



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE**  
**PROCESSOS**

**COMPARAÇÃO DE TÉCNICAS PARA**  
**CONCENTRAÇÃO DE ÍNDIO DE TELAS DE LCD**  
**E APLICAÇÃO DE ELETRO-OBTENÇÃO**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**ESTELA BRESOLIN PEREIRA**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2015**



# **COMPARAÇÃO DE TÉCNICAS PARA CONCENTRAÇÃO DE ÍNDIO DE TELAS DE LCD E APLICAÇÃO DE ELETRO-OBTENÇÃO**

**Estela Bresolin Pereira**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia de Processos**.

**Orientador: Prof. Dr. Daniel Assumpção Bertuol**

**Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Hiromitsu Tanabe**

**Santa Maria, RS, Brasil  
2015**

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bresolin Pereira, Estela  
COMPARAÇÃO DE TÉCNICAS PARA CONCENTRAÇÃO DE ÍNDIO DE  
TELAS DE LCD E APLICAÇÃO DE ELETRO-OBTENÇÃO / Estela  
Bresolin Pereira.-2015.  
120 p.; 30cm

Orientador: Daniel Bertuol  
Coorientador: Eduardo Tanabe  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Processos, RS, 2015

1. Eletrodiálise de índio de telas de LCD 2. Extração  
líquido-líquido de índio de telas de LCD 3. Eletro-obtenção  
de solução com índio 4. Eletrodiálise de Níquel I. Bertuol,  
Daniel II. Tanabe, Eduardo III. Título.

**Universidade Federal de Santa Maria**  
**Centro de Tecnologia**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos**

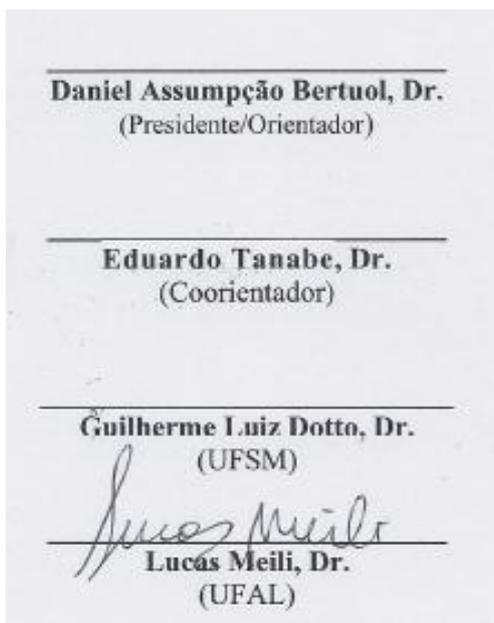
A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de  
Mestrado

**COMPARAÇÃO DE TÉCNICAS PARA  
CONCENTRAÇÃO DE ÍNDIO DE TELAS DE LCD  
E APLICAÇÃO DE ELETRO-OBTENÇÃO**

elaborada por  
**Estela Bresolin Pereira**

Como requisito parcial para obtenção do grau de  
**Mestre em Engenharia de Processos**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**



Santa Maria, 18 de dezembro de 2015.



## AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus, pelo presente mais precioso que me deu que é a vida. Por permitir que a minha caminhada até aqui fosse realizada com muita saúde, e por me dar forças para superar todos os obstáculos.

Aos meus pais, Telmo e Terezinha, por não medirem esforços para que eu concluísse os meus objetivos com êxito, me apoiando incondicionalmente em todas as etapas da vida. Também as minhas irmãs, Camila e Alexandra, por acreditarem em mim, e me motivarem a continuar. Em especial a Camila, que durante o período de mestrado nos deu o presente mais lindo que é minha sobrinha Ana Lara. Muito obrigada família, vocês são a minha base.

Ao meu companheiro Fredi, que sempre esteve ao meu lado durante essa trajetória, me incentivando, dando suporte, não permitindo que eu desistisse, pela paciência e carinho, por superar desafios e também a distância. Obrigada por ser quem você é.

Agradeço ao meu orientador, Daniel Bertuol, que teve um papel fundamental para o desenvolvimento desse trabalho, assim como o meu co-orientador Eduardo Tanabe, ambos sempre prestativos e pacientes. Muito obrigada pelo conhecimento compartilhado, pela disponibilidade de tempo, por me incentivarem e acreditarem no meu trabalho.

Agradeço aos demais professores do programa por compartilharem seus conhecimentos, contribuindo muito para o meu conhecimento e crescimento profissional. E também a todos os colegas de mestrado que viveram muitos momentos ao meu lado, onde um sempre apoiou o outro. Especialmente os colegas do LAPAM.

Aos alunos da iniciação científica, Maurício, Anna Luiza e Izabella, por terem participado deste trabalho, sempre com muita disponibilidade e interesse, e por dividirem seus conhecimentos comigo.

Agradeço em especial, a Mariana Bassaco, técnica de laboratório, pela paciência ao me ensinar a operar equipamentos, por sempre ser prestativa e disponibilizar seu tempo, pela ajuda na interpretação de resultados. Em nome da Mariana, agradeço aos demais técnicos e colaboradores do PPGPro.



## RESUMO

Dissertação de Mestrado

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos

Universidade Federal de Santa Maria

### COMPARAÇÃO DE TÉCNICAS PARA CONCENTRAÇÃO DE ÍNDIO DE TELAS DE LCD E APLICAÇÃO DE ELETRO-OBTENÇÃO

Autor: Estela Bresolin Pereira

Orientador: Daniel Assumpção Bertuol

Coorientador: Eduardo Hiromitsu Tanabe

Data e Local de Defesa: Santa Maria, 18 de dezembro de 2015.

Devido a constante introdução de novas tecnologias no mercado, o crescimento da geração de resíduos eletroeletrônicos tem ganhado importância no cenário mundial, dentre esses resíduos estão os telefones celulares. Estes equipamentos apresentam um tempo de vida útil cada vez mais curto. Os celulares são constituídos por diversos componentes, dentre eles as telas de LCD. Nessas telas há uma mistura de óxido de índio (In) e estanho (Sn), conhecida como ITO, onde de 80-90% é composta por In e 10-20% por Sn. Já existem diversos estudos que mostram condições ideais para cominuição e lixiviação das telas de LCD, assim sendo, este trabalho tem por objetivo estabelecer um método eficaz para concentrar o In presente em solução aquosa oriunda dos processos de lixiviação ácida e assim recuperar o In na forma metálica. Foram realizados testes de eletrodialise (ED), utilizando solução sintética de  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ , a fim de trabalhar com um método mais ambientalmente aceitável. Desta forma, inicialmente testou-se diferentes densidades de corrente em um tempo de 120 minutos, monitorando pH e condutividade e variação da concentração do In a cada 30 minutos. A concentração de In foi determinada por absorção atômica (AAS). A densidade de corrente mais adequada dentro das condições experimentais foi de  $0,96 \text{ mA/cm}^2$ , onde se obteve 62,77% de eficiência de corrente. Após a definição da densidade de corrente ideal aplicou-se a mesma num ensaio de 131 horas, onde resultou em uma concentração 521 mg/L de In. Apesar do emprego da eletrodialise ter conseguido concentrar a solução, o valor de 521 mg/L ainda não é suficiente para recuperar o In por eletro-obtenção. Desta forma, aplicou-se o método de extração por solventes. Utilizou-se como extrator DEHPA diluído em querosene comercial e avaliou-se o melhor tempo de contato entre as fases aquosa (A) e orgânica (O), pH, relação A:O, melhor concentração de DEHPA na fase orgânica. Para a re-extração avaliou-se a melhor concentração molar de HCl, relação A:O e tempo de contato entre as fases. As melhores condições estabelecidas foram aplicadas em solução real de In, obtida de lixiviação de telas de LCD, com concentração 32,44 mg/L. As melhores condições obtidas foram na extração a relação A:O de 40:1, em 20 minutos, com pH 0,5 e obteve-se uma eficiência de 96,67%, após aplicou-se a re-extração na solução orgânica carregada com o In, com relação de 1:10, HCl com concentração 4 M em 10 minutos, resultando em uma eficiência de 61,10% e uma concentração de 7,712 g/L de In. Também foram realizados testes de eletro-obtenção (EO), avaliando três diferentes densidades de corrente, sendo que com  $150 \text{ A/m}^2$  obteve-se uma eficiência de 50,71%, com concentração de 7 g/L. Sendo assim, duas novas etapas no processo de recuperação de In foram desenvolvidas, recuperando In em sua forma metálica dando oportunidade para novas aplicações, reduzindo o consumo de recursos naturais.

