



## **Análise pelas técnicas de espectrometria de ICP-MS e espectrometria de ICP-OES para elementos contidos em pó residual de lâmpadas fluorescentes**

### **Analysis by ICP-MS spectrometry and ICP-OES spectrometry techniques for elements contained in residual powder of fluorescent lamps**

DOI: 10.56238/isevmjv2n5-001

Recebimento dos originais: 04/07/2023

Aceitação para publicação: 25/08/2023

**Ariston da Silva Melo Júnior**

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/0010807076892082>

**Kleber Aristides Ribeiro**

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/8299301338155638>

FMU

**Abrão Chiaranda Merij**

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/2449030752617156>

FATEC-SP

**Leonardo Gerardini**

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/1349234597661457>

USP

**Eriston da Silva Melo**

UNICAMP

#### **RESUMO**

O processo de iluminação das áreas públicas e privadas foi um ponto importante para o bem estar da humanidade e garantia de segurança pública e residencial. Os avanços de dispositivos luminosos alcançados por ilustres cientistas como Thomas Edson, Nicola Tesla, entre outros, foram fundamentais para o avanço do progresso da humanidade. Contudo, deve-se levar em consideração o efeito danoso ao meio ambiente gerado pelo resíduo desses novos dispositivos luminosos. A engenharia ambiental, sobretudo, tem um papel importante por analisar e avaliar o grau desses resíduos e garantir um processo industrial sustentável, sobretudo nesse século XXI em que cada vez mais é necessário mensurar os possíveis impactos ambientais. As lâmpadas fluorescentes são um dos dispositivos luminosos que devem ser estudados constantemente. A presente pesquisa teve como foco avaliar através do subsídio de técnicas de espectrometria de ICP os compostos químicos presentes em resíduos de lâmpadas fluorescentes, de modo a ter uma visão dos elementos contidos e seu impacto no processo de lixiviação. Tal pesquisa realizada com apoio do centro químico da UNICAMP foi vital para a implementação desse estudo como ponto de partida inicial para discussões futuras em outros projetos futuros. Os valores obtidos dos elementos químicos foram tabelados e mostraram o reflexo desses resíduos presentes.

**Palavras-chaves:** Efeito luminoso, Terras raras, Química ambiental, Mercúrio.



## 1 INTRODUÇÃO

A civilização passou por um turbilhão de avanços científicos que culminaram no atual estágio evolutivo em que se encontra. Certamente, a iluminação artificial foi um desses avanços que propiciou uma melhor qualidade de vida a humanidade. Entre os responsáveis pela implantação da iluminação artificial não se poderia deixar de salientar os avanços desenvolvidos no ano de 1879, pelo inventor e cientista norte americano Thomas Alva Edison. Sua lâmpada elétrica foi sem dúvida durante muito tempo, a tecnologia mais utilizada no mundo, mas com os avanços tecnológicos veio, paulatinamente, perdendo espaço para alternativas de iluminação mais eficientes, que não desperdiçam energia em forma de calor.

Durante o século XX houve sem dúvida um despertar da humanidade para o problema da conciliação do desenvolvimento e das vantagens da vida moderna com a conservação do meio ambiente.

O equilíbrio entre desenvolvimento tecnológico e a sustentabilidade, sobretudo no ponto da iluminação artificial trouxeram efeitos adversos importantes, como o aumento da poluição e uma série de desequilíbrios climáticos.

O avanço da engenharia, sobretudo as novas tendências acadêmicas variantes de engenharias como a engenharia química e a engenharia ambiental vieram como importantes atores no estudo dos reflexos danosos dos resíduos provenientes da iluminação artificial. Tais estudos provenientes dos impactos gerados chamaram a atenção para a urgência de se rever a relação do homem com o meio ambiente e conseqüentemente para a criação de uma nova lógica produtiva que leve em conta a sustentabilidade da vida no planeta terra. Para se atingir o objetivo do desenvolvimento sustentável se faz necessário à adoção de uma série de ações que devem ser realizadas de forma integrada, dentre elas, várias relacionadas à questão energética. Considerando que o setor energético é responsável por importantes impactos negativos no meio ambiente, políticas que objetivam conter e mitigar esses danos são cada vez mais comuns, seja através da busca pela eficiência energética, fruto do desenvolvimento tecnológico, ou pela conscientização populacional e o conseqüente consumo elétrico mais racional e eficiente.

Em 2008, com a estimativa de que a demanda de energia primária poderia aumentar em 55% de 2005 a 2030, trazendo sérios riscos à segurança energética e à sustentabilidade ambiental, a *International Energy Agency* (IEA), desenvolveu um documento recomendando 25 políticas energéticas que, caso implementado, poderia reduzir a emissão de gás carbônico (CO<sub>2</sub>) no planeta em 20 % por ano até 2030, o equivalente a 8,2 Gigatoneladas de CO<sub>2</sub> por ano (IEA, 2011).



