, n. 2, p. 227–238, 2019. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1007/s10163-018-0794-6>>.

SNEDDON, J.; VINCENT, M. D. ICP-OES and ICP-MS for the determination of metals: Application to oysters. **Analytical Letters**, v. 41, n. 8, p. 1291–1303, 2008.

SNELLER, F. E. C. et al. **Maximum Permissible Concentrations and Negligible Concentrations for Rare Earth Elements. RIVM report**. Bilthoven: [s.n.], 2000.

Disponível em:

<<https://rivm.openrepository.com/bitstream/handle/10029/9551/601501011.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>.

SOARES, A. P. S.; MOTHÉ, C. G.; MOTHÉ, M. G. Comparative Life Cycle Assessment of Coffee Capsule Recycling Process and Its Composites Reinforced with Natural Fibers. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 30, n. 4, p. 1380–1390, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10924-021-02282-4>>.

SOUSA, S. R. **Normalização de critérios ambientais aplicados à avaliação do ciclo de vida**. 2008. 87 f. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2008.

SPARKS, D. L. Toxic Metals in the Environment: The Role of Surfaces. **Elements**, v. 1, n. 4, p. 193–197, 2005.

STANDARDS AUSTRALIA. **Double-capped fluorescent lamps - Performance**

specifications. Part 2: Minimum Energy Performance Standard (MEPs).

AS/NZS 4782.2. . Australia: [s.n.]. Disponível em:

<<https://store.standards.org.au/reader/as-4782-2-2019?preview=1>>. , 2004

STAVROPOULOS, P. et al. Life Cycle Analysis: Comparison between Different Methods and Optimization Challenges. **Procedia CIRP**, v. 41, p. 626–631, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.procir.2015.12.048>>.

STEGMAIER, P.; VISSER, V. R.; KUHLMANN, S. The incandescent light bulb phase-out: exploring patterns of framing the governance of discontinuing a socio-technical regime. **Energy, Sustainability and Society**, v. 11, n. 1, p. 1–22, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/s13705-021-00287-4>>.

SUGIYAMA, N. Attenuation of doubly charged ion interferences on arsenic and selenium by ICP-MS under low kinetic energy collision cell conditions with hydrogen cell gas. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 36, n. 2, p. 294–302, 2021.

TAGHIPOUR, H. et al. Determining heavy metals in spent compact fluorescent lamps (CFLs) and their waste management challenges: Some strategies for improving current conditions. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2014.03.010>>. Acesso em: 31 ago. 2021.

TÄHKÄMÖ, L. et al. Life cycle assessment of a fluorescent lamp luminaire used in industry - A case study. **Lighting Research and Technology**, v. 46, n. 4, p. 453–464, 2014.

TAKAGI, D. et al. Phosphorus toxicity disrupts Rubisco activation and reactive oxygen species defence systems by phytic acid accumulation in leaves. **Plant Cell and Environment**, v. 43, n. 9, p. 2033–2053, 2020.

TAMANNA, N.; TULADHAR, R. Sustainable Use of Recycled Glass Powder as Cement Replacement in Concrete. **The Open Waste Management Journal**, v. 13, n. 1, p. 1–13, 2020.

TAN, Q. et al. Rare Earth Elements Recovery from Waste Fluorescent Lamps: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 7, p. 749–776, 2015. Disponível em:

<<https://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=best20>>.

TAN, Q.; LI, J. A study of waste fluorescent lamp generation in mainland China. **Journal of Cleaner Production**, v. 81, p. 227–233, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.06.048>>.

TAN, Q.; SONG, Q.; LI, J. The environmental performance of fluorescent lamps in China, assessed with the LCA method. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 20, n. 6, p. 807–818, 2015.

TAN, W. et al. Characteristics and metal leachability of natural contaminated soil under acid rain scenarios. **Archives of Environmental Protection**, v. 45, n. 2, p. 91–98, 2019.

