

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS PRINCIPAIS CONSTITUINTES DE LÂMPADAS DE MERCÚRIO COM VISTAS AO CONTROLE AMBIENTAL

Cláudio RAPOSO; e-mail: raposoc@urano.cdtm.br;
 Walter de BRITO; e-mail: britow@urano.cdtm.br
 Maria Ângela B. C. MENEZES; e-mail: menezes @urano.cdtm.br
 Helena Eugênia L. PALMIERI; e-mail: help@urano.cdtm.br
 Lilian Viana LEONEL; e-mail: lvi@urano.cdtm.br
 Robson Cota de OLIVEIRA, e-mail: robcota@urano.cdtm.br

Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN/CNEN,
 Rua Prof. Mário Werneck, S/N, Cidade Universitária.
 30.123-970 Belo Horizonte – Minas Gerais.

RESUMO

As lâmpadas de mercúrio (fluorescentes, vapor de mercúrio, vapor de sódio e multivapores) vêm sendo objeto da atenção dos ambientalistas, uma vez que as mesmas utilizam pequenas quantidades de mercúrio, componente essencial para o seu funcionamento. O objetivo principal deste trabalho é caracterizar os principais constituintes presentes em lâmpadas de mercúrio com vistas ao controle ambiental dos resíduos gerados, mormente na fase de disposição final (descarte). Para tal, foram utilizados métodos qualitativos e quantitativos de análise química. Os resultados obtidos mostram que os resíduos oriundos destas lâmpadas possuem significativas concentrações de mercúrio, chumbo e cádmio. Resíduos com esta característica, se descartados de forma inadequada, podem provocar efeitos deletérios à saúde humana e contaminar ecossistemas.

Palavras-chave: lâmpadas de mercúrio; poluição ambiental; resíduo sólido.

I. INTRODUÇÃO

Desde que a primeira fonte de luz artificial foi descoberta em 1879 por Thomas Alva Edison, contínuos esforços têm sido empregados para criar melhores e efetivas fontes de luz artificial.

Segundo trabalhos realizados pela Associação Brasileira da Indústria de Iluminação (ABILUX) sobre conservação de energia, a iluminação consome 24% de toda a energia elétrica produzida em nosso país. A substituição de lâmpadas incandescentes por fluorescentes é cada dia maior, o que vem acarretando uma importante redução no consumo de energia. No caso da substituição por fluorescentes compactas, esta redução pode alcançar até 80%, durabilidade de até 8 vezes mais e melhoria significativa no conforto e na iluminação [1].

Hoje, a iluminação eficiente e a melhoria contínua das fontes de luz artificial devem considerar como foco importante não só o custo de produção, mas também a proteção ao ambiente e ecossistemas.

No que concerne à proteção ambiental, a grande dificuldade constatada no Brasil é a carência de informações sobre as características químicas dos constituintes destas fontes de luz artificial, principalmente, no tocante às lâmpadas de mercúrio. Os fabricantes, quando consultados, alegam que tais informações fazem parte de sua estratégia de fabricação e, por isso, esquivam-se do assunto. Não obstante, a iniciativa deste trabalho é fazer uma radiografia e tentar trazer à tona importantes

detalhes sobre os principais constituintes utilizados em sua fabricação, notadamente, no que se refere aos metais pesados: chumbo, cádmio e mercúrio.

A proposta aqui apresentada vai também ao encontro da preocupação nacional sobre o gerenciamento de resíduos domésticos e industriais contendo metais pesados. No caso específico envolvendo lâmpadas de mercúrio, a legislação brasileira encontra-se em caráter embrionário. Urgem, portanto, ações que visem à regulamentação do gerenciamento destes resíduos no que tange ao seu gerenciamento (manuseio, transporte, estocagem e descarte final).

II. OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo deste trabalho é caracterizar quimicamente os principais constituintes existentes em lâmpadas de mercúrio, com vistas ao controle ambiental, mormente na fase de disposição final (descarte).