Tais recomendações levantadas pela IEA abrangem os setores de equipamentos consumidores de energia, iluminação, transporte e indústria. Dentre as recomendações relacionadas à iluminação, está a política de banimento de lâmpadas incandescentes pelos governos, assim que for econômica e comercialmente viável. Para alcançar essa meta foi recomendável que o estabelecimento de metas e de um cronograma de implementação, e também que as ações governamentais deveriam ser coordenadas internacionalmente em conjunto com o setor industrial, garantindo assim a oferta de lâmpadas eficientes e de boa qualidade. Após a publicação de tais recomendações, alguns países, como Estados Unidos, Argentina, Austrália, e os países integrantes da União Europeia, estabeleceram cronogramas para a retirada das lâmpadas incandescentes de seus mercados (BASTOS, 2011). Seguindo essa política de sustentabilidade, em 31 de dezembro de 2010, o governo brasileiro publicou uma portaria interministerial, estabelecendo um cronograma para a implementação de índices mínimos de desempenho energético para lâmpadas incandescentes produzidas e/ou comercializadas no país, com o foco de banir esses produtos de forma gradativa do mercado brasileiro (MME, 2010).

## **2 OBJETIVO**

O intuito dessa pesquisa foi abordar pelas tecnologias de espectrometria de ICP a composição de elementos químicos presentes em resíduos de lâmpadas fluorescentes. A utilização da espectrometria de ICP permite uma comprovação química de alta eficiência dos compostos presentes de modo a estimar a sua presença no resíduo dos dispositivos de iluminação artificial. Dessa forma possibilitando até simular em laboratório o efeito de chuva ácida no processo de lixiviação do mercúrio presente nas lâmpadas, a fim de estimar o prejuízo ambiental do descarte inadequado desse material na natureza.

## **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

O tema de lâmpadas fluorescentes é um importante foco de estudo e seu material de estudos acadêmico e científico vasto até o momento. Assim, deve-se nesse ponto levantar uma parcela desse importante tema para reflexão e compartilhamento científico.

### **3.1 LÂMPADAS FLUORESCENTES**

Apesar dos primeiros testes de lâmpadas incandescentes (pioneiras) desenvolvidas por Thomas Edson, os avanços da iluminação artificial sem dúvida foram realizados com a adoção das

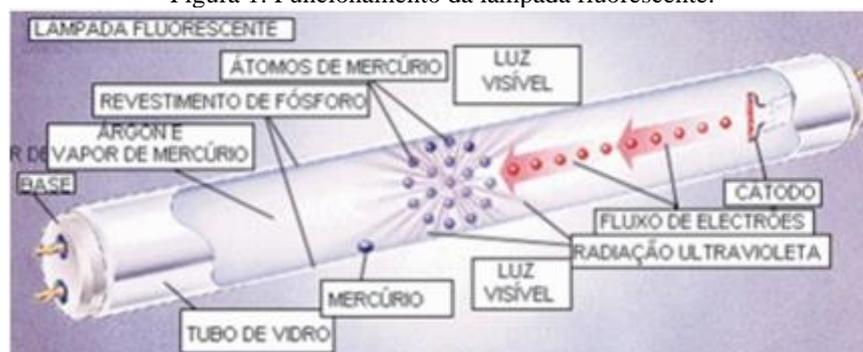
lâmpadas fluorescentes criadas por Nicholas Tesla e comercializadas de modo tímido a partir de 1938 (NAIME e GARCIA, 2004).

Segundo Júnior e Windmöller (2008) as lâmpadas fluorescentes vem ganhando aderência cada vez maior dos consumidores frente à lâmpada incandescente pelo seu caráter mais eficiente energético. Apesar do custo mais elevado, sua vida útil pode ser até 15 vezes mais longínquo, além da redução no consumo de energia elétrica em até 80%.

### 3.1.1 Componentes, tipos e funcionamento

Segundo Júnior e Windmöller (2008) o processo de iluminação artificial pela técnica de lâmpadas fluorescentes compreende o princípio de emissão de luz a partir de um tubo de vidro transparente, com dois eletrodos, um em cada extremidade, uma mistura de gases à baixa pressão (um gás nobre inerte, normalmente argônio, somado a vapor de mercúrio) e um material luminescente que reveste internamente o tubo, geralmente pó de fósforo. Quando o interruptor é ligado, os eletrodos emitem elétrons, que colidem com os átomos de mercúrio (Hg), presentes no interior da lâmpada, causando assim a emissão de energia em forma de radiação ultravioleta (UV). Conforme relatam Júnior e Windmöller (2008) a emissão de luz se dá, pois a camada fluorescente, que reveste a superfície interna do tubo, convertendo essa radiação em luz visível. Na figura 1 pode-se observar o dispositivo luminescente em detalhes.

Figura 1: Funcionamento da lâmpada fluorescente.