TARIWARI, A. The environmental impacts of eletronic wastes in bayelsa state, Nigeria. **MedCrave Online Journal of Toxicology**, v. 4, 2018.

TECHATO, K. anan; WATTS, D. J.; CHAIPRAPAT, S. Life cycle analysis of retrofitting with high energy efficiency air-conditioner and fluorescent lamp in existing buildings. **Energy Policy**, v. 37, n. 1, p. 318–325, 2009.

TEITELBAUM, F. P. **Avaliação de Ciclo de Vida de Produtos Pós-Consumo: caso das lâmpadas fluorescentes, uma análise comparativa: avaliação dos impactos ambientais associados a diferentes cenários de disposição final**. 2015. 33 f. Universidade Federal do Rio grande do Sul, 2015.

TEKLAY, A. Physiological Effect of Chromium Exposure: A Review. **International Journal of Food Science, Nutrition and Dietetics**, v. 7, n. 001, p. 1–11, 2016.

TENG, C. et al. Characterization and treatment of landfill leachate: A review. **Water Research**, v. 203, n. March, p. 117525, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117525>>.

THE WORLD BANK. **Average precipitation in depth (mm per year)**. Disponível em:

<https://data.worldbank.org/indicator/AG.LND.PRCP.MM?end=2019&most_recent_value_desc=true&start=2009&view=map&year=2019>. Acesso em: 30 jan.

2023.

THOMAS, R. **Practical Guide to ICP-MS**. New York: Marcel Dekker Inc., 2004.

TUENGE, J. R. et al. Life-Cycle Assessment of Energy and Environmental Impacts of LED Lighting Products, Part 3: LED Environmental Testing. 2013. Disponível em: <<http://www.osti.gov/scitech/biblio/1074312>>.

TUNSU, C.; EKBERG, C.; RETEGAN, T. Characterization and leaching of real fluorescent lamp waste for the recovery of rare earth metals and mercury. **Hydrometallurgy**, v. 144–145, p. 91–98, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X14000310>>.

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. **Life-cycle assessment of energy and environmental impacts of led lighting products. PART I: Review of the life-cycle energy consumption of incandescent, compact fluorescent, and led lamps**. Disponível em: <https://www1.eere.energy.gov/buildings/publications/pdfs/ssl/2012_LED_Lifecycle_Report.pdf>. Acesso em: 9 jun. 2022.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Climate Change and the Life Cycle of Stuff**. Disponível em: <https://19january2017snapshot.epa.gov/climatechange/climate-change-and-life-cycle-stuff_.html>. Acesso em: 9 jun. 2022.

VACCARI, D. A. Phosphorus: A looming. **Scientific American**, v. 300, n. 6, p. 54–59, 2009.

VANDERSCHÉE, C. R. et al. Accumulation of persistent tungsten in bone as in situ generated polytungstate. **Communications Chemistry**, v. 1, n. 1, p. 6–11, 2018.

VIANA, L. N. et al. Fluorescent lamps: A review on environmental concerns and current recycling perspectives highlighting Hg and rare earth elements. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 6, p. 108915, 2022.

VIANA, L. N.; SAINT'PIERRE, T. D. Direct determination of Cr and Ni in oil samples by isotope dilution and external standard calibration using inductively

coupled plasma mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 151, p. 104219, 2019.

VIEGAS, C. A. Microbial bioassays in environmental toxicity testing. **Advances in Applied Microbiology**, v. 115, p. 115–158, 1 jan. 2021.

VIERERBL, L. et al. Mercury mass measurement in fluorescent lamps via neutron activation analysis. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 116, p. 56–59, 2015.

Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X15001292>>.

WANG, L. et al. Remediation of mercury contaminated soil, water, and air: A review of emerging materials and innovative technologies. **Environment International**, v. 134, n. July 2019, p. 105281, 2020. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105281>>.