III. TIPOS DE LÂMPADAS MAIS UTILIZADOS SOB O PONTO DE VISTA COMERCIAL

Do ponto de vista comercial, a lâmpada fluorescente mais utilizada é a de 40 W (4 pés de comprimento = 1,22 m; diâmetros $\phi = 1.1/2''$ ou $1.1/4''$), embora outras menores e maiores e de diferentes formas

sejam também utilizadas. Este tipo de lâmpada possui temperatura de cor da ordem de 5.250 °K e índice de reprodução de cores de 72. No mercado brasileiro, existe a seguinte equivalência de cores: luz do dia especial (OSRAM), extra luz do dia (PHILIPS), super luz do dia (GENERAL ELECTRIC) e luz do dia plus (SYLVANIA) [2]. Com referência à lâmpada a vapor de mercúrio, a mais utilizada é a de 400 W de potência. A título de exemplo, o Manual da OSRAM do Brasil (um dos quatro principais fabricantes existentes no Brasil), apresenta os seguintes dados técnicos [2]:

◆ lâmpada fluorescente comum, tipo L40LDE, 40 W, fluxo luminoso de 2.700 lm e Índice de Reprodução de Cores (IRC) de 72, vida útil de 7.500 horas;

◆ lâmpada de vapor de mercúrio, tipo HQL 400 W, fluxo luminoso de 22.000 lm, vida útil de 9.000 horas.

A vida útil de uma lâmpada é função da poeira emissora de elétrons que cobre os cátodos, a qual é consumida à medida que a lâmpada é acesa, ou seja, no ato de acender [3].

IV. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho de caracterização foi realizado em lâmpadas queimadas (já descartadas), com seleção dos seguintes tipos: (i) fluorescentes de 40 W e (ii) vapor de mercúrio de 400 W. Essa seleção levou em consideração os tipos de lâmpadas de mercúrio de maior consumo no mercado brasileiro e que, conseqüentemente, oferecem maior potencial de risco de contaminação ambiental. As lâmpadas selecionadas foram, inicialmente, limpas, implodidas e, em seguida, seus constituintes selecionados manualmente, com auxílio de pincel, pinça e alicate. As amostras para a determinação do mercúrio contido nos resíduos de lâmpadas foram reduzidas a uma granulometria aproximada de 200 mesh, objetivando facilitar a filtragem da lixívia e a abertura química. Durante a preparação das amostras procurou-se evitar a utilização de utensílios/aparatos que pudessem favorecer a formação de amálgamas de mercúrio, bem como de operações (peneiramento e britagem) que provocassem a perda de material fino das lâmpadas (pó de fósforo¹). A pulverização do resíduo na granulometria desejada foi conseguida manualmente.

Foram utilizados os seguintes métodos:

- métodos analíticos qualitativos e semi-quantitativos: difratometria de Raios X, espectrometria de

fluorescência de Raios X, espectrometria de energia de Raios X;

- métodos quantitativos: via úmida, espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP/AES), absorção atômica com geração de vapor frio (AA-CV) e k_0 -ativação neutrônica paramétrica.

Os métodos utilizados no presente trabalho são métodos tradicionais de análise, com exceção da ativação neutrônica, que necessita de um equipamento especial (reator nuclear para irradiar as amostras de interesse). Por esta razão, apresentamos a seguir as condições operacionais desta técnica.

A técnica de k_0 -ativação neutrônica paramétrica foi aplicada na determinação de Hg e Sb em amostras de pó de fósforo de lâmpadas fluorescentes (alíquota de 1 grama). É uma técnica “monostandard”, no caso não-destrutiva, pela qual, em paralelo à amostra, é irradiado apenas um comparador/padrão para cálculo da atividade específica. É um método absoluto que utiliza a convenção de Högdahl, onde k_0 é uma constante natural dos isótopos em estudo (Hg-203 e Sb-124). Este método combina a simplicidade experimental dos métodos absolutos por ativação neutrônica com a exatidão dos métodos comparativos.

A equação (1), convenção de Högdahl, é a equação fundamental do método k_0 e é aplicada para se calcular a massa do i -ésimo elemento presente na amostra, em que os índices a e p referem-se, respectivamente, à amostra e ao padrão [5, 6].

$$m_a = \frac{m_p C_{n,a} e_p F_p S_p C_a D_a H_a}{k_0 C_{n,p} e_a F_a S_a C_p D_p H_p} \quad (1)$$

onde,

$$k_0 = \frac{M_p q_a P_{g,a} S_{0,a}}{M_a q_p P_{g,p} S_{0,p}} \quad (2)$$

Neste trabalho, as irradiações foram realizadas no reator TRIGA MARK I IPR-R1, localizado no CDTN. As demais análises químicas foram realizadas, na sua grande maioria, em laboratórios do CDTN/CNEN, em Belo Horizonte.

V. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os principais constituintes existentes em lâmpadas de mercúrio foram agrupados em cinco classes:

❖ VIDRO

Os vidros existentes nas lâmpadas de mercúrio são de três tipos:

- ◆ vidro soda (alcalino) - bulbo de lâmpada fluorescente;
- ◆ vidro soda (alcalino), com chumbo - bulbo externo de lâmpadas a vapor de mercúrio, e
- ◆ vidro sílica - tubo interno (*pellet*) de lâmpada a vapor de mercúrio.

¹ Pó de fósforo – composto químico inorgânico, processado sob a forma de pó e depositado na superfície interna de lâmpadas fluorescentes e em determinados bulbos externos de lâmpadas de mercúrio e multivapores metálicos. A mistura química de diversos fósforos determina o índice de reprodução de cores (IRC), ou seja, as várias tonalidades de luz “branca”. Nas lâmpadas, os fósforos são destinados a absorver as radiações ultravioletas de pequeno comprimento de onda (UV-C) e a transformá-las em luz visível [4].

Numa inspeção a olho nu, percebe-se que o vidro do bulbo externo de uma lâmpada a vapor de mercúrio apresenta coloração mais amarelada do que o vidro utilizado em lâmpada fluorescente. Esta cor mais intensa é indicativa de maior percentagem de Na_2O , conforme mostrado na TABELA 1. Estes vidros possuem diferentes composições químicas, pois são utilizados para diferentes especificidades de uso, daí a menção de **composição aproximada**.

O vidro sílica possui estrias, perceptíveis a olho nu, ao longo do tubo, o que facilita a sua identificação. Este vidro pode ser facilmente confundido com o vidro tipo "vycor" (substituto mais barato, porém com temperatura de fusão abaixo de $1.500\text{ }^\circ\text{C}$). Testes de chama realizados no Laboratório de Hialotecnica do Colégio Técnico da UFMG mostraram que este tipo de vidro possui um brilho intenso, só atingindo o ponto de fusão em temperaturas superiores a $1700\text{ }^\circ\text{C}$.

O vidro do bulbo externo de lâmpadas a vapor de mercúrio possui chumbo em sua composição, o que o diferencia dos demais vidros utilizados. O chumbo confere uma menor dilatação ao vidro, brilho mais intenso e um alto poder de refração da luz produzida. A difração de Raios X em amostras deste tipo de vidro, aquecidas a $1.100\text{ }^\circ\text{C}$, durante 2 horas, mostrou as presenças de mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) e cristobalita ($\alpha\text{-SiO}_2$). O constituinte principal é a sílica amorfa.

❖ **PÓ DE FÓSFORO**

(a) Em lâmpada fluorescente

Normalmente, uma lâmpada padrão de 40 W tem cerca de 5 a 6 gramas de pó de fósforo ($4,5\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)². O pó de fósforo possui como fase cristalina predominante a fluorcloroapatita - $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl})$. Foram identificadas ainda outras fases minoritárias: CaCO_3 - calcita; CaHPO_4 - monetita, $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - brushita, TiO_2 - rutilo e/ou anatásio e $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - whitlockita. A análise elementar aproximada desse pó encontra-se apresentada na TABELA 2. Os elementos Cu, Mn, Pb e Sb presentes funcionam como íons ativadores dos materiais fosforosos. Originalmente, o pó de fósforo é isento de mercúrio. Este metal é adicionado durante o processo de fabricação das diversas lâmpadas de mercúrio.