Fonte: Profelectro

Bastos (2011) afirma que as lâmpadas fluorescentes podem ser classificadas de acordo com seu formato em: tubulares, circulares ou compactas. Por serem muito maiores, as lâmpadas fluorescentes de formato tubular não podem ser facilmente usadas em substituição às tradicionais lâmpadas incandescentes. Tal constatação por conta dessa deficiência possibilitou o surgimento das primeiras lâmpadas fluorescentes compactas. Bastos (2011) comenta que as lâmpadas fluorescentes compactas têm o benefício de possuírem o mesmo tipo de bocal, com dimensão

semelhante, e um fluxo luminoso com potência menor, o que gera uma economia de energia, e de vida útil superior. A IEA (2006) estima que cerca de 25% da energia consumida pelas lâmpadas fluorescentes compactas é convertida em luz visível, enquanto que para as lâmpadas incandescentes convencionais a proporção em de formato circular, embora ainda seja menos usuais no Brasil tais lâmpadas tem um desempenho semelhante à lâmpada fluorescente compacta e também possuem rosca do tipo Edson (BASTOS, 2011). Vale salientar que o parafuso do tipo Edison é o nome que recebe o mecanismo de fixação em forma de rosca de lâmpadas incandescentes. As figuras 2, 3 e 4 apresentadas a seguir, trazem os diferentes tipos de lâmpadas fluorescentes no mercado.

Figura 2: Lâmpada fluorescente tubular



Fonte: <https://www.philips.com/global>

Figura 3: Lâmpadas fluorescentes compactas



Fonte: <https://www.philips.com/global>

Figura 4: Lâmpada fluorescente circular



Fonte: <https://www.philips.com/global>

### 3.1.2 Resíduos de lâmpadas fluorescentes

Conforme Bastos (2011) relata em relação à norma NBR 10.004 da ABNT, onde são classificados os resíduos gerados por lâmpadas fluorescentes. Esses segundo o seu critério de periculosidade, manuseio e destinação. Tem-se que as lâmpadas fluorescentes são classificadas após o seu uso como resíduo perigoso de fontes não específicas, resíduo classe I, sob o código F044. A NBR 10.004 da ABNT conforme salienta Bastos (2011) passou a incluir as lâmpadas contendo mercúrio no Anexo A após uma revisão no ano de 2004, quanto à toxicidade do mercúrio (Hg) presente nos dispositivos luminosos.

#### 3.1.2.1 Mercúrio (Hg) residual: Riscos potenciais e danos efetivos a saúde humana

Para o NEMA (2005) a visão em relação às lâmpadas fluorescentes vem com a falsa ideia das mesmas serem menos danosas ao meio ambiente, já que são lâmpadas que minimizam a necessidade de geração de energia, além de provocar menos resíduos. Contudo, como o NEMA (2005) discuti essa não é uma questão tão trivial. Esse tipo de lâmpada representa um importante risco à saúde humana e à proteção dos ecossistemas, sobretudo devido ao fato de apresentar um alto teor de mercúrio (Hg) em sua composição. A presença do mercúrio se faz necessária para o funcionamento das lâmpadas fluorescentes pelo fato que está associado à sua longevidade e eficiência energética.

Conforme o MMA (2015) bem lembra o mercúrio é o mais volátil de todos os metais, e por essa característica, sua principal fonte de contaminação ambiental é através da emissão atmosférica. Quando liberado, permanece no meio ambiente, circulando entre: o ar, a água, o sedimento, o solo e a biota de modo geral, podendo assumir outras formas químicas pela assimilação química a outros elementos químicos, conseqüentemente tendo um efeito tóxico prolongado.

Em relação à toxicidade do mercúrio um dos principais canais de contaminação humana está na exposição da dieta alimentar, sobretudo através do consumo de pescados contaminados, bastando recordar o infeliz episódio de Minamata no Japão no início do século XX, por volta da década de 50, com relação à vila pesqueira. Segundo Silva (2013) a vila de Minamata teve uma intoxicação que afetou pelo menos 2.252 pessoas, sendo fatal para 1.043, um percentual de fatalidade de 46,32%.

Conforme Bastos (2011) e o MMA (2015) relatam sobre o Hg, sabe-se que uma vez disperso na natureza, o mercúrio é facilmente lixiviado para sistemas aquosos, nos quais naturalmente se transforma em metilmercúrio, uma das formas mais tóxicas do Hg presente no

ambiente. Como reflexo conforme o UNEP (2002) expõe em relação à toxicidade do Hg (sobretudo o metilmercúrio), o mesmo tem grande assimilabilidade química para atingir e comprometer o sistema nervoso central. Como primeiros efeitos de contaminação em adultos tem-se a presença de sintomas não específicos como: parestesia, malestar, e visão turva. Em casos de exposições persistentes e acumulativas, os sinais são: perda do campo visual, surdez, disartria e ataxia culminando em coma e morte (UNEP, 2002).