WU, S. et al. Simultaneous recovery of rare earth elements and phosphorus from phosphate rock by phosphoric acid leaching and selective precipitation: Towards green process. **Journal of Rare Earths**, v. 37, n. 6, p. 652–658, 1 jun. 2019.

XIANG, J. et al. Southern China's manganese resource assessment: An overview of resource status, mineral system, and prediction model. **Ore Geology Reviews**, v. 116, p. 103261, 2020.

XU, Y. et al. Using Microbial Aggregates to Entrap Aqueous Phosphorus. **Trends in Biotechnology**, v. 38, n. 11, p. 1292–1303, 2020.

YANG, F. 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**, v. 254–255, p. 79–88, 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389413002021>>.

YANG, L. et al. Toxicity of mercury: Molecular evidence. **Chemosphere**, v. 245, p. 125586, 1 abr. 2020.

YIN, X. et al. The potential environmental risks associated with the development of rare earth element production in Canada. **Environmental Reviews**, v. 29, n. 3, p. 354–377, 2021.

YURRAMENDI, L. et al. Enhancing rare-earth recovery from lamp phosphor waste. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.04.030>>. Acesso em: 31 jan. 2022.

ZABAWI, A. G. M.; ESA, S. M.; LEONG, C. P. Effects of simulated acid rain on germination and growth of rice plant. **Journal of tropical agriculture and food science**, v. 36, n. 2, p. 000–000, 2008.

ZAPPE, A. L. et al. Diagnóstico Da Logística Reversa De Lâmpadas Por Meio Da Avaliação De Ciclo De Vida. **Revista CIATEC-UPF**, v. 7, n. 1, p. 13, 2015.

ZAYED, A. M.; TERRY, N. Chromium in the environment: Factors affecting biological remediation. **Plant and Soil**, v. 249, p. 139–156, 2003.

ZENG, X. et al. E-waste lead exposure and children's health in China. **Science of The Total Environment**, v. 734, p. 139286, 10 set. 2020.

ZHANG, H.; REYNOLDS, M. Cadmium exposure in living organisms: A short review. **Science of The Total Environment**, v. 678, p. 761–767, 2019.

ZHANG, M. J. et al. Mercury and other Heavy Metal Pollution in Soil-Vegetation System around Compact Fluorescent Lamp Production Town in China. **Applied Mechanics and Materials**, v. 651–653, p. 1446–1449, 2014. Disponível em: <<https://www.scientific.net/AMM.651-653.1446>>.

ZHANG, Q. Q. et al. Investigation on characteristics of leachate and concentrated leachate in three landfill leachate treatment plants. **Waste Management**, v. 33, n. 11, p. 2277–2286, 2013.

ZIMMERMANN, F. et al. Occupational exposure in the fluorescent lamp recycling sector in France. **Waste Management**, v. 34, n. 7, p. 1257–1263, 2014.