**Palavras-chave:** Índio. Telas de LCD. Eletrodialise. Extração por solventes. Eletro-obtenção.



## **ABSTRACT**

Master Thesis

Post-Graduation Program in Process Engineering

Federal University of Santa Maria

### **TECHNICAL COMPARISON FOR CONCENTRATION INDIUM OF LCD SCREENS AND ELECTROWINNING APPLICATION**

Author: Estela Bresolin Pereira

Advisor: Daniel Assumpção Bertuol

Co advisor: Eduardo Hiromitsu Tanabe

Date and Place of Defense: Santa Maria, December 18<sup>th</sup>, 2015.

Because of the constant introduction of new technologies to market growth of electronic waste generation has gained importance on the world stage, among these residues are cell phones. Deliver useful life increasingly short. Mobile phones are made up of several components, including LCD screens. In these screens there is a mixture of indium oxide (In) and tin (Sn), known as ITO, which 80-90% consists of In and 10-20% by Sn. There are already several studies that show ideal conditions for comminution and leaching of LCD screens, therefore, this study aims to establish an effective method for concentrating In present in aqueous solution coming from the acid leaching processes and thus regain In the form metal. Tests were conducted electro dialysis (ED), using synthetic solution  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  in order to work with a more environmentally acceptable method. Thus, initially tested for different current densities in a time of 120 minutes, monitoring pH and conductivity and varying the concentration of In every 30 minutes. The In concentration was determined by atomic absorption (AAS). The optimal current density was  $0.96 \text{ mA/cm}^2$ , where was obtained 62.77% current efficiency. After setting the optimal current density applied in the same test of 131 hours, which resulted in a concentration of 521 mg/L In. Despite the use of electro dialysis have been able to concentrate the solution, the value of 521 mg/L is still not enough to recover In for electrowinning. Thus, we apply the solvent extraction method. Was used as DEHPA extractant diluted in commercial kerosene and evaluated the best contact time between the aqueous phase (A) and organic (O), pH, ratio A:O, better DEHPA concentration in the organic phase. For stripping evaluated the best molar concentration of HCl, relative A:O and contact time between phases. The best conditions laid down have been applied in real solution In, obtained leaching LCD screens, with concentration 32.44 mg/L. The best conditions are obtained in the extraction ratio A:O of 40:1, in 20 minutes, at pH 0,5 e obtained a 96,67% efficiency applied after the stripping in the loaded organic solution with In, with respect to 1:10 with concentration of HCl 4M in 10 minutes, resulting in a efficiency of 61,10% and concentration of 7,712 g/L In. Also performed were tests electrowinning (EO) evaluated three different current densities, and  $150 \text{ A/m}^2$  was obtained a 50.71% efficiency at a concentration of 7 g/L. Therefore, two further phases in In recovery process were developed in recovering In its metallic form giving opportunity for new applications, reducing the consumption of natural resources.

**Keywords:** Indium. LCD screens. Electro dialysis. Solvent extraction. Electrowinning.



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Mercado Oficial de Telefones celulares.....	29
Tabela 2 - Mercado de PCs (em mil unidades).....	30
Tabela 3 - Produção de televisores – Zona Franca de Manaus (em mil unidades).....	31
Tabela 4 - Teor de índio em alguns minerais.....	33
Tabela 5 - Média do preço anual de índio (dólar/kg).....	34
Tabela 6 - Produção mundial de índio (toneladas).....	35
Tabela 7 - Reagentes de extração de solventes.....	46
Tabela 8 - Densidades de correntes testadas com sulfato de índio com concentração de 10 mg/L, com pH na faixa de 2,1 a 2,5.....	58
Tabela 9 - Extração percentual (E%) de índio na solução diluída.....	80



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama esquemático que ilustra o princípio da eletrodialise (STRATHMANN, H., 2010). .....	38
Figura 2 - Extração em estágio único (Adaptado de BERTUOL, <i>et. al.</i> , 2015).....	44
Figura 3 - Esquema de montagem de célula de dois compartimentos de um sistema de eletro-obtenção (BERTUOL, D. A., <i>et. al.</i> , 2012).....	50
Figura 4 - Roteiro de trabalho utilizado. ....	53
Figura 5 - Sistema de bancada utilizado para testes de ED com níquel. ....	55
Figura 6 - Esquema de montagem do sistema de eletrodialise utilizado nos ensaios. ....	56
Figura 7 - Membranas de troca iônica utilizadas nos ensaios de eletrodialise. a) membrana catiônica e b) membrana aniônica. ....	56
Figura 8 - Transporte esperado para as espécies em solução sob efeito de um campo elétrico, em função da íon-seletividade das membranas, para teste com metal In. Onde CA é o compartimento anódico, CC é o compartimento central e CCat é o compartimento catódico....	57
Figura 9 - Sistema de eletrodialise utilizado para testes com índio, onde C é a membrana de troca catiônica e A é a membrana aniônica, (+) é o ânodo e (-) é o cátodo. ....	59
Figura 10 - Sistema de ED utilizado para aplicação da determinação de corrente ótima determinada. ....	60
Figura 11 - Sistema de eletro-obtenção.....	63
Figura 12 - Extração percentual de níquel nos ensaios de eletrodialise, para diferentes densidades de corrente, em 120 minutos de ensaio, com pH entre 2 e 2,5. ....	65
Figura 13 - Variação da concentração de níquel na solução concentrada, em relação ao tempo de ensaio, para diferentes densidades de corrente, com pH de 2 a 2,5. ....	66
Figura 14 - Variação da concentração de níquel na solução diluída, em relação ao tempo de ensaio, para diferentes densidades de corrente, com pH de 2 a 2,5. ....	67
Figura 15 - Membrana de troca catiônica com a tela de proteção após os testes com as seis densidades de corrente propostas. ....	68
Figura 16 - Membrana de troca catiônica e telas separadas. ....	68
Figura 17 - Variação do pH das soluções de níquel concentradas durante o ensaio de 120 minutos para as seis diferentes densidades de corrente aplicadas. ....	69
Figura 18 - Variação do pH das soluções de níquel diluídas durante o ensaio de 120 minutos para as seis diferentes densidades de corrente aplicadas. ....	70
Figura 19 - Variação do pH da solução anódica durante o ensaio de 120 minutos para as seis diferentes densidades de corrente aplicadas. ....	70
Figura 20 - Comportamento da condutividade das soluções concentradas durante ensaio de 120 minutos, com pH entre 2 e 2,5. ....	71
Figura 21 - Comportamento da condutividade das soluções diluídas durante ensaio de 120 minutos, com pH entre 2 e 2,5. ....	72
Figura 22 - Diagrama de especiação para índio, gerado a partir do software Hydra-Medusa. ...	73
Figura 23 - Variação de pH das soluções de índio concentrada durante os ensaios de bancada durante ensaio de 120 minutos. ....	73
Figura 24 - Variação de pH das soluções de índio diluídas durante os ensaios de bancada durante ensaio de 120 minutos. ....	74
Figura 25 - Variação do pH da solução condutora durante os ensaios de bancada durante ensaio de 120 minutos. ....	75