Segundo a WHO (2005) cerca de 80% do vapor de mercúrio inalado pelos pulmões é absorvido pelo sangue, e quando exposto em níveis elevados seus efeitos são sentidos nos sistemas: nervoso, digestivo, respiratório, imunológico e nos rins.

Para Júnior e Windmüller (2008) quando se trata de lâmpadas fluorescentes, estudos mostram que a interação do metal com o pó de fósforo e o vidro também tem a capacidade de converter o mercúrio em outras formas químicas mais perigosas e com maior mobilidade no meio ambiente. Isso releva a preocupação da EPA (2014) que explica que ao se quebrar uma lâmpada que contém mercúrio, imediatamente uma pequena parte deste elemento é liberada em forma de vapor. A maior parte, que fica retida nos resíduos também libera o composto, mas de forma gradativa, sendo algo de grande periculosidade ao meio ambiente e ao homem.

A preocupação residual das lâmpadas fluorescentes é tamanha que Johnson *et. al.* (2008) realizaram um estudo nos EUA com lâmpadas fluorescentes de potência 13 W e demonstraram que após 4 dias de monitoramento, cerca de 30% do mercúrio total contido na lâmpada foi dispersado no ambiente. Tais resultados foram tão alarmantes que Pacyna *et al.* (2010) realizaram um estudo suplementar em que chegaram estatisticamente em estimativas de emissões globais de mercúrio liberadas na atmosfera em 2005, pelo setor de iluminação, em torno de 1 a 2 toneladas, e segundo esses estudos através de um modelo matemático estatístico concluíram previsões estimadas para 2025 de emissões de Hg entre 5 a 13 toneladas.

### 3.2 TÉCNICAS DE ESPECTROMETRIAS POR ICP-OES E ICP-MS

Segundo CAIQ (2023) o processo compreendido pela tecnologia de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado denominada ICP-OES, bem como a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado conhecida por ICP-MS são ferramentas tecnológicas que permitem uma ampla faixa de detecção e quantificação de elementos químicos presentes em um dado material em análise.

Segundo Smith e Nordberg (2015) o ponto de similaridade entre o uso da ICP-MS ou ICP-OES compreende o uso de plasma indutivo. O intuito do uso do plasma é garantir o processo de

ionização e consequente detecção dos elementos presentes na amostra submetida ao processo. A fonte de plasma utilizada é formada por ionização de um gás nobre inerte, normalmente o argônio (Ar), que escoia numa tocha envolta em uma bobina de cobre (Cu) conectado a um gerador de radiofrequência. Quando esse gás está fluindo é criada uma faísca, denominada semente de elétrons, que gera o início da ionização do argônio e, com isto, é aplicada uma faixa de frequência entre 27 e 40 MHz na bobina de carga para acelerar os elétrons fornecidos. Com relação à transferência de energia proveniente das técnicas ICP-OES e ICP-MS que passam para os elétrons através da bobina segundo Smith e Nordberg (2015) denomina-se acoplamento indutivo. Nesse acoplamento os elétrons são altamente energizados induzindo a ionização adicional do gás no que resulta num plasma com temperaturas variando entre 7000-10000 K, que são suficientes para permitir a atomização e ionização da maioria dos elementos químicos.

Para Cazes (2005) a ICP-OES tem como processo a radiação eletromagnética emitida por átomos ou íons excitados pelo plasma nas regiões do espectro visível e ultravioleta que compreendem a faixa espectral de 160 a 800 nm. Nesse caso a amostra a ser analisada é utilizada na forma de solução e passa por um processo de nebulização que resulta em sua vaporização e consequentemente atomização e excitação o que pode ser mensurado no espectro de emissão. Nesse caso, devido particularidade e individualidade de cada elemento químico correspondente a uma relativa faixa de comprimento de onda específico. Contudo, Cazes (2005) relata que há limitações para a determinação dos átomos C, H, O e N devido ao uso de solventes que os contem na sua composição e por estarem presentes normalmente no ar, causam interferências grandes em seus registros.

Ao se analisar a ICP-MS, Smith e Nordberg (2015) argumentam que o processo se baseia na medição do número de íons gerados quando a amostra, que passa por nebulização prévia, é aquecida pelo plasma e estes são separados por um campo magnético de acordo com suas proporções massa versus carga. Na ICP-MS a análise é realizada com baixo limite de detecção, normalmente, na ordem de picograma por litro ( $\text{pg.mL}^{-1}$ ).

### **3.2.1 Aplicabilidade da espectrometria ICP-OES e ICP-MS**

Quando se verifica a aplicação das técnicas de espectrometria de ICP-OES e ICP-MS, segundo Cazes (2005) ambas possuem a praticidade de determinação de uma análise multielementar em uma única medição e por utilizarem uma fonte de aquecimento, como o plasma, pode ser aplicado ao estudo de amostras das mais diversas origens, tais como: solo, metalurgia,

agrícola, alimentos processados ou naturais, produtos ligados ao ramo petrolífero, materiais biológicos e fármacos.