8

Anexos

A

Materiais complementares

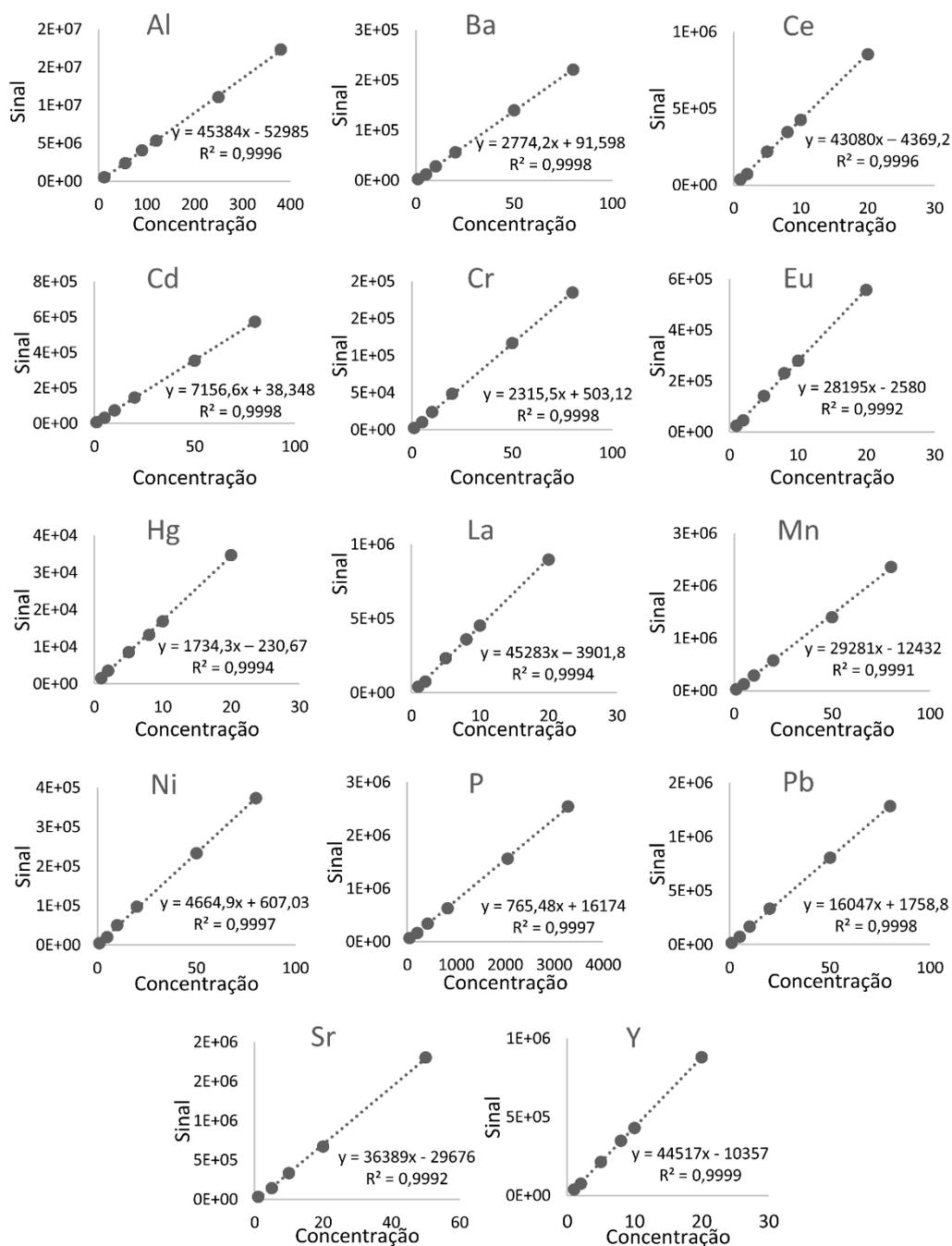


Figura 17. Curvas analíticas empregadas na análise por ICP-MS, concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$ e sinal em contagens por segundo.