Figura 26 - Comportamento da condutividade das soluções concentradas ao longo do tempo de ensaio.....	76
Figura 27 - Comportamento da condutividade das soluções diluídas ao longo do tempo do ensaio.....	76
Figura 28 - Comportamento da condutividade da solução condutora ao longo do tempo de ensaio.....	77
Figura 29 - Variação da concentração de índio durante ensaio de bancada na solução concentrada durante ensaio de 120 minutos.....	78
Figura 30 - Variação da concentração de índio durante ensaio de bancada na solução diluída durante ensaio de 120 minutos. ....	78
Figura 31 - Extração percentual de índio na solução diluída nos ensaios de eletrodialise, para diferentes densidades de corrente, em 120 minutos. ....	79
Figura 32 - Variação do pH das soluções diluída e concentrada ao longo das 131h de ED, com densidade de corrente de 0,96 mA.cm <sup>-2</sup> . ....	81
Figura 33 - Variação do pH da solução anódica ao longo das 131h de ED, com densidade de corrente de 0,96 mA.cm <sup>-2</sup> .....	82
Figura 34 - Comportamento da condutividade das soluções concentrada, diluída e anódica durante as 131 horas de ensaio, com densidade de corrente de 0,96 mA.cm <sup>-2</sup> . ....	83
Figura 35 - Comportamento da potência (W) durante o ensaio final de ED, durante 131 horas, com densidade de corrente de 0,96 mA.cm <sup>-2</sup> . ....	84
Figura 36 - Variação da concentração de índio, na solução diluída, durante 50 horas de teste, com densidade de corrente de 0,96 mA.cm <sup>-2</sup> . ....	85
Figura 37 - Variação da concentração de índio, na solução diluída, de 51 a 89 horas de ensaio, com densidade de corrente de 0,96 mA.cm <sup>-2</sup> . ....	86
Figura 38 - Variação da concentração de índio, na solução diluída, de 90 a 131 horas de ensaio com densidade de corrente de 0,96 mA.cm <sup>-2</sup> . ....	87
Figura 39 - Variação da concentração de índio, da solução concentrada, de 0 a 131 horas de ensaio de ED, com aplicação da densidade de corrente de 0,96 mA.cm <sup>-2</sup> . ....	88
Figura 40 - Alteração na coloração da solução diluída ao longo do ensaio de ED de 131 horas com aplicação da densidade de corrente de 0,96 mA.cm <sup>-2</sup> . ....	89
Figura 41 - Membranas de troca iônica e telas de proteção após 131 horas de ensaio, sendo a) membrana de troca catiônica e b) membrana de troca aniônica.....	90
Figura 42 - Sistema montado para ensaios de extração por solventes. ....	91
Figura 43 - Determinação do tempo ótimo de contato, em minutos, entre as fases A e O, com relação A:O de 6:1, pH 0,5, rotação de 800 rpm, e fase O com 20% de DEHPA.....	92
Figura 44 - Influência do pH para extração de índio da solução aquosa, com relação A:O de 6:1, tempo de 3 minutos e fase O com 20% de DEHPA. ....	93
Figura 45 - Solução A com diferentes faixas de pH após realização da extração. ....	93
Figura 46 - Verificação da melhor relação A:O, com pH 0,5 e tempo de 3 minutos e O com 20% DEHPA. ....	94
Figura 47 - Avaliação da extração de índio com diferentes tempos, com relação A:O de 9:1, com pH 0,5 e O com 20% DEHPA.....	95
Figura 48 - Avaliação da extração de índio com diferentes relações A:O com tempo de 5 minutos, com pH 0,5 e O com 20% DEHPA. ....	95

Figura 49 - Variação da concentração molar de HCl em função da eficiência (%) para definir a concentração ótima, sendo fase O 20% de DEHPA, com tempo de contato de 5 minutos, com relação A:O de 1:1. ....	96
Figura 50 - Variação da relação A:O em função da eficiência (%), com HCl 4M, sendo fase O 20% de DEHPA, com tempo de contato de 5 minutos. ....	97
Figura 51 - Concentração de índio obtida após re-extração com diferentes razões A:O, com HCl 4M e tempo de 5 minutos. ....	98
Figura 52 - Avaliação da eficiência de extração de índio da solução A com diferentes concentrações de DEHPA na solução O, pH 0,5 e tempo de 5 minutos, com relação A:O de 1:1. ....	98
Figura 53 - Avaliação da eficiência de extração de índio da solução aquosa utilizando diferentes concentrações A:O, com pH 0,5 e tempo de 5 minutos, e a fase O com 30% de DEHPA. ....	99
Figura 54 - Avaliação da eficiência de extração de In da solução A, utilizando as concentrações 30:1 e 40:1 com diferentes tempos, sendo o pH 0,5 e a fase O composta por 30% de DEHPA. ....	100
Figura 55 - Avaliação da eficiência de re-extração aplicando diferentes tempos, com HCl 4M e relação A:O de 1:10. ....	101
Figura 56 - Avaliação da concentração no teste de re-extração com diferentes tempos, com HCl 4M e relação A:O de 1:10. ....	101
Figura 57 - Avaliação da eficiência da re-extração com aumento da temperatura, com relação A:O de 1:10, HCl 4M e tempo de 10 minutos. ....	102
Figura 58 - Concentração de índio em mg/L, após aplicação de re-extração com diferentes temperaturas e relação A:O de 1:10, HCl 4M e tempo de 10 minutos. ....	102
Figura 59 - Eficiência da extração líquido-líquido para índio e estanho, em solução real, com relação A:O de 40:1, sendo O 30% de DEHPA, tempo de 20 minutos e pH 0,58. ....	103
Figura 60 - Eficiência de re-extração para índio e estanho, em solução real, com relação A:O de 1:10, HCl 4 M e tempo de 10 minutos. ....	104
Figura 61 - Concentração obtida após re-extração, com solução real, com relação A:O de 1:10, HCl 4 M e tempo de 10 minutos. ....	104
Figura 62 - Teste de eletro-obtenção realizados no béquer. ....	105
Figura 63 - Determinação da densidade de corrente ideal, com pH de 1,5, temperatura ambiente, tempo de 120 minutos, com solução sintética de $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ . ....	106
Figura 64 - Eficiência de corrente avaliada a cada 30 minutos de ensaio, com pH de 1,5, temperatura ambiente e solução sintética de índio. ....	106
Figura 65 - Depósitos metálicos de índio obtidos após testes de eletro-obtenção com densidades de corrente de 150, 600 e 1200 A/m <sup>2</sup> , em temperatura ambiente, com pH 1,5 e solução sintética de índio. ....	107



## Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>23</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>25</b>
2.1 Objetivo geral.....	25
2.2 Objetivos específicos.....	25
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>27</b>
3.1 Resíduos eletrônicos.....	27
3.2 Índio .....	31
3.2.1 Fontes de índio e mercado internacional .....	33
3.2.2 Utilização .....	35
3.3 Eletroquímica .....	36
3.4 Fundamentos do processo de eletrodialise .....	37
3.4.1 Montagem de um sistema de eletrodialise .....	38
3.4.2 Membranas íon seletivas .....	39
3.4.3 Eletrodos .....	40
3.4.4 <i>Fouling</i> (Incrustação na membrana).....	40
3.4.5. Extração percentual .....	42
3.4.6 Aspectos econômicos no sistema de eletrodialise .....	42
3.5 Extração líquido-líquido.....	42
3.5.1 Extratores .....	44
3.5.2 Solventes .....	47
3.5.3 Estudos de aplicação da extração líquido-líquido .....	47
3.6 Eletro-obtenção .....	49
3.6.1 Eficiência de corrente.....	50
3.6.2 Eletro-obtenção aplicada o índio.....	51
3.7 Lixiviação.....	51
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>53</b>
4.1 Ensaio de eletrodialise .....	54
4.1.1 Testes preliminares.....	54
4.1.2 Testes com índio.....	55
4.1.2.1 Montagem do sistema de eletrodialise utilizado para os testes .....	55
4.1.2.2 Membranas .....	56
4.1.2.3 Determinação da densidade de corrente ótima .....	57
4.1.2.4 Aplicação da densidade de corrente ótima determinada .....	59

4.1.2.5 Reagentes e equipamentos auxiliares .....	60
4.2 Testes de extração líquido-líquido .....	61
4.2.1 Ensaios de bancada.....	61
4.2.2 Extração.....	61
4.2.3 Re-extração.....	62
4.3 Eletro-obtenção .....	62
4.4 Lixiviação de índio.....	64
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>65</b>
5.1 Aplicação de eletrodialise com solução de níquel.....	65
5.1.1 Extração Percentual (Ep%) .....	65
5.1.2 Variação da concentração de níquel durante os ensaios.....	66
5.1.3 Variação do pH durante os ensaios de bancada.....	68
5.1.4 Comportamento da condutividade das soluções diluídas e concentradas .....	71
5.2 Aplicação da eletrodialise para determinação da corrente mais adequada para concentração de índio.....	72
5.2.1 Variação do pH das soluções.....	72
5.2.2 Comportamento da condutividade durante os ensaios .....	75
5.2.3 Variação da concentração de índio durante os ensaios .....	77
5.2.4 Extração percentual (Ep%) de In.....	79
5.3 Concentração de índio a partir da densidade de corrente ótima .....	80
5.3.1 Variação do pH das soluções.....	80
5.3.2 Comportamento da condutividade das soluções .....	82
5.3.3 Comportamento da potência ao longo do ensaio.....	84
5.3.4 Variação da concentração de índio.....	84
5.4 Ensaios de extração por solventes .....	90
5.4.1 Definição melhor tempo de contato para extração .....	91
5.4.2 Variação da acidez da fase aquosa .....	92
5.4.3 Estudo da melhor relação A:O .....	94
5.4.4 Re-extração com diferentes concentrações molares de HCl .....	96
5.4.5 Re-extração com diferentes concentrações de A:O.....	97
5.4.6 Ensaio de extração com diferentes concentrações de DEHPA .....	98
5.4.7 Determinação do tempo ótimo para a re-extração.....	100
5.4.8 Avaliação da influência da temperatura na re-extração .....	101
5.4.9 Aplicação das condições ótimas de extração e re-extração utilizando uma solução real obtida na lixiviação de telas de LCD.....	102

5.5 Ensaio de eletro-obtenção de índio.....	105
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>109</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>111</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>113</b>



## 1. INTRODUÇÃO

Todos os dias, novos modelos, tamanhos e configurações de equipamentos eletroeletrônicos chegam ao mercado consumidor, e após seu ciclo de vida útil, passam a ser considerados resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE). Os equipamentos de telecomunicação tornam-se obsoletos com mais facilidade. Pode-se considerar que, o volume de REEE cresce proporcionalmente com a agilidade da inserção de novas tecnologias no mercado (ABDI, 2013).