Para Cazes (2005) um dos objetivos primordiais das técnicas ICP-OES e ICP-MS são sem dúvida avaliar os compostos residuais presentes resultados dos processos industriais.

#### 4 METODOLOGIA

Neste tópico é apresentado o método de execução da pesquisa científica baseado com metodologias já difundidas para os testes.

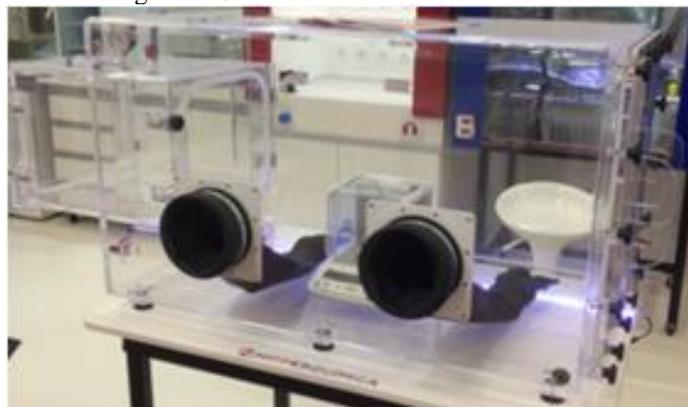
##### 4.1 COMPONENTES UTILIZADOS PARA ANALISE: MATERIAIS, REAGENTES E EQUIPAMENTOS

Para o processo de avaliação foram utilizados alguns materiais químicos e reagentes necessários para a elaboração do processo químico segundo a metodologia de Saint’Pierre (2010). Os quais foram: ácido nítrico bidestilado ( $\text{HNO}_3$ ); ácido sulfúrico 96 % ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); ácido clorídrico 36 % ( $\text{HCl}$ ); metaborato de lítio P.A. ( $\text{LiBO}_2$ ); pipetas volumétricas variáveis; tubos de polipropileno de 15 mL e 50 mL; pinça e espátula de metal; dispensador de água; e cadinho de metal. Quanto aos equipamentos necessários utilizados na pesquisa, tem-se o uso de: espectrômetro de ICP-MS (*NexIon 300 X, PerkinElmer, USA*); espectrômetro de ICP-OES (*Optima 4300 DV, PerkinElmer, USA*); chapa de aquecimento; peagâmetro; e bico de Meker.

##### 4.2 PREPARAÇÃO DOS RESÍDUOS DE LÂMPADAS FLUORESCENTES

Amostras de lâmpadas fluorescentes inoperantes foram moídas para a preparação dos ensaios e análises pelas técnicas de espectrometria ICP. Tomou-se o cuidado de realizar a moagem do material em uma *glove box* no laboratório de química da Unicamp. É importante esse cuidado para que não se fique exposto ao material tóxico contido no resíduo da lâmpada representado, sobretudo pelo mercúrio volátil. Na figura 5 tem-se uma visão geral da *glove box* utilizada no experimento.

Figura 5: *Glove box* utilizada no laboratório.



No interior da *glove box* foram colocadas placas de Petri com 20 g de carvão ativado com o intuito de adsorver parte do vapor de mercúrio liberado no interior da *glove box*. O processo de adsorção é um conceito químico que se insere na assimilação dos elementos químicos na superfície do carvão ativado para posterior análise. As lâmpadas foram quebradas e moídas internamente a *glove box* com o auxílio das luvas internas da câmara, mantendo a proteção contra exposição de elementos tóxicos. O pó gerado foi armazenado em vidro de relógio em tubo de 50 mL (SAINT'PIERRE, 2010).

#### 4.2.1 Fase da dissolução ácida do pó

Foram coletados 50 mg do pó residual e alocado em tubos de polipropileno de 15 mL com a adição do preparo acidificado. Para tal preparo a amostra teve a adição de 1 mL de  $\text{HNO}_3$  bidestilado, HCL na proporção estequiométrica de 3:1 ( $3\text{HCL} : 1\text{HNO}_3$ ) respectivamente, e colocados em chapa de aquecimento à  $90^\circ\text{C}$  até ocorrer a dissolução (SAINT'PIERRE, 2010). As amostras foram acondicionadas em vidro num volume de 10 mL para a fase de análise pelas técnicas de ICP-MS e ICP-OES.

Deve-se destacar que nessa fase o preparo foi realizado em capela com uso ainda de máscara protetora e luvas impermeáveis.

#### 4.2.2 Fase da fusão alcalina para análise ICP-OES

Nessa fase, utilizando a metodologia de Saint'Pierre (2010), foram pesados em um cadinho de metal 45 mg do pó moído e misturados a 0,5 g de  $\text{LiBO}_2$ . A chamada fase de fusão alcalina é realizada com o aquecimento da mistura à  $800^\circ\text{C}$  (em forno especial) com um bico de Meker até o completo derretimento do material do cadinho. Após essa fase é recolhido o resultado da fusão

em Becker contendo 50 mL de HNO<sub>3</sub> 10% e depois de 10 minutos o produto resultante foi transferido para tubo de polipropileno de 50 mL para análise pela técnica de ICP-OES.