(b) Em lâmpada a vapor de mercúrio

Geralmente, a fina camada que recobre a parte interna de lâmpadas a vapor de mercúrio (peso aproximado de 0,5 grama/lâmpada de 400 W) é constituída de fosfato e vanadato de terras raras, cujas fases cristalinas predominantes são representadas pela xenotima (YPO_4) e wakefieldita (YVO_4). Na TABELA 2, apresenta-se a análise elementar aproximada desse pó de fósforo. O que chama a atenção neste material são as concentrações de ítrio e európio (constituintes dos *red phosphors*), demais elementos do subgrupo do ítrio (Sm-Ho), vanádio e chumbo.

❖ **COMPONENTES DIVERSOS (MISCELÂNEA)**

(a) Terminais e Bases

Os terminais em lâmpadas fluorescentes são constituídos de uma liga de alumínio-magnésio, com ampla predominância do Al sobre o Mg, enquanto as bases de lâmpadas a vapor de mercúrio (soquete) são de bronze ou liga de ferro-níquel (difração de Raios X).

(b) Pinos de lâmpadas fluorescentes

São, predominantemente, de latão - liga de Cu e Zn.

(c) Material cimentante

O material cimentante encontrado nas bases de lâmpadas fluorescentes, nas cores vermelha e verde, apresenta como fases cristalinas: calcita - CaCO_3 , dolomita - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ e quartzo - SiO_2 . A análise por fluorescência de Raios X mostrou a seguinte composição química (% em peso): CaO ($48,7 \pm 0,9$), MgO ($32,5 \pm 0,6$), SiO_2 ($12,6 \pm 0,3$) e PbO ($1,9 \pm 0,1$).

Em lâmpadas a vapor de mercúrio, o material cimentante é encontrado sob duas formas:

(i) material escuro, vitrificado e amorfo. Após a calcinação a uma temperatura de, aproximadamente, $900\text{ }^\circ\text{C}$, este material continuou amorfo, isto é, sem formação de fase(s) cristalina(s). A composição química (% em peso) deste material escuro é: SiO_2 ($65,5 \pm 1,3$), Na_2O ($13,4 \pm 0,3$), CaO ($7,5 \pm 0,2$), Al_2O_3 ($2,2 \pm 0,1$), K_2O ($0,83 \pm 0,04$) e MgO ($0,35 \pm 0,02$).

ii) material claro: quartzo (predominante) e mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$). A composição química (% em peso) é a seguinte: SiO_2 ($78,1 \pm 1,5$), Al_2O_3 ($14,2 \pm 0,3$), K_2O ($2,32 \pm 0,11$) Na_2O ($0,32 \pm 0,02$), e MgO ($0,13 \pm 0,01$).

(d) Material isolante

O material isolante em lâmpada fluorescente é de constituição baquelítica (resina sintética, obtida pela condensação de fenóis com aldeído fórmico).

(e) Filamentos

Os filamentos de lâmpadas fluorescentes são constituídos de platina, tungstênio, ósmio e tântalo. O filamento identificado neste trabalho é à base de tungstênio elementar (W).

(f) Poeiras emissoras de elétrons

Normalmente, são óxidos alcalinos terrosos, apresentando as seguintes estequiometrias: tungstato de bário e cálcio - Ba_2CaWO_6 , carbonato de bário - BaCO_3 , denominado de witherita e $\text{Ba}_5\text{CaW}_2\text{O}_{12}$.

(g) Eletrodos

Geralmente são de tungstênio, níquel, cobre e/ou ferro. Os mais utilizados em lâmpadas a vapor de mercúrio são de tungstênio (W) e de ferro cromado - $\text{Cr}_{0,19}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,11}$ (aço inox), enquanto que em lâmpadas fluorescentes é o de ferro cromado.

(h) Suporte interno e fio condutor

Geralmente estes suportes internos em lâmpadas a vapor de mercúrio são de ferro niquelado ou aço inox. O fio condutor de energia é de óxido de cobre - Cu_2O (cuprita).