Os REEE têm sido apontados como fontes secundárias de vários metais, que ao não serem recuperados, geram perda de recursos, pois mais matérias-primas precisam ser extraídas e transformadas para utilização em novos produtos (WILLIAMS, I.; OGONDO, F.; CHERRETT, T., 2011). Os telefones celulares, bem como os demais produtos eletroeletrônicos, possuem em sua composição uma vasta variedade de componentes, como teclado, bateria, antena, tela de cristal líquido, placa de circuito impresso e demais acessórios, estes que por sua vez são produzidos com o uso de diversos elementos (GEYER, R.; BLASS, V. D., 2010).

Entre os diversos resíduos tecnológicos em desuso, estão as telas de LCD (*liquid crystal display*), utilizadas em aparelhos celulares, televisores, relógios, computadores portáteis, dentre outros equipamentos. As telas de LCD possuem em sua composição uma mistura de óxido de estanho e índio (chamado de ITO), que estão em uma das multicamadas de materiais no qual as telas consistem. O ITO é composto de 80 a 90% de óxido de índio e 10 a 20% de óxido de estanho. A vida útil dessas telas é de aproximadamente 3 a 5 anos (JINHUI LI, 2009).

De acordo com a ABINEE (Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica), entre 2009 e 2014 houve um crescimento no mercado de *smartphones* de 2730%, atingindo um faturamento de R\$ 153,8 bilhões em 2014. Devido ao alto consumo de produtos eletrônicos e a quantidade limitada disponível de minérios do qual o elemento índio é extraído, a previsão é que até 2020 não existirão mais reservas deste elemento na crosta terrestre (SAMI, 2001).

Para a recuperação do índio os métodos mais tradicionais utilizados são as rotas pirometalúrgica e hidrometalúrgica, que incluem principalmente incineração e lixiviação, seguido de extração por solventes (DODBIBA, G. et al., 2012). Mesmo já havendo pesquisas a respeito ainda se faz necessário o desenvolvimento de outros

métodos, mais eficazes, para a recuperação de índio a partir de resíduos (VIROLAINEN, S.; IBANA, D.; PAATERO, E., 2011).

A técnica de eletrodialise, que consiste no emprego de membranas íon seletivas, utilizada inicialmente para produção de água potável a partir de água do mar, tem encontrado um grande número de novas aplicações na indústria de processos químico (STRATHMANN, H., 2010). É uma das técnicas usadas para separação e concentração de sais, ácidos e bases (SANTAROSA, *et. al.*, 2002). Esta técnica tem desempenhado um papel importante no desenvolvimento de uma produção mais eficiente e seletiva com um consumo reduzido de matérias primas, energia e água. O processo de membrana foi introduzido a fim de tratar a água do processo para reuso, e para a reutilização e valorização de subprodutos potenciais (BERNARDES, A. M., *et. al.*, 2014).

Outra tecnologia eficiente na recuperação de subprodutos potenciais é a extração por solventes. Segundo FLETT (2005), a extração por solventes tem sido um dos processos de separação mais importantes da hidrometalurgia e que extratores a base de fósforo provaram ser de particular importância. Através dessa tecnologia é possível obter excelentes resultados na recuperação de metais de alto valor agregado.

Já existem diversos trabalhos que realizaram a lixiviação de telas de LCD de diferentes formas (SILVEIRA, *et. al.* 2015 e ROCCHETTI, *et. al.* 2015) com a finalidade de obter índio em solução, porém sempre resultam em soluções com concentrações baixas de índio. Este trabalho tem por objetivo avaliar a aplicação de eletrodialise e extração por solventes a fim de concentrar índio em solução, para que posteriormente seja realizada a aplicação de eletro-obtenção, com intuito de recuperar o índio da solução em sua forma metálica.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo principal deste trabalho é estudar e definir uma metodologia que seja eficiente na concentração de índio em solução. Foram avaliadas as melhores condições operacionais com o intuito de obter uma solução de índio com a maior concentração possível, de forma a tornar viável a aplicação da eletro-obtenção na recuperação de índio metálico.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Realizar a montagem do sistema de eletrodálise e realizar testes preliminares;
- Determinar a densidade de corrente mais adequada dentro das condições experimentais para a concentração de índio avaliando a melhor extração percentual;
- Realizar teste de longa duração com a densidade de corrente ótima definida anteriormente para concentrar o máximo possível de índio. Determinar as variáveis influentes no processo;
- Realizar testes de extração líquido-líquido e re-extração avaliando as condições mais adequadas de operação (tempo, pH, relação A/O, concentração ótima de HCl e de DEHPA);
- Verificar a possibilidade de obter o índio na forma de um depósito metálico a partir de eletro-obtenção, de solução sintética, com a concentração máxima obtida nos testes.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Resíduos eletrônicos

Em razão da constante inovação tecnológica e da grande demanda da população pelos novos dispositivos, no mundo todo toneladas de aparelhos eletrônicos são descartados anualmente, na grande maioria das vezes no lixo doméstico, ou sem a destinação final ambientalmente correta, promovendo assim a contaminação do meio ambiente em geral.

A indústria de equipamentos eletroeletrônicos (EEE) possui diversos produtos e tecnológicas inovadoras que contribuem para a eficiência energética e produtividade de indústrias e empresas de quase todos os segmentos. Porém, esta também tem desafios, como a logística reversa, ou seja, recolher e dar destino ambientalmente adequado a produtos como computadores, celulares e eletrodomésticos que chegaram ao fim de sua vida útil (ABINEE, 2012).

Todos os dias, novos modelos, tamanhos e configurações de equipamentos eletroeletrônicos chegam ao mercado consumidor, e após seu ciclo de vida útil, passam a ser considerados resíduos eletroeletrônicos (REEE). Tornam-se obsoletos com mais facilidade os equipamentos de telecomunicação, que são substituídos mais facilmente. Pode-se considerar que, o volume de REEE cresce proporcionalmente com a agilidade da inserção de novas tecnologias no mercado (ABDI, 2013).

Os REEE têm sido apontados como fontes secundárias de vários metais, que ao não serem recuperados, geram perda de recursos, pois mais matérias-primas precisam ser extraídas e transformadas para utilização em novos produtos (WILLIAMS, I.; OGONDO, F.; CHERRETT, T., 2011).

Os telefones celulares, bem como os demais produtos eletroeletrônicos, possuem em sua composição uma vasta variedade de componentes, como teclado, bateria, antena, tela de cristal líquido, placa de circuito impresso e demais acessórios, estes que por sua vez são produzidos com o uso de diversos elementos (GEYER, R.; BLASS, V. D., 2010).

Entre os diversos resíduos tecnológicos em desuso, estão as telas de LCD (*liquid crystal display*), utilizadas em aparelhos celulares, televisores, relógios, computadores portáteis, dentre outros equipamentos.

As telas de LCD possuem em sua composição uma mistura de óxido de estanho e índio (chamado de ITO), que está entre uma das multicamadas que constituem as telas. O ITO é composto de 80 a 90% de óxido de índio e 10 a 20% de óxido de estanho. A vida útil dessas telas é de aproximadamente 3 a 5 anos (JINHUI LI, 2009).

Devido ao alto consumo de produtos eletrônicos e a quantidade disponível de minérios do qual o índio é extraído, estima-se que até 2020 não existirá mais reservas deste elemento na crosta terrestre. Até o momento não foi encontrado nenhum substituto com as suas características, como alta definição da resolução de imagens em função de sua transparência, baixo consumo de energia, peso leve, entre outros (SAMI, 2001).

Em 2010, no Brasil, foi aprovada a Lei 12.305 que trata sobre a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), que se refere à responsabilidade de coleta destes materiais e determina que o fabricante é o responsável pela coleta dos equipamentos pós consumo. No entanto a PNRS não apresenta uma política que vise a recuperação de materiais que possuem alto valor agregado presente nos resíduos tecnológicos, bem como o tratamento de resíduos tóxicos que são gerados quando os mesmos são descartados no meio ambiente.