#### 4.2.3 Fase do teste de lixiviação de Hg

A avaliação do grau de impacto no ambiente pelo processo de lixiviação foi realizada por chuva ácida de mercúrio (Hg) presente na lâmpada fluorescente contaminada, com o intuito de estimar o impacto no meio ambiente pela disposição irregular em aterros (JÚNIOR e WINDMÖLLER, 2008).

No procedimento conforme Saint’Pierre (2010) foram recolhidos 50 mg de pó do material moído e 2,5 g de vidro sem pó e transferidos para tubo de polipropileno de 50 mL. O material foi tratado com soluções de pH de valores ácidos: 6,1; 5,1 e 4,1. Essa adição foi feita com adição de gotas de solução estoque de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) em água deionizada. As soluções resultantes foram deixadas por 24 h em agitador para reprodução do efeito de movimentação da água sofrida por um resíduo no meio ambiente. Após a fase de preparação as amostras foram centrifugadas e posteriormente analisadas pela técnica de ICP-OES.

### 4.3 EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE DE ESPECTROMETRIA DE ICP

A utilização da espectrometria de ICP é amplamente utilizada na química analítica para determinação multielementar através de sua alta sensibilidade e baixo limite de quantificação que possibilita a detecção de elementos em concentrações traço (SAINT’PIERRE, 2010).

#### 4.3.1 Espectrometria de ICP-MS

Segundo Saint’Pierre (2010) o uso da espectrometria de ICP tem como procedimento a ionização e atomização dos analitos da amostra através de uma fonte de alta energia. O termo analito refere-se a uma substância ou componente químico, em uma amostra, que é alvo de análise em um ensaio, no caso do estudo científico em questão são os elementos contidos nas lâmpadas fluorescentes.

No processo de ICP utiliza-se um nebulizador concêntrico que introduz a amostra líquida em forma de aerossol no centro de um plasma gerado. Skoog e Holler (2006) relatam que o plasma é uma mistura gasosa ionizada contendo uma alta concentração de cations e elétrons. Nos equipamentos de ICP o plasma é normalmente produzido pelo gás argônio em uma tocha de quartzo, sendo ainda que o plasma atinge uma temperatura ao redor de 5.000 K (4.727°C) que permite a atomização e ionização quase completa dos analitos presentes na amostra de estudo.

Na figura 6 pode-se observar o equipamento de ICP-MS utilizado no estudo científico que está localizado no laboratório químico.

Figura 6: Espectrômetro de ICP-MS, modelo *NexIon 300 X* da *PerkinElmer* utilizado.



A tabela 1 (a seguir) apresenta a ajuste da calibração utilizado no equipamento de ICP-MS de modo a permitir observar a preocupação no ajuste da calibração desenvolvido segundo Skoog e Holler (2006).

Tabela 1 – Valores utilizados na calibração da pesquisa no ICP-MS.

Parâmetro	Valor ajustado
Potência RF	1300 W
Vazão de argônio (plasma)	15 L.min-1
Vazão de argônio (auxiliar)	1 L.min-1
Vazão de argônio (nebulizador)	0,92 L.min-1
Taxa de aspiração	1,50 L.min-1
Número de Leituras	Triplicata

#### 4.3.2 Espectrometria de ICP-OES

A diferenciação entre as técnicas de ICP está basicamente na geração de sinais, onde na ICP-MS os íons devem ser transferidos para o espectrômetro de massa, na ICP-OES deve ser na propagação de radiação.

Outro fator está na emissão de radiação e no espectro de massa. Na figura 7 (a seguir) pode-se observar o equipamento de ICP-OES utilizado no estudo.

Figura 7: Espectrômetro de ICP-OES, modelo Optima 4300 da PerkinElmer utilizado.



Quanto ao ajuste de calibração do equipamento, podem ser observados os valores de calibração na tabela 2, abaixo.

Tabela 2 – Valores utilizados na calibração da pesquisa no ICP-OES.

Parâmetro	Valor ajustado
Potência	1400 W
Vazão de argônio (plasma)	15 L.min-1
Vazão de argônio (auxiliar)	0,5 L.min-1
Vazão de argônio (nebulizador)	0,6 L.min-1
Taxa de aspiração	1,50 L.min-1
Número de Leituras	Triplicata
Aquisição de dados	Área de pico

## 5 RESULTADOS

### 5.1 ELEMENTOS DETECTADOS

Os resultados obtidos pelas técnicas e procedimentos químicos são avaliados são apresentados a seguir.