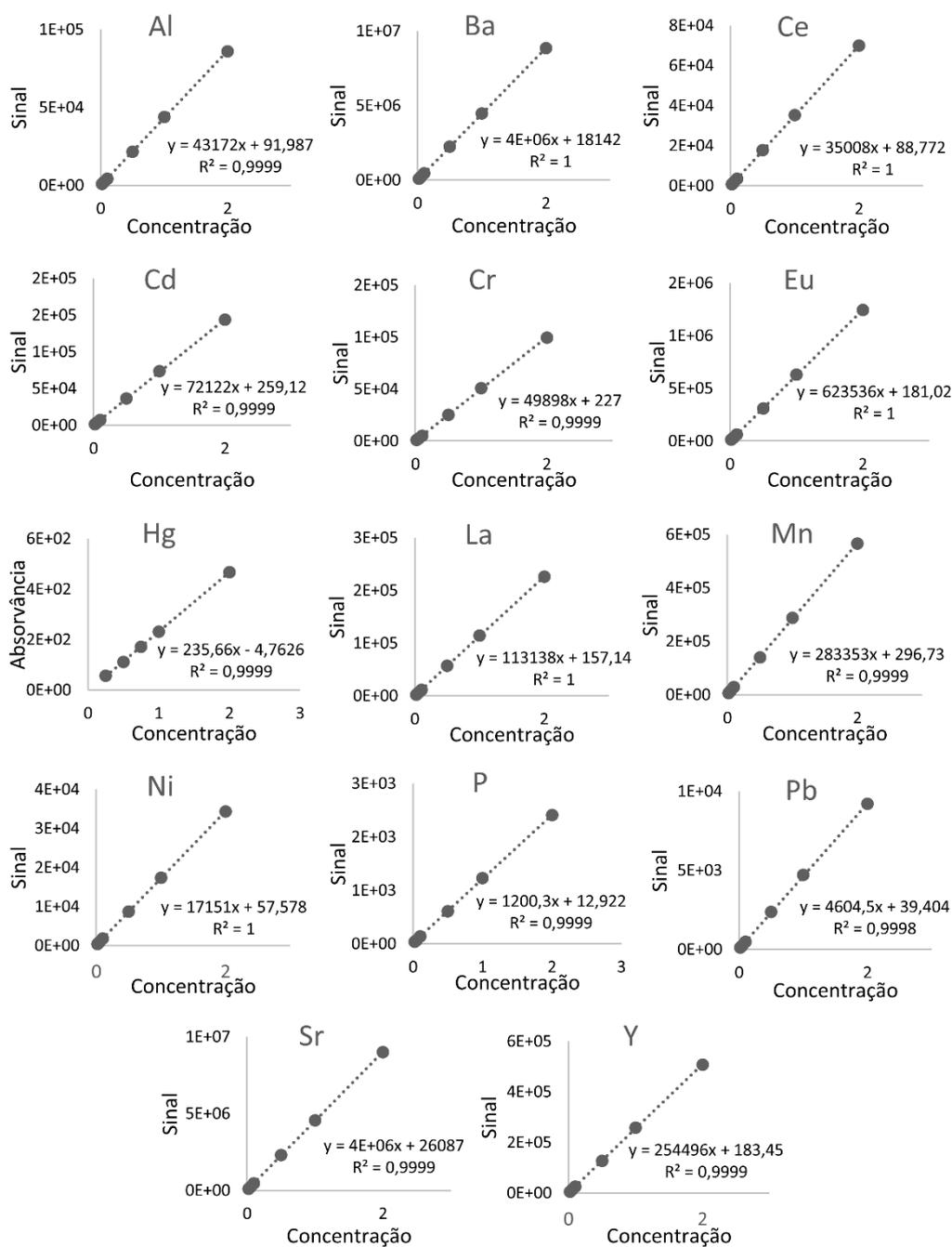


Figura 18. Curvas analíticas empregadas na análise por ICP OES, concentração em mg L⁻¹ e sinal em contagens por segundo, e CV AAS (Hg), concentração em μg L⁻¹.

Tabela 19. Dados das categorias de impactos obtidos pela análise de ciclo de vida para as diferentes taxas de reciclagem, e usados na construção dos gráficos.