Para elementos que são importantes para o desenvolvimento tecnológico como, por exemplo, platina, índio, gálio, há pouca ou nenhuma reciclagem. No final da sua vida, os produtos que contém esses elementos, como telefones celulares, televisores e computadores, estão acabando em aterros ou sendo incinerados, e os elementos conseqüentemente perdidos (JUNG, 2009).

Segundo a ABINEE (Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica), a indústria eletroeletrônica registrou um faturamento de R\$ 153,8 bilhões no ano de 2014, um pouco abaixo de 2013 que ficou com R\$ 156,7 bilhões, porém se comparada aos anos de 2007 (R\$ 111,7 bilhões), 2008 (R\$ 123,1 bilhões), 2009 (111,8 bilhões), 2010 (R\$ 124,4 bilhões), 2011 (R\$ 138,1 bilhões) e 2012 (R\$ 144,5 bilhões), ainda pode-se observar que teve um aumento significativo em seu faturamento.

A Tabela 1 apresenta o mercado oficial de telefones celulares, esta Tabela, assim como as Tabelas 2 e 3 foram adaptadas do panorama econômico lançado pela ABINEE no início de 2015. Nestas, podem-se comparar o crescimento ou declínio dos indicadores do ano de 2009 a 2014.

Tabela 1 - Mercado Oficial de Telefones celulares.

<b>INDICADORES</b>	<b>2009</b>	<b>2010</b>	<b>2011</b>	<b>2012</b>	<b>2013</b>	<b>2014</b>
Mercado total de telefones celulares <sup>(1)</sup>	47,5	52,8	65,4	58,2	65,6	70,3
Mercado de celulares tradicionais <sup>(1)</sup>	45,5	47,9	56,4	42,2	30,4	15,8
Mercado de smartphones <sup>(1)</sup>	2,0	4,9	9,0	16,0	35,2	54,6
Exportações totais de telefones celulares <sup>(1)</sup>	16,3	13,2	7,4	3,4	1,9	0,7
Importações totais de telefones celulares <sup>(1)</sup>	4,0	7,3	15,7	16,8	11,9	10,4
Acesso móvel pessoal <sup>(1)</sup>	173,9	202,9	242,2	261,8	271,1	280,7
Densidade de acesso móvel pessoal <sup>(2)</sup>	90,5	104,7	123,9	132,8	136,5	138,0

(1) Em milhões de unidades;

(2) Acessos por 100 habitantes.

Fonte: ABINEE, 2015.

Observa-se um crescimento de 2730% do mercado de smartphones comparando 2009 e 2014. E uma redução de 303% do mercado de celulares tradicionais. Também ressalta-se o significativo aumento da importação total de telefones celulares que saiu de 4,0 milhões de unidades para 10,4 milhões de unidades.

A Tabela 2 mostra a evolução do mercado de computadores, *notebooks*, *netbooks* e *tablets*.

Tabela 2 - Mercado de PCs (em mil unidades).

<b>VENDAS</b>	<b>2007</b>	<b>2008</b>	<b>2009</b>	<b>2010</b>	<b>2011</b>	<b>2012</b>	<b>2013</b>	<b>2014</b>
<b>Mercado Total de PCs</b>	10673	11893	11482	14189	15854	15514	13945	10335
- Desktops	9123	8673	7687	7981	7500	6582	5748	3974
- Notebooks e Netbooks	1551	3219	3795	6208	8354	8932	8196	6361
<b>Mercado Oficial de PCs</b>	5896	7568	7321	10180	12050	11939	11063	8826
- Desktops	4707	4849	3848	4279	4008	3305	3066	2590
- Notebooks e Netbooks	1190	2719	3473	5901	8042	8634	7997	6236
<b>Mercado Não Oficial de PCs</b>	4777	4325	4161	4009	3804	3575	2882	1509
- Desktops	4416	3825	3839	3702	3492	3277	2682	1384
- Notebooks e Netbooks	361	500	322	307	312	298	199	125
<b>Mercado Total de Tables</b>	n.d.	n.d.	n.d.	113	1144	3267	8386	9463

n.d. = não disponível

Fonte: ABINEE, 2015.

Na Tabela 2, pode-se observar, em especial, a inserção de *tablets* no mercado brasileiro, sendo estes no ano de 2014 comercializados em volume muito superior se comparado no mesmo ano com o volume comercializado de *notebooks* e *netbooks* e computadores *desktops*. Indicando uma tendência também de maior descarte nos próximos anos de *tablets*, que também são confeccionados com telas de LCD, possuindo ITO em sua composição. De 2007 a 2009 não foi possível estimar a comercialização de *tablets* devido ao seu consumo ser muito baixo, já comparando 2010 a 2014, teve um aumento de 849,46% na comercialização. Houve um crescimento significativo no mercado de *notebooks* e *netbooks* de 2009 a 2014, e um decréscimo no mercado de *desktops* de 2009 a 2014, como pode ser observado na Tabela 2.

Na Tabela 3, pode-se avaliar a significativa produção de televisores com tela de LCD, que aumentou em 15 vezes de 2007 a 2014. Já as telas de tubo estão diminuindo bruscamente a produção no polo de produção de Manaus. Porém, ao observar a produção total de televisores, o aumento não foi tão significativo, com apenas 1,28 vezes. Observa-se, então, que a produção de televisores com tela de LCD (que contém índio em sua composição), é a que mais cresceu em produção durante o período de 2007 a 2014, e os televisores com telas de tubo tornaram-se praticamente desprezíveis.

Tabela 3 - Produção de televisores – Zona Franca de Manaus (em mil unidades).

PRODUÇÃO	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
<b>Produção Total de televisores</b>	11347,6	10991,9	9036,2	12065,5	13668,5	13718,2	14745,7	14536,7
- Televisor de Tubo – CRT <sup>(1)</sup>	10352,6	7978,8	4906,0	3601,3	2588,4	1082,0	964,1	105,3
- Televisor com tela de plasma	191,4	342,5	313,2	427,4	407,5	440,8	957,5	1811,2
- Televisor com tela de LCD <sup>(2)</sup>	803,6	2670,6	3817,0	8036,8	10672,6	12195,4	12824,1	12620,2

(1) CRT – *Cathode Ray Tube* – Tubos de Raios Catódicos;

(2) LCD – *Liquid Crystal Display* – Display de Cristal Líquido.

Fonte: ABINEE, 2015.

### 3.2 Índio

O Índio faz parte da família do boro, grupo 13 na tabela periódica, encontrando-se no bloco  $p$ , este bloco possui como característica metais que não são tão eletropositivos para perder elétrons com facilidade, nem tão eletronegativos para ganhá-los facilmente. É o primeiro grupo do bloco  $p$ , e seus membros têm configuração eletrônica  $ns^2np^1$ , logo, espera-se que seu número de oxidação máxima seja +3. O índio

possuí número atômico 49, tem como símbolo In, massa molar de 114,82 g.mol<sup>-1</sup>, ponto de fusão de 156 °C, ponto de ebulição de 2080 °C, densidade de 7,29 g.cm<sup>-3</sup> e é um metal prata-esbranquiçado (ATKINS e JONES, 2006). O índio é um metal macio, brilhante e cristalino. Encontra-se distribuído em pequenas quantidades em muitos minerais na crosta terrestre, e sua abundância pode ser comparada a da prata, que é de 0,1 µg.g<sup>-1</sup>. Ressalta-se que o índio é considerado como um dos metais não-ferrosos semiprecioso. Foi descoberto por Reich e Richter em 1863, na Alemanha, mas aplicações comerciais não foram empregadas até 1934. O nome “índio” foi atribuído devido à cor *índigo blue* de seu espectro (ALFAZANTI, 2003).

É um metal de recursos relativamente limitados, sua extração se dá principalmente como subproduto de minérios de zinco, variando de 1 a 100 g/t, valor menor do que seu conteúdo em telas LCDs, que é de aproximadamente 1400 mg/kg, segundo MEC, 2014. Sendo assim, as telas LCDs obsoletas que em primeiro momento são consideradas como resíduos sem valor agregado podem passar a ser um valioso recurso alternativo para a extração de índio (DODBIBA, G. et al., 2012; VIROLAINEN, S.; IBANA, D.; PAATERO, E., 2011).

O índio possui propriedades altamente plásticas que são mantidas inalteradas em temperaturas criogênicas, resistente a intensas deformações sob compressão, não se rompe facilmente e é soldado a frio. É comum a adição de pequenas quantidades de índio em ligas metálicas para aumentar a dureza dos materiais e a resistência à corrosão. Não é oxidado pelo oxigênio ou ar, em temperatura ambiente. A dissolução do mesmo ocorre com facilidade em ácidos aquecidos. Possui a característica de formar ligas com a grande maioria dos metais, assim sendo, tem uma alta aplicabilidade (ZUCCHERATTE, A. C. V., 2013 apud FORTES, 1999, 2003). Possui também, a propriedade do metal, ou liga fundida de revestir por fricção a superfície de vidros, micas, quartzo, cerâmicas vítreas e certos óxidos metálicos. Retém a sua flexibilidade e maleabilidade até temperaturas próximas ao zero absoluto (ALFAZANTI, 2003).