#### 5.1.1 Elementos detectados pelas dissoluções em HNO<sub>3</sub>, HCl e Água Régia

Os elementos químicos recuperados (detectados) pelas técnicas de IPC são apresentados na tabela 3 (próxima página) em relação às amostras em pó das lâmpadas. Importante destacar que conforme a metodologia empregada os elementos sofreram a dissolução por ataque ácido, conforme os valores obtidos na tabela 3.

Tabela 3 – Valores detectados em  $\mu\text{g.g}^{-1}$  do pó de lâmpada dissolvido em  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  e água régia pelas técnicas distintas de espectrometria de ICP.

Elemento químico	ICP-MS			ICP-OES		
	$\text{HNO}_3$	$\text{HCl}$	Água Régia	$\text{HNO}_3$	$\text{HCl}$	Água Régia
Y	-	-	-	50	50	51
Eu	2,71	2,40	2,80	3,1	3,1	3,1
Ce	2,04	2,10	2,31	-	-	-
La	1,15	1,20	1,28	-	-	-
Tb	0,130	0,140	0,138	-	-	-

A tabela 3 mostra que o elemento químico obtido em maior concentração foi o Ítrio (Y) em água régia no valor de  $51 \mu\text{g.g}^{-1}$ . Importante notar que as técnicas de ICP-MS e ICP-OES devem ser utilizadas em conjunto para minimizar o grau de limitação técnica de cada, visto que individualmente elas têm certas limitações, conforme a tabela 3 apresentou.

Pela tabela 3 pode-se notar que os elementos químicos Ce (Cério), La (Lantânio) e Tb (Térbio) pela técnica de ICP-OES pelo fato de não haver sensibilidade suficiente para determinação de elementos químicos de baixa concentração.

### 5.1.2 Teste de lixiviação do material residual

Os testes o pó lixiviado e do vidro lixiviado são apresentados na tabela 4 a seguir. Lembrando que o teste foi realizado pelo processo de lixiviação natural do mercúrio presente e medidos pela técnica de ICP-OES.

Tabela 4 – Concentração ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) quantificada em relação a faixa de pH ácida após simulação de lixiviação por chuva ácida medidos por ICP-OES.

Solução	Pó lixiviado			Vidro lixiviado		
	pHs			pHs		
	6,1	5,1	4,1	6,1	5,1	4,1
Concentração Hg	$(\mu\text{g.g}^{-1})$			$(\mu\text{g.g}^{-1})$		
	9,2	14	51	0,10	0,18	0,40

Segundo Jowitt *et al.* (2018) a presença de gás carbônico atmosférico dissolvido em águas de chuva faz com que o pH seja levemente ácido (valor de pH igual a 5,7) devido a produção do ácido carbônico. Ainda com base no que diz Jowitt *et al.* (2018) a presença de óxidos de nitrogênio (N) e enxofre (S) na atmosfera, emitidos por ações antrópicas, costumam diminuir ainda mais o pH pluvial, pela formação de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Jowitt *et al.* (2018) comentam que uma chuva é considerada ácida quando seu pH diminui mais que 5,6. Sendo assim, os testes realizados e catalogados na tabela 4 (anterior) foram feitos com base nessas considerações.

Pode-se notar pela tabela 4 que as concentrações de maior intensidade foram obtidas para o pH igual a 4,1 o que corrobora as observações de Jowitt *et al.* (2018).

Os valores levantados nas tabelas 3 e 4 encontram-se abaixo do limite estabelecido na norma brasileira para material considerado resíduo perigoso para descarte em aterros sanitários especiais que pela norma da ABNT (1987a). Isso se deve ao fato de nos casos de periculosidade de material residual os valores permissíveis são de  $100 \text{ mg.kg}^{-1}$ , conforme salientam Junior e Windmoller (2008).

## 6 CONCLUSÃO

As técnicas de espectrometria de ICP são tecnologias que vem para contribuir com o estudo químico ambiental de modo a medir o grau de impacto de elementos químicos presentes. Vale ressaltar que só na tabela 4 foi possível avaliar o grau de mercúrio pelo procedimento apurado de lixiviação. Nos testes da tabela 3 pelo fato do alto grau de volatilização do Hg o mesmo não foi retido.

A pesquisa propiciou a detecção de elementos químicos em lâmpadas fluorescentes que são denominadas terras raras que tem alto valor monetário.

Elementos como Ítrio (Y) e Európio (Eu) segundo Schuller *et al.* (2012) tem valores internacionais por volta de 63,00 e 800,00 US\$. $\text{kg}^{-1}$ , respectivamente. Sendo atrativos para a pesquisa de recuperação desses elementos para comercialização e eliminação desse resíduo no ecossistema.

Ao se avaliar os testes de lixiviação para efeito de chuvas ácidas do mercúrio presente nas lâmpadas fluorescentes, os valores em testes encontrados na tabela 4, mostram o alto grau de risco ao meio ambiente uma vez que o decaimento de pH tem em contrapartida um rescrudescimento das concentrações presentes de mercúrio (Hg) que contaminam toda a biota do planeta Terra.