(i) Resistor de partida

Os resistores encontrados em lâmpadas a vapor de mercúrio de 400 W de potência são de cobre e possuem resistência variando de 18 a 20 $\text{k}\Omega$. Tais resistores são

² Informação verbal fornecida pela OSRAM do Brasil

TABELA 1 – Composição aproximada de vidros utilizados em lâmpadas de mercúrio

Tipo de Lâmpada	Composição aproximada (% em peso)								Tipo de Vidro
	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	PbO	
Fluorescente	69,2 ± 1,4	3,1 ± 0,2	1,8 ± 0,1	16,5 ± 0,5	4,2 ± 0,2	1,4 ± 0,1	2,7 ± 0,1	<0,1	Vidro Soda
Vapor de Hg – tubo externo	70,1 ± 1,4	8,8 ± 0,3	0,7 ± 0,1	12,4 ± 0,4	<0,1	<0,1	1,3 ± 0,1	4,8 ± 0,2	Vidro Soda
Vapor de Hg – tubo interno	96,8 ± 1,9	ND	ND	1,4 ± 0,1	ND	ND	0,7 ± 0,1	ND	Vidro Sílica

Métodos utilizados: Gravimetria (SiO₂); Absorção Atômica (demais óxidos); ICP-AES (PbO); ND – Não detectado

utilizados para limitar a corrente que flui para o eletrodo de partida.

(j) Soldas

Normalmente, as soldas existentes em bases de lâmpadas a vapor de mercúrio são de chumbo. A difração de Raios X apontou ainda a presença de AgF.

❖ MERCÚRIO

O conteúdo total de mercúrio em uma lâmpada depende, basicamente, do tipo de lâmpada, modelo, dimensões, ano de sua fabricação e do fabricante. Informações de fabricantes de lâmpadas dos EUA indicam que substanciais reduções no conteúdo de mercúrio foram conseguidas a partir da década de 90 e que maiores reduções podem ser esperadas nas próximas décadas [7].

(a) Mercúrio em lâmpadas fluorescentes

A previsão para o período de 1997 – 2007 é de que o conteúdo de mercúrio em uma lâmpada fluorescente de 40 W, diâmetro de 1,5" (identificada como T12) seja de 21 mg [7]. Informações apresentadas pela National Electrical Manufacturers Association (NEMA) em conjunção com a Sylvania (fabricante de lâmpadas), indicam que, provavelmente, 0,2% (0,042 mg) do conteúdo total de mercúrio esteja sob a forma de mercúrio elementar (vapor ou líquido) e o restante de 99,8% (20,958 mg) sob a forma de mercúrio divalente, TABELA 3 [8]. Entretanto, a especiação do mercúrio no pó de fósforo (matriz sólida) é, ainda, um assunto controvertido e complexo [9].

(b) Mercúrio em lâmpadas a vapor de mercúrio

O mercúrio neste tipo de lâmpada está concentrado na sua parte interna, mais precisamente, no tubo interno (*pellets*). O mercúrio encontra-se sob a forma líquida (mercúrio elementar) e o seu conteúdo varia de 16 mg em uma lâmpada de 75 W a 185 mgr em uma lâmpada de 1000 W; o conteúdo aumenta com a potência da lâmpada. Em lâmpadas a vapor de sódio, o mercúrio está sob a forma de amálgama Hg-Na, e o conteúdo varia de 16 mg de mercúrio para uma lâmpada de 50 W a 31 mg para uma lâmpada de 1000 W [10].

(c) Análises realizadas

As análises de mercúrio aqui reportadas foram realizadas em resíduos de lâmpadas fluorescentes fabricadas no Brasil, 40 W de potência e tipo – luz do dia. As lâmpadas a vapor de mercúrio não foram objeto de análises neste trabalho devido às dificuldades encontradas na amostragem. Além de não existir um procedimento específico de amostragem, o mercúrio existente nestas lâmpadas está confinado nos pellets de vidro sílica, difíceis

de serem quebrados, sem que haja perda de massa deste metal. Assim sendo, as análises ficaram restritas à determinação do mercúrio no pó de fósforo, no resíduo bruto e na lúxivia do resíduo de lâmpadas fluorescentes.