Para recuperação de índio os métodos mais tradicionais utilizados são as rotas pirometalúrgica e hidrometalúrgica, que incluem principalmente a lixiviação, seguido de extração por solventes (DODBIBA, G. et al., 2012). Mesmo já havendo pesquisas a respeito ainda se faz necessário o desenvolvimento de outros métodos, mais eficazes, para a recuperação de índio a partir de resíduos (VIROLAINEN, S.; IBANA, D.; PAATERO, E., 2011).

### 3.2.1 Fontes de índio e mercado internacional

O mineral mais comum contendo zinco é a esfalerita (ZnS), que está muitas vezes associado com galena (sulfureto de chumbo). No entanto, também está associado com estanho, chumbo, cobre e minério de ferro. Sulfetos de zinco são encontrados em minério em associação com calcário ou rochas dolomíticas. Traços de índio, gálio, tálio são encontrados na esfalerita. As concentrações mais elevadas conhecidas de índio são encontradas em minério de sulfeto associados com minerais portadores de estanho. Uma fonte de índio com alta qualidade se encontra na Bolívia, geralmente as concentrações de índio variam de 10 a 20 ppm, porém, níveis mais elevados são encontrados em depósitos de estanho localizados no Reino Unido e no Canadá (ALFAZANTI, 2003).

Tabela 4 - Teor de índio em alguns minerais.

<b>Mineral</b>	<b>Composição</b>	<b>Teor de índio -1 (<math>\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}</math>)</b>
Esfarelita	ZnS	0,5 a 10.000
Galena	PbS	0,5 a 100
Calcopirita	CuFeS <sub>2</sub>	0 a 1.500
Enargita	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	0 a 100
Bornita	Cu <sub>2</sub> FeS <sub>4</sub>	1 a 1.000
Covelita	CuS	0 a 500
Calcocita	Cu <sub>2</sub> S	0 a 100
Pirita	FeS <sub>2</sub>	0 a 50
Estanita	Cu <sub>2</sub> FeSnS	5 a 1.500
Cassiterita	SnO <sub>2</sub>	0,5 a 13.500

Fonte: FERREIRA (2003)

Cerca de 570 toneladas de índio foram produzidas a partir de fontes primárias em 2008. A maior parte do abastecimento principal de índio no mundo origina como subproduto do processamento de minérios de zinco extraídos na China, Peru e Austrália. Outra fonte de fornecimento de índio primário são minas de outros tipos de metais, principalmente, cobre, chumbo, estanho e metais preciosos. A maioria das fundições de refino de índio se encontram no Canadá, China, Japão e República da Coreia (USGS, 2015).

De acordo com o relatório feito pela USGS (*United States Geological Survey*) no início de 2015, o índio não foi obtido a partir de minérios nos Estados Unidos da América (EUA) em 2014. A produção de óxido de índio-estanho (ITO) continua a representar a maior parte do consumo mundial de índio. Revestimentos de película fina de ITO foram utilizados principalmente para fins de condutores elétricos em uma variedade de monitores de telas planas (LCD). Com base nos recentes níveis anuais de importação, o consumo interno dos EUA varia entre 100 e 150 toneladas. O valor estimado do índio primário consumido no mercado interno dos EUA em 2014, com base no preço médio da balança comercial de Nova Iorque, foi entre 69,5 e 104 milhões de dólares (USGS, 2015).

Tabela 5 - Média do preço anual de índio (dólar/kg).

<b>Origem</b>	<b>2010</b>	<b>2011</b>	<b>2012</b>	<b>2013</b>	<b>2014</b>
U.S.A	565	720	650	615	735
Japão	546	680	510	575	700

Fonte: USGS.

Em 2014 o preço médio anual nos EUA de índio, foi de US\$ 735 por Kg, ou seja, cerca de 20% a mais do que em 2013. De acordo com relatórios de mercado mundial, o consumo de índio aumentou ligeiramente de 2014 se comparado a 2013, para cerca de 1500 toneladas. Japão e República da Coreia são os principais responsáveis pela maior parte da produção mundial de ITO. O aumento do consumo de índio teria sido impulsionado pelo aumento da demanda por televisões de LCD nos países em desenvolvimento e para *smartphones* e *tablets*, que utilizam pequenos painéis de LCD.

Tabela 6 - Produção mundial de índio (toneladas).

Países	Produção de Refinaria	
	2013	2014
Estados Unidos	-	-
Bélgica	30	30
Canadá	65	65
China	415	420
França	33	48
Japão	72	72
República da Coreia	150	150
Peru	11	11
Rússia	13	13
<b>Total mundial</b>	799	820

Fonte: USGS.

### 3.2.2 Utilização

As telas planas de *liquid crystal displays* (LCD) para monitores de computadores, televisores de tela plana e celulares, são a principal aplicação do índio (como uma liga composta por óxido de índio e estanho - ITO). Consumindo mais de 50% da produção primária mundial de índio, estes dispositivos provavelmente continuarão a dominar o mercado deste elemento para um futuro previsível. Quase todo o índio recuperado da fabricação de produtos eletrônicos também é usado para a produção de monitores de tela plana.

A adição de índio em ligas contendo bismuto, chumbo, estanho e cádmio diminuem seus pontos de fusão, sendo utilizadas, entre demais aplicações, em dispositivos de segurança contra incêndio e reguladores de temperatura (ALFAZANTI, 2003). Com a adição de índio de alta pureza em materiais, pode-se ter uma melhor resistência à corrosão e propriedade anti-atritante, por isso são utilizados em motores de aviões e também de automóveis de alto desempenho. Uma importante utilização do índio é a fabricação de semicondutores como InSb, InAs e InP, devido a sua capacidade

de emitir ou absorver radiação eletromagnética na região próxima ou mediana do espectro infra-vermelho (FERREIRA, 2003).

Uma empresa japonesa, CIGS, está no processo de construção da sua quarta planta de produção de células solares na região de Tohoku, no Japão. A previsão era da empresa iniciar a sua produção já em 2015. A empresa é um grande produtor em massa de células solares e consumiu cerca de 20 toneladas por ano de índio em suas três outras fábricas de produção de células solares em Miyazaki (região de Kyushu). Na China, dois projetos de grande escala de produção de ITO estão em desenvolvimento e deverão começar a produzir no final de 2015. Uma vez em operação eles irão aumentar o consumo de índio na China, que foi relatada a ser cerca de 70 toneladas em 2013. Uma das plantas em construção, localizada em Quingyuan, teria capacidade de produção de 200 toneladas de ITO por ano, já a outra planta não divulgou informações sobre a capacidade (USGS, 2015).

Células fotovoltaicas e outras utilizações podem aumentar a procura de índio. A adequação do fornecimento de cádmio, gálio, germânio, índio, selênio e telúrio, todos produzidos como produtos secundários da produção de outros metais, são criticamente importantes para a aplicação em grande escala de sistemas de energia fotovoltaica, usando tecnologias atuais. (USGS, 2010).

### **3.3 Eletroquímica**

A eletroquímica é o ramo da química que trata do uso de reações químicas espontâneas para produzir eletricidade e do uso da eletricidade para forçar reações químicas não-espontâneas a acontecerem. Estuda a relação entre a corrente elétrica e as reações químicas de transferência de elétrons (reações de oxirredução). É a ciência que trata das relações entre química e eletricidade, descrevendo os fenômenos que ocorrem na interface de um condutor eletrônico, o eletrodo, com um condutor iônico, o eletrólito (ATKINS e JONES, 2006).

O campo da eletroquímica abrange uma enorme variedade de fenômenos diferentes (por exemplo, eletroforese e corrosão), dispositivos (mostradores electrocrômicos, sensores eletroanalíticos, baterias e células de combustível) e tecnologias (a galvanoplastia de metais e produção de alumínio e cloro em grande escala). Os processos que ocorrem durante uma reação eletroquímica são a transferência

de carga elétrica na interface eletrodo/eletrólito e o transporte de massa das espécies redox dentro do eletrólito, que pode ocorrer por difusão, convecção ou migração. Alguns dos usos da eletroquímica são purificação e refinação de metais, conversão de energia química em energia elétrica nas pilhas, baterias e células a combustível, transformação de matérias primas, etc. (BARD e FAULKNER, 2001).