Categoria de impacto	Unidade	5 %	20 %	80 %	100 %
Aquecimento global	kg CO ₂ eq	2,99E-01	8,19E-02	2,76E-02	2,40E-02
Depleção de ozônio estratosférico	kg CFC11eq	1,78E-07	5,58E-08	2,53E-08	2,33E-08
Eutrofização de água doce	kg P eq	6,28E-03	1,32E-03	8,48E-05	2,26E-06
Eutrofização marinha	kg N eq	2,78E-06	1,20E-06	8,09E-07	7,83E-07
Ecotoxicidade terrestre	kg 1,4-DCB eq	1,03E+01	2,67E+00	7,72E-01	6,46E-01
Ecotoxicidade de água doce	kg 1,4-DCB eq	4,57E-02	9,98E-03	1,05E-03	4,57E-04
Ecotoxicidade marinha	kg 1,4-DCB eq	4,45E-02	1,00E-02	1,41E-03	8,32E-04
Toxicidade humana carcinogênica	kg 1,4-DCB eq	8,61E-03	2,20E-03	6,02E-04	4,95E-04
Toxicidade humana não-carcinogênica	kg 1,4-DCB eq	1,50E+00	3,33E-01	4,06E-02	2,11E-02
Esgotamento de recursos minerais	kg Cu eq	9,79E-04	2,60E-04	8,08E-05	6,88E-05
Esgotamento de recursos fósseis	kg oil eq	1,31E-01	3,34E-02	9,10E-03	7,48E-03

B

Artigos publicados

Journal of Environmental Chemical Engineering 10 (2022) 108915



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Chemical Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jece

Fluorescent lamps: A review on environmental concerns and current recycling perspectives highlighting Hg and rare earth elements

Laís Nascimento Viana ^{a,*}, Ana Paula Senra Soares ^b, Daniel Lima Guimarães ^a,
Wendy Johana Sandoval Rojano ^a, Tatiana Dillenburg Saint'Pierre ^a

^a Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Department of Chemistry, Rio de Janeiro, Brazil

^b Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Department of Organic Processes, School of Chemistry, Rio de Janeiro, Brazil

ARTICLE INFO

Editor: Fumitake Takahashi

Keywords:

Fluorescent lamp
LCA
Metal contamination
Lamp recycling
Metal recovery

ABSTRACT

The presence of Hg and the high consumption of fluorescent lamps (FL) have increased environmental concerns. However, other toxic and potentially toxic elements, like rare earth elements (REE), are neglected in FL. The problems FL cause are currently less in focus since they are being replaced with light emitter diodes (LED). However, replacement is lagging mainly in developing countries, which are usually more affected by electronic wastes. Therefore, it can take many years for FL to be completely phased-out and no longer be a matter of environmental concern. It is essential to keep the FL issue under our attention, considering current consumption and disposal scenarios and the lamps' composition, as demonstrated through life cycle assessment (LCA) works. This revision summarizes the information available in the literature, focusing on 2010–2020, on the current scenario of FL regarding its replacement, LCA, contamination risks, disposal, and recycling, highlighting the areas that still require attention. The Hg in lamps can reach the order of mg per lamp. However, Cd, As, Pb, and other potentially toxic metals are also found in FL. In fact, REE have high concentrations in FL, representing more than 23 % of the phosphor, and these emergent contaminants are unregulated and have poorly understood environmental effects. Recycling of FL is often low or even inexistent among countries. However, authors have proposed efficient methods for recovering metals (>90 % efficiency) and using end-of-life FL in manufacturing new materials. This might be a silver lining to the critical contamination problem arising from FL.

Figura 19. Artigo publicado em 2022



Contents lists available at ScienceDirect

Microchemical Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/microc

Direct determination of Cr and Ni in oil samples by isotope dilution and external standard calibration using inductively coupled plasma mass spectrometry



Laís Nascimento Viana, Tatiana Dillenborg Saint'Pierre*

Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro (PUC-Rio), Department of Chemistry, Rio de Janeiro, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

ICP-MS
Isotope dilution
External standard calibration
Nickel
Chromium
Oil samples