Adicionalmente, foram feitas análises intercomparativas utilizando laboratórios e métodos analíticos diferentes.

c1) Análises de mercúrio em pó de fósforo de lâmpada fluorescente

Na TABELA 4, encontram-se apresentados os resultados da concentração de Hg em pó de fósforo (matriz sólida). A amostra LF 01 foi analisada em dois laboratórios (CDTN e LIMNOS), utilizando-se a mesma técnica analítica (absorção atômica por geração de vapor frio), o que permitiu uma intercomparação de resultados. Além disso, a mesma amostra foi analisada por k_0 -ativação neutrônica paramétrica, o que também propiciou a intercomparação de diferentes técnicas analíticas. O valor médio de 4210 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de Hg para a amostra LF 01 é da mesma ordem de grandeza ao valor de 4700 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ apresentado para o mercúrio em uma análise de pó de fósforo de uma lâmpada dos EUA [6]. Quanto a intercomparação de laboratórios, a diferença entre uma análise e outra é menor do que 10%; comparando-se técnicas analíticas diferentes, os resultados obtidos mostram uma coerência e uma aproximação de valores muito boas. Os valores de concentração de Hg obtidos para as amostras LF 02 e LF 03 são bem diferentes dos da amostra LF 01, apesar de as amostras serem procedentes do mesmo tipo de lâmpada fluorescente e do mesmo fabricante. Isto mostra a variabilidade que ocorre na concentração de mercúrio em um mesmo tipo de lâmpada. Outro fator que merece destaque é a representatividade da amostra, pois o mercúrio pode ficar concentrado em partes preferenciais dentro do tubo de vidro como, por exemplo, nas extremidades, o que altera, significativamente, os resultados.

c2) Análise de mercúrio em resíduo de lâmpada fluorescente (mistura de vidro + pó de fósforo)

Na TABELA 5, encontram-se apresentados os resultados de mercúrio total em resíduos de lâmpadas (mistura de vidro + pó de fósforo). Neste caso, o mercúrio contido em cada lâmpada está diluído na massa bruta, isto é, vidro + pó de fósforo. Comparando-se os resultados apresentados nas TABELAS 4 e 5, verifica-se que existe uma certa coerência entre as concentrações no pó de fósforo e na massa bruta. Para as amostras LF 02 e LF 03,

TABELA 2 – Análise elementar aproximada de pó de fósforo utilizado em lâmpadas de mercúrio

Elemento	Pó de fósforo	
	Lâmpada fluorescente - 40 W	Lâmpada a vapor de mercúrio - 400 W
	Concentração em % em peso ou $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	
Ca	$(37,91 \pm 0,11) \%$	$(900 \pm 45) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
P	$(18,12 \pm 0,36) \%$	$(6,1 \pm 0,2) \%$
F	$(2,95 \pm 0,14) \%$	$(1,5 \pm 0,1) \%$
Mn	$(0,86 \pm 0,02) \%$	$(20 \pm 2) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Cl	$(0,72 \pm 0,04) \%$	ND
Sb	$(0,61 \pm 0,01) \%$	$(200 \pm 10) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Cd	$(0,18 \pm 0,01) \%$	$(11 \pm 1) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Al	$(580 \pm 30) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$(1,48 \pm 0,12) \%$
Ba	$(310 \pm 15) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$(28 \pm 1) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Mg	$(143 \pm 2) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$(165 \pm 5) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Sr	$(125 \pm 7) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$(19,2 \pm 0,9) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Ni	$(90 \pm 4) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$(335 \pm 10) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Pb	$(38 \pm 3) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$(0,60 \pm 0,03) \%$
Cr	$(10 \pm 1) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$(65 \pm 5) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Zn	$(7 \pm 1) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$(32 \pm 2) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Co	$(4 \pm 1) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$(6 \pm 1) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
La	$(35 \pm 4) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$(38 \pm 2) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Nd	$(31 \pm 3) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$(10 \pm 1) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Ce	$(12 \pm 1) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$(27 \pm 1) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Sm	$(6 \pm 1) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$(180 \pm 9) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Dy	$(3,0 \pm 0,3) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$(25 \pm 2) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Er	$(3,0 \pm 0,3) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$(54 \pm 2) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Ho	$(2,0 \pm 0,2) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$(15 \pm 1) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Eu	$< 1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$(2,78 \pm 0,04) \%$
Y	$< 1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$(34,3 \pm 0,3) \%$
Yb	$< 1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$(200 \pm 10) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
V	NA	$(1,66 \pm 0,10) \%$

Observações: ND - Não detectado; NA – Não analisado

Métodos de análise: Colorimetria (P); Potenciometria (F e Cl); Espectrometria de Fluorescência de Raios X (V); ICP/AES (demais elementos)

TABELA 3 – Conteúdo de mercúrio em lâmpadas fluorescentes de 40 W (T12)

Ano	Mercúrio (mg/lâmpada)		
	Elementar	Divalente	Total
Anterior a 1992	0,082	40,918	41
1992 – 1996	0,06	29,94	30
1997 – 2007	0,042	20,958	21

Fonte: Referência [8].