### 3.4 Fundamentos do processo de eletrodialise

O princípio básico da eletrodialise consiste no emprego de membranas íon seletivas como agente de separação. Os íons são transportados através das membranas íon seletivas, originando duas novas soluções uma mais diluída e outra mais concentrada do que a original, através da ação de um campo elétrico aplicado (SOLT, G., 1995; CROTTY, D. E., *et al.*, 2002; AMADO, F. D. R., *et al.*, 2005).

Embora a utilização industrial em larga escala de eletrodialise começou a cerca de 20 anos atrás, o princípio do processo é conhecido a mais de 100 anos. O desenvolvimento de processos de eletro-membranas começou em 1890 com o trabalho de Ostwald, que estudou as propriedades de membranas semi-permeáveis. Ostwald postulou a existência do chamado “potencial de membrana” (BERNARDES, A. M., *et al.*, 2014). Mais recentemente a eletrodialise tem encontrado um grande número de novas aplicações interessantes na indústria de processo químico, bem como no tratamento de efluentes (STRATHMANN, H., 2010). É uma das técnicas usadas para separação e concentração de sais, ácidos e bases. O sistema de eletrodialise utiliza membranas íons seletivas com a força motriz aplicada de um campo elétrico (SANTAROSA, *et al.*, 2002).

A primeira aplicação industrial da eletrodialise foi para a produção de água potável a partir de água do mar. Tratamento de efluentes industriais por eletrodialise tem contribuído para a recuperação de metais valiosos. Tratamento de cobre, zinco, estanho e a recuperação de metais nobres são realizados com eficiência com este processo (ANDRÉS, L. J., *et al.*, 1994).

A tecnologia de membranas tem desempenhado um papel importante no desenvolvimento de uma produção mais eficiente e seletiva com um consumo reduzido de matérias primas, energia e água, tendo também a minimização de efluentes e resíduos sólidos (BERNARDES, A. M., *et al.*, 2014).

### 3.4.1 Montagem de um sistema de eletrodialise

O princípio da eletrodialise convencional está ilustrado na Figura 1, que mostra uma série de membranas íon-seletivas, aniônicas e catiônicas, dispostas num padrão alternado entre dois eletrodos que estão nas extremidades da célula. Entre as membranas são colocados espaçadores, os quais tem a função de promover um fluxo turbulento. Os eletrodos são posicionados nas extremidades da célula e estão em contato com uma solução de enxague (RAUTENBACH, R., *et al*, 1989). Esse tipo de montagem proporciona a formação de compartimentos pelos quais circula a solução a ser trabalhada.

A força motriz para o transporte de íons no processo de eletrodialise é o potencial elétrico aplicado entre o ânodo e o cátodo. Quando esse potencial é aplicado aos eletrodos, o ânodo é carregado positivamente e o cátodo negativamente. Esse campo elétrico aplicado faz com que se tenha a migração de íons positivos (cátions) para o cátodo, estes passam pela membrana catiônica, mas são barrados pela membrana aniônica. Os íons negativos (ânions) migram em direção ao ânodo, passam pela membrana aniônica, mas são barrados pela membrana catiônica. O resultado global é um aumento da concentração de íons em compartimentos alternados, enquanto que em outros compartimentos, simultaneamente vão se esgotando. A solução esgotada geralmente se refere como diluída e a solução concentrada como solução salina ou concentrado. Na membrana catiônica fica a solução concentrada e nas aniônicas a solução diluída. Essa montagem recebe a denominação de *stack* (STRATHMANN, H., *et. al*, 2006; STRATHMANN, H., 2010; BERNARDES, A. M., *et. al.*, 2014).

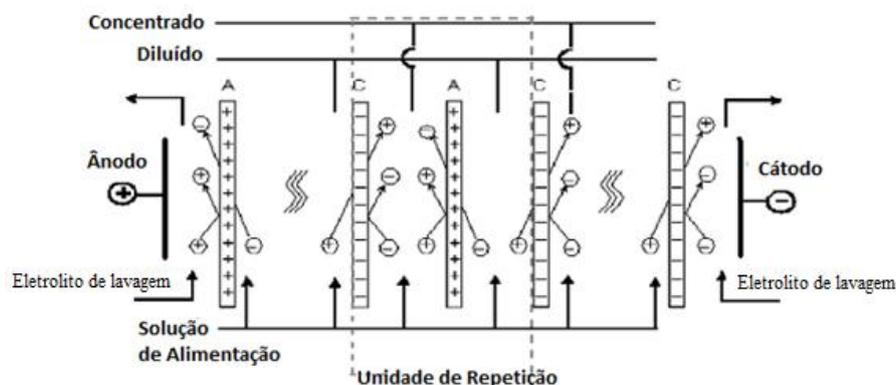


Figura 1 - Diagrama esquemático que ilustra o princípio da eletrodialise (STRATHMANN, H., 2010).

Do ponto de vista elétrico, esse sistema se assemelha a um conjunto de resistências em série. A resistência elétrica total resultante inclui contribuição dos eletrodos, membranas e soluções que fluem entre eles. A força motriz para o transporte de íons no processo de eletrodialise é o potencial elétrico aplicado entre o ânodo e o cátodo (BERNARDES, A. M., *et. al.*, 2014).

#### 3.4.2 Membranas íon seletivas

As membranas íon seletivas podem ser consideradas como resinas de troca iônica em forma de filme, que apresenta grupos químicos ligados à sua estrutura. Esses grupos são íons que fornecem às membranas as propriedades íon-seletivas. Existem dois tipos diferentes de membranas de troca-iônica:

1) Membranas de transferência de cátions, que são membranas condutoras que permitem somente a passagem de íons carregados positivamente. No caso de íons negativos ligados à sua estrutura, a membrana será cátion-seletiva ou catiônica.

2) Membranas de transferência de ânions, que são membranas condutoras que permitem somente a passagem de íons carregados negativamente. No caso de íons positivos estarem ligados a estrutura da membrana, esta será uma membrana ânion-seletiva ou aniônica (BERNARDES, A. M., *et. al.*, 2014).

Ambos os tipos de membranas possuem propriedades comuns: baixa resistência elétrica, insolúvel em soluções aquosas, semi-rigidez para facilidade de manuseio durante a montagem do sistema de eletrodialise, resistentes a mudança de pH de 1 a 10, longa expectativa de vida útil, resistente ao *fouling* e lavável a mão. Depende do fabricante, mas geralmente, cada membrana tem de 0,1 a 0,6 mm de espessura e é homogêneo ou heterogêneo, de acordo com o modo como os grupos de carga estão ligado a sua estrutura química (BERNARDES, A. M., *et. al.*, 2014).

A sua seletividade está associada à sua capacidade de restringir ou permitir a permeação de determinados íons. Os grupos funcionais ligados na cadeia polimérica estão associados através de interações eletrostáticas aos contra-íons móveis que entram juntamente com a água para o interior da membrana. A atração de grupos funcionais pelos contra-íons (carga oposta aos grupos funcionais) e repulsão aos co-íons é o

mecanismos pelo qual se explica a seletividade das membranas íon-seletivas (STRATHMANN, H., 2010).

O tipo e a concentração das cargas iônicas fixas determinam a permeabilidade seletiva e a resistência elétrica da membrana, mas também têm um efeito significativo sobre as propriedades mecânicas da membrana. O grau de expansão, especialmente, é afetado pela concentração de cargas fixas. Uma membrana catiônica apresenta grupos funcionais negativos em sua estrutura, como  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $\text{PO}_3^{-2}$  ou  $\text{HPO}_2^-$ ,  $\text{AsO}_3^{-2}$ ,  $-\text{SeO}_3^-$  e permite a permeação apenas de cátions (contra-íons), excluindo assim os ânions (co-íons) (STRATHMANN, H., 1995; HIGA, M., *et al*, 2012; BERNARDES, A. M., *et. al.*, 2014) . Já a membrana aniônica apresenta grupos funcionais positivos ligados ao polímero, como por exemplo,  $-\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{RNH}_2^+$ ,  $-\text{R}_2\text{NH}^+$ ,  $-\text{R}_3\text{N}^+$ ,  $-\text{R}_3\text{P}^+$ ,  $-\text{R}_2\text{S}^+$  onde pode ser observada a exclusão de cátions e a permeação de ânions. Esta exclusão é denominada exclusão de Donnan (STRATHMANN, H., 1995; BERNARDES, A. M., *et. al.*, 2014).