## REFERÊNCIAS

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Gestão Ambiental - Avaliação do Ciclo de Vida - Princípios e Estrutura - NBR ISO 14040. Rio de Janeiro, 2009.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Resíduos sólidos - Classificação - NBR 10004. Rio de Janeiro, 2004.

BASTOS, F. C. Análise da Política de Banimento de Lâmpadas Incandescentes do Mercado Brasileiro. Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

CAZES, J. Analytical Instrumentation Handbook. 3. ed. Nova York: Marcel Dekker, 2005.

Central Analítica do Instituto de Química (CAIQ). Espectrometria de emissão óptica com plasma – ICP OES. USP. Disponível em: [http://ca.iq.usp.br/novo/paginas\\_view.php?idPagina=13](http://ca.iq.usp.br/novo/paginas_view.php?idPagina=13). Acesso em 24/04/2023.

Environmental Protection Agency (EPA). Fluorescent Lamp Recycling. Washington, 2009.

Environmental Protection Agency (EPA). What to Do if a Compact Fluorescent Light (CFL) Bulb or Fluorescent Tube Light Bulb Breaks in Your Home. Disponível em: <http://www2.epa.gov/cfl/what-do-if-compact-fluorescent-light-cfl-bulbor-fluorescent-tube-light-bulb-breaks-printable>. Acesso em 10/05/2023.

International Energy Agency (IEA). 25 Energy Efficiency Policy Recommendations - 2011 update. Paris: OECD/IEA, 2011.

International Energy Agency (IEA). Barriers to Technology Diffusion: The Case of Compact Fluorescent Lamps. Paris: OECD/IEA, 2006.

JUNIOR, W. e WINDMÖLLER, C. A Questão do mercúrio em lâmpadas fluorescentes. Revista Química Nova na Escola, n. 28, maio de 2008.

JOWITT, S. M.; WERNER, T. T.; WENG, Z.; MUDD, G. M. Recycling of rare earth elements. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, v. 13, p. 1-7, oct. 2018.

Ministério do Meio Ambiente (MMA). Segurança Química - Mercúrio. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/mercurio>. Acesso em 13/04/2023.

Ministério do Meio Ambiente (MMA). Plano de Gerenciamento de Resíduos Sólidos – PGRS: Instrumento de Responsabilidade Socioambiental na Administração Pública. Brasília, 2014. Disponível em: [http://www.comprasgovernamentais.gov.br/arquivos/cartilhas/cartilha\\_pgrs\\_mma.pdf](http://www.comprasgovernamentais.gov.br/arquivos/cartilhas/cartilha_pgrs_mma.pdf) Acesso em 03/05/2023.

Ministério do Meio Ambiente (MMA). Logística Reversa. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-solidos/instrumentos-da-politica-de-residuos/comite-orientador-logistica-reversa>. Acesso em 24/04/2023.



Ministério de Minas e Energia (MME). Portaria Interministerial n° 1.007, de 31 de Dezembro de 2010. Regulamentação Específica que Define os Níveis Mínimos de Eficiência Energética de Lâmpadas Incandescentes. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, n°4, 6 janeiro 2011. Seção 1.

Natural Electrical Manufacturers Association (NEMA). Fluorescent and other Mercury-Containing Lamps and the Environment, 2005.

NAIME, R. e GARCIA, A. C. Propostas para o gerenciamento de resíduos de lâmpadas fluorescentes, Revista Espaço para a Saúde, Londrina, v.6, n.1, p. 1-6, dez. 2004.

PACYNA, J. M. *et al.* Global Emissions of Mercury to the Atmosphere in 2005 and their 2020 Scenarios 2020. Atmospheric Environment, Norway, v. 44, p. 2487–2499, 2010.

SAINT'PIERRE, T. D. Extração e quantificação de elementos terras raras. Labspectro, PUC-Rio. 2015. 15p.

SMITH, D. R.; NORDBERG, M. General Chemistry, Sampling, Analytical Methods, and Speciation. In: NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M. Handbook on the Toxicology of Metals. 4. ed. London: Academic Press, 2015. p. 15-44.

SKOOG, W.; HOLLER, C. Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

SILVA, Fernando Rodrigues da. Impactos Ambientais Associados à Logística Reversa de Lâmpadas Fluorescentes. Revista de Saúde, Meio Ambiente e Sustentabilidade. São Paulo, Volume 8, n° 1, 2013.

SILVA FILHO, Carlos. Gestão de Resíduos Sólidos: O que diz a lei. São Paulo, 2013.

SCHULLER, I.; BUCHERT, D.; LIU, M.; DITTRICH, R.; MERZ, S. Study on rare earths and their recycling. Darmstadt: Institute for Applied Ecology, jan. 2012.

United Nations Environment Programme (UNEP). Global Mercury Assessment. Geneva, Switzerland, 2002.

World Health Organization (WHO). Mercury in Health Care – Policy Paper. Geneva, 2005.