TABELA 4 – Mercúrio em pó de fósforo de lâmpada fluorescente de 40 W

Data	Amostra	Matriz	Técnica Analítica	Concentração $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Laboratório
30/03/1999	LF 01	sólida	Absorção Atômica ³	(4131 ± 20)	LIMNOS ⁴
03/04/2000	LF 01	sólida	Absorção Atômica	(4400 ± 100)	CDTN
12/04/2000	LF 01	sólida	Ativação Neutrônica	(4100 ± 70)	CDTN
12/04/2000	LF 02	sólida	Ativação Neutrônica	(1010 ± 40)	CDTN
03/04/2000	LF 03	sólida	Absorção Atômica	(2480 ± 70)	CDTN

TABELA 5 – Concentração de mercúrio em massa bruta de resíduos de lâmpadas fluorescentes de 40 W

Data	Amostra	Matriz	Técnica Analítica	Concentração $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	Laboratório
03/04/2000	LF 01	sólida	Absorção Atômica	(64 ± 3)	CDTN
10/05/2000	LF 02	sólida	Ativação Neutrônica	(6 ± 1)	CDTN
10/05/2000	LF 03	sólida	Ativação Neutrônica	(15 ± 1)	CDTN

o fator de diluição é, praticamente, o mesmo (168 vezes); já para a amostra LF 01, este fator é da ordem de 66 vezes, o que evidencia, mais uma vez, a variabilidade existente.

❖ METAIS PESADOS

Com base nas análises realizadas, a atenção foi direcionada aos seguintes metais pesados:

- cádmio – existente no pó de fósforo de lâmpadas fluorescentes;
- chumbo – existente em soldas e no vidro do bulbo externo de lâmpadas a vapor de mercúrio

O cádmio foi dosado por dois métodos analíticos diferentes, ambos apresentando uma excelente aproximação de valores de concentração: duas amostras por espectrometria de Raios X ($0,18 \pm 0,01\%$ e $0,19 \pm 0,01\%$) e duas amostras por espectrometria de energia de Raios X ($0,14 \pm 0,01\%$ e $0,22 \pm 0,01\%$).

O chumbo, presente no vidro do bulbo externo, apresenta uma concentração da ordem de $(4,8 \pm 0,1)\%$, em análise por ICP-AES.

VI. CONCLUSÕES

1. Em que pesem, de um lado, a carência de informações a respeito da natureza dos principais constituintes e da concentração de metais pesados presentes em lâmpadas de mercúrio e, de outro lado, a grande diversidade de formas, tamanhos e tipos de lâmpadas, foi possível neste trabalho levantar importantes particularidades sobre estes produtos.

2. No que concerne às técnicas analíticas empregadas, a ativação neutrônica revelou ser uma importante técnica que pode ser também utilizada na determinação de mercúrio total, principalmente em amostras com altas concentrações deste metal. Em se tratando de análises de mercúrio em massa bruta de resíduos, isto é bastante positivo, pois pode minimizar os erros inerentes às fases de preparação e abertura química de amostras, procedimentos estes requeridos por outras técnicas analíticas. Além do mais, poderá constituir-se em uma técnica alternativa a ser empregada na aferição de resultados como, por exemplo, a absorção atômica de vapor frio por injeção em fluxo (AA-CV), que é a técnica mais indicada para a determinação de mercúrio nestes tipos de matrizes.

3. A respeito da caracterização dos principais constituintes, ficou constatada a diferenciação dos pós de fósforo utilizados em lâmpadas fluorescentes e lâmpadas a vapor de mercúrio: o primeiro, um fosfato de cálcio, mais precisamente uma fluorcloroapatita, com Mn, Cd, Sb e, o segundo, um fosfato de ítrio - xenotima, com concentrações importantes de Y e Eu (*red phosphors*), demais elementos do subgrupo do ítrio (Sm-Ho), V e Pb.