ABSTRACT

In the present work, a method for the determination of Ni and Cr in crude oil samples and derivatives (petroleum asphalt cement (CAP) and malthene) through direct analysis of samples diluted in a mixture of organic solvents (xylene/butanol), by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), was developed. An exciting advantage of the proposed method was the addition of a polar solvent (butanol) to xylene, which has allowed the dilution of the samples, making possible the use of aqueous standards for the isotope dilution, without phase separation. For comparison, external standard calibration was carried out with organic standards and dilution in the same solvent. The spectrometer was set up and the instrumental parameters were optimized for the introduction of organic samples. Oxygen was introduced into the plasma to avoid carbon build-up at the interface. For interference correction from $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ over $^{52}\text{Cr}^+$, the dynamic reaction cell was employed with CH_4 as reaction gas. Accuracy evaluation was performed by analyzing the standard reference material NIST SRM 1084a (wear-metals in lubricant oil). The agreement between the obtained results and the SRM values were within the range of 95% to 106%. The RSDs were lower than 12% for the isotope dilution, and 10% for external standard calibration. The results obtained for Ni and Cr in crude oil and derivatives have shown that both calibration methods are statistically in agreement. Although isotope dilution is not commonly used for routine analysis, it has the potential to be. The time necessary for sample preparation could be reduced with the employment of an autodiluter, and the cost of enriched isotopes is a relative issue. The ID can also be employed as a primary method to verify the accuracy of external standard calibration methods.

Figura 20. Artigo publicado em 2019

B**Participação em eventos****Organização de evento**

IV Jornada de Pós-Graduação e Pesquisa em Química da PUC-Rio – A ciência não para!
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro - RJ, Brasil, 2020.

Apresentação oral

Determinação dos metais lixiviados do pó de lâmpadas fluorescentes pela ação de soluções sintéticas de chuva ácida e chorume. **V Jornada de Pós-graduação e Pesquisa em Química - Do macro ao nano a ciência nos rodeia – DQ/PUC-Rio,** Rio de Janeiro - RJ, Brasil, 2021.

Determinação direta de Ni e Cr em amostras de óleo por diluição isotópica utilizando ICP-MS. **II Jornada de Pós-Graduação e Pesquisa-DQ/PUC-Rio,** Rio de Janeiro - RJ, Brasil, 2018.

Poster

Simulation of the effects of acid rain and landfill leachate on the mobility of elements from fluorescent lamps. **20º Encontro Nacional de Química Analítica, e 8º Congresso Ibero-Americano de Química Analítica,** Bento Gonçalves - RS, Brasil, 2022.

Determination of toxic and potentially toxic metals in the phosphor material of fluorescent lamps by ICP-MS, ICP OES and CV AAS. **45ª Reunião Anual da SBQ,** Maceió – AL, Brasil, 2022.

Determination of REE in leachates simulating the effect of acid rain in fluorescent lamp powder by ICP-MS. **15th Rio Symposium on Atomic Spectrometry,** Mendoza, Argentina, 2019.

Determination of rare earths elements in petroleum and derivatives by ICP-MS. **15th Rio Symposium on Atomic Spectrometry,** Mendoza, Argentina, 2019.

Direct determination of REE in oil and derivatives by ICP-MS. 15th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, Mendoza, Argentina, 2019.

Determination of REE in leachates simulating the effect of acid rain in fluorescent lamp powder by ICP-MS. III Jornada de Pós-Graduação e Pesquisa-DQ/PUC-Rio, Rio de Janeiro - RJ, Brasil, 2019.

Determination of Ni and Cr in oil samples by isotope dilution applied to aqueous and organic matrices using ICP-MS. XVII Encontro Regional da SBQ-Rio, Rio de Janeiro - RJ, Brasil, 2019.

Direct determination of Ni and Cr in oil samples by isotope dilution using ICP-MS. 19^o Encontro Nacional de Química Analítica, e 7^o Congresso Ibero-Americano de Química Analítica, Caldas Novas, GO, Brasil, 2018.

Determination of Ni and Cr in oil samples by isotope dilution applied to aqueous and organic solutions using ICP-MS. 7th BrMASS Conference on Mass Spectrometry and 4th BrProt Meeting, Rio de Janeiro - RJ, Brasil, 2018.