4. Dentre todos os constituintes caracterizados, a atenção deve ser direcionada: (1) vidro do bulbo externo das lâmpadas de descarga, (2) *pellet* de vidro sílica de lâmpada a vapor de mercúrio e (3) pó de fósforo (fosfato de cálcio) de lâmpadas fluorescentes. O vidro do bulbo de lâmpadas (aproximadamente 70% em peso) contém chumbo em concentrações significativas, superando o limite regulatório estabelecido pela legislação brasileira.

³ SM – 3500-Hg Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (American Pollution and Health Association – APHA, 1995)

⁴ LIMNOS Hidrobiologia e Limnologia Ltda. – Laboratório de análises, em Belo Horizonte – Minas Gerais.

O pó de fosfato de cálcio, bem como o *pellet* de vidro sílica contém mercúrio em concentrações apreciáveis, conforme análises aqui apresentadas e dados extraídos da literatura norte-americana. Embora as análises químicas efetuadas no presente trabalho sejam em número limitado, existe uma grande possibilidade de que os resíduos de lâmpadas de mercúrio venham a apresentar a característica de periculosidade para o mercúrio, até porque o limite regulatório brasileiro ($0,1 \text{ mg.L}^{-1}$) é bem mais conservativo que o limite norte-americano ($0,2 \text{ mg.L}^{-1}$).

5. Os resíduos gerados por estes produtos devem ser caracterizados em termos de periculosidade, de acordo com a legislação brasileira. A atenção deve ser direcionada para o gerenciamento destes resíduos (manuseio, transporte, armazenamento e descarte final), evitando-se, com isso, efeitos deletérios à saúde humana e contaminação de ecossistemas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **DINHEIRO VIVO** Agência de Informações S/A. <http://www.advivo.com.br/energia/energia3>.
- [2] **OSRAM DO BRASIL. Produtos para iluminação geral.** São Paulo: 1996. 14p.
- [3] **TRUESDALE, R.; BEAULIEU, S. M.; PIERSON, T. K. Management of used fluorescent lamps:** preliminary risk assessment. Final Report. Washington, U. S. EPA. 1993. 60p.
- [4] **GE Lighting North America. Glossary Terms.** <http://www.gelighting.com/na/institute/glossary.html>
- [5] **DE CORTE, F. The k_0 -standardization method;** a move to the optimization of neutronactivation analysis. Ryksuniversiteit Gent, Faculteit Van de Wetenschappen, 1986. 464p.
- [6] **MARETTI JÚNIOR, F. Roteiro para irradiações no Reator TRIGA IPR-R1.** Belo Horizonte: Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1980. Nota Técnica LABRE/DEAT- 004/80. NUCLEBRAS.
- [7] U. S. EPA. Office of Solid Waste. **Mercury emissions from the disposal of fluorescent lamps.** Final Report. Washington: 1997. 1 v.
- [8] U. S. EPA. Office of Solid Waste. **Response to comments document.** Final rule for hazardous waste lamps. 83p. <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/id/>
- [9] U. S. EPA. Office of Solid Waste. **Notice of data availability for the study on mercury emissions from the disposal of fluorescent lamps.** comment response document. Washington: 1998. p56-57.
- [10] **NATIONAL ELECTRIC MANUFACTURERS ASSOCIATION. The management of spent electric lamps containing mercury.** 2. ed. Washington: NEMA, 1994. 14p.

ABSTRACT

Mercury lamps (fluorescent, mercury vapor, sodium vapor and multi-vapors) have been focus of attention for environmentalists, once they carry small quantities of mercury – essential component for their functioning. The central objective of this paper is to characterize the main components present in mercury lamps aiming environmental control of generated waste, mainly at the final disposal stage. Quality and quantity methods of chemical analysis have been used, including the k_0 -standardization method. The obtained outcome show that these lamps waste have high mercury, lead and cadmium concentration. This type of solid waste, if disposed inadequately, may provoke harmful effects to human health and contaminate ecosystems.

Keywords: mercury lamps; environmental pollution; solid waste.