### 3.4.3 Eletrodos

Existe um eletrodo de metal em cada extremidade do sistema de eletrodialise, que são o ânodo e o cátodo. Devido à natureza corrosiva dos compartimentos anódicos, os eletrodos são geralmente feitos de titânio com banho a platina. A sua vida útil depende da composição iônica da solução que circula no sistema e a intensidade da corrente aplicada ao eletrodo. Grandes quantidades de cloretos na solução que circula e as altas amperagens reduzem a vida útil do eletrodo. Inversão de polaridade também resulta em vida útil menor. Normalmente, o tempo de vida de um eletrodo é de dois a três anos e podem ser reconicionados (BERNARDES, A. M., *et. al.*, 2014). Principalmente o eletrodo anódico se usa metal nobre platina/irídio para evitar a corrosão.

### 3.4.4 *Fouling* (Incrustação na membrana)

*Fouling*, ou incrustações, na membrana de troca iônica é um dos principais problemas durante a operação da eletrodialise (LEE, H., *et al*, 2002; BAZINED, L., *et al*, 2005; ZUO, X., *et al*, 2014, BERNARDES, A. M., *et. al.*, 2014). O *fouling* é a

acumulação de materiais sólidos indesejáveis nas interfaces. O acúmulo de *fouling* aumenta a resistência da célula (queda da corrente), diminui a migração de íons (permeabilidade seletiva decrescente) e altera as membranas.

Existem diversos estudos a respeito do *fouling*, porém a grande maioria deles tem sido dirigidos para as membranas aniônicas, onde, a susceptibilidade de incrustação é mais elevada do que em membranas catiônicas. Isso se dá também, uma vez que a maior parte dos colóides presentes na água natural são carregados negativamente, o que afeta as membranas aniônicas (BAZINED, L., *et al*, 2005). Segundo BAZINED (2005), tem sido desenvolvido trabalhos com membranas aniônicas com baixa tendência ao *fouling*, mas nenhum trabalho semelhante efetuado com membranas catiônicas.

Alguns componentes contidos nas águas que, em maior ou menor grau, são responsáveis pelo *fouling* e depósitos nas membranas de eletrodialise:

- Traços de metais como ferro, manganês e cobre;
- Gases dissolvidos, tais como, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S;
- Colóides orgânicos e inorgânicos;
- Partículas sólidas;
- Metais alcalino-terrosos, tais como, cálcio, bário e estrôncio;
- Matéria orgânica dissolvida, natural ou sintética;
- Materiais biológicos, como fungos, vírus, algas e bactérias.

Limpeza mecânica e tratamento com bases diluídas e ácidos, podem geralmente restaurar as propriedades originais da membrana. Mais grave é o envenenamento da membrana por ânions orgânicos que são pequenos o suficiente para penetrar as membranas, mas a eletromobilidade é tão baixa que praticamente permanecem no interior da membrana, provocando um aumento drástico na resistência da mesma. Pequenas partículas em suspensão numa solução de alimentação são normalmente removidas com filtração por areia, filtração por membrana, filtração, coagulação e sedimentação. No entanto partículas extremamente pequenas passam através do filtro, entra no sistema e se depositam sobre as membranas (BERNARDES, A. M., *et. al.*, 2014).

### 3.4.5. Extração percentual

A eficiência do processo de eletrodialise é avaliada pelo cálculo da extração percentual. Esta, indica a quantidade, em percentual, de determinada espécie iônica que foi transportada do compartimento diluído para o compartimento concentrado, nas condições do ensaio. Diversos autores, como, BERNARDES (2000), BENVENUTI (2014) e SADYRBAEVA (2014), utilizam o cálculo da extração percentual que é descrito na Equação 1:

$$Ep = [(Ci - Cf) / Cf] * 100 \quad (1)$$

onde  $C_i$  é a concentração inicial do compartimento diluído e  $C_f$  a concentração final do compartimento diluído.

### 3.4.6 Aspectos econômicos no sistema de eletrodialise

No processo de eletrodialise, os custos dependem de fatores como, o uso de energia, custos de investimento para uma planta com capacidade desejada, tipos de membranas utilizadas, dimensão das células e velocidade e pressão do fluxo alimentador. A energia necessária neste processo é a soma da energia elétrica necessária para transferir os íons de uma solução para a outra, através das membranas, e da energia necessária para bombear as soluções através do sistema. Dependendo da concentração da solução e da corrente utilizada, um dos termos pode ser determinado, assim, os custos de energia total. Em soluções altamente concentradas em íons a energia necessária para transferir os íons geralmente é o principal gasto de energia (STRATHMANN, H., 1991).

## 3.5 Extração líquido-líquido

Conhecido também como extração por solvente, é a separação de constituintes de uma solução líquida quando em contato com um outro líquido insolúvel (uma solução orgânica). A separação ocorre através de intensivo contato entre as fases, devido as transferências do soluto da solução aquosa para o solvente orgânico. Após a

mistura, as duas fases são separadas, por ação da gravidade ou por forças centrífugas. Para recuperar o solvente e para se obter o soluto em forma purificada, um processo de separação adicional é necessário (esgotamento, retificação ou re-extração) (RITCEY, G. M., *et. al.*, 1984; BERTUOL, D.A., *et. al.*, 2015 - Cap. 6).

Em um caso ideal, o componente (metal) a ser extraído é solúvel no solvente e os outros componentes são insolúveis. Isso significa que o soluto é o único componente da mistura inicial transferido para a fase orgânica. A solução inicial torna-se o refinado quando o soluto é extraído. A fase orgânica torna-se o extrato, uma vez que recebe o soluto. Na prática, todos os componentes são potencialmente solúveis até certo ponto um no outro, e a separação só é possível quando as solubilidades são suficientemente diferentes. Em qualquer caso, o componente que não é extraído (inerte) deve ser suficientemente insolúvel de modo a formar duas fases que podem ser separadas (BERTUOL, D. A., *et. al.*, 2015 - Cap. 6).

A separação de um componente a partir de uma solução homogênea é obtida pela adição de um outro componente solúvel, o solvente, em que o componente desejado, o soluto, de preferência, é solúvel. O soluto difunde a uma velocidade característica até que as concentrações de equilíbrio sejam atingidas em cada etapa. Como por exemplo, zinco e cádmio são extraídos a partir das soluções contendo sulfatos de cádmio, zinco e cobalto, utilizando ácido di-etil-hexil fosfórico (DEHPA) como agente de extração. Essa operação é representada equação que segue:



Onde HR é o extrator orgânico, MR<sub>n</sub> são as espécies metal-orgânicas extraídas, H<sup>+</sup> é o próton liberado pelo extrator orgânico em troca das espécies catiônicas metálicas M<sup>n+</sup>. A distribuição de íons metálicos entre as fases orgânica e aquosa depende de um número de variáveis, tais como:

- Composição da solução.
- pH de equilíbrio.
- Tipo e concentração do agente de extração.
- Volume das soluções aquosa e orgânica e a relação entre elas (A/O).
- O tipo de diluente utilizado para diluir o extrator.

As operações de extração líquido-líquido podem ser efetuadas em batelada ou como um processo contínuo. O processo em batelada, de fase única, está ilustrado na Figura 2.

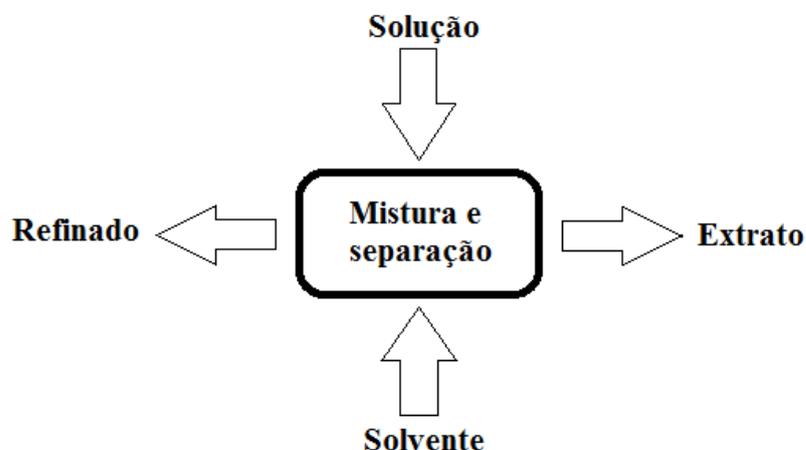


Figura 2 - Extração em estágio único (Adaptado de BERTUOL, *et. al.*, 2015).

O solvente e solução são misturados, em seguida separados em duas fases (extrato e refinado) por diferença de densidade. O extrato contém o soluto (ou metal) desejado e o refinado é a solução aquosa após a extração. Esta disposição simples, de mistura e separação pode ocorrer no mesmo frasco (BERTUOL, D. A., *et. al.*, 2015 - Cap. 6).

### 3.5.1 Extratores

Os extratores são os componentes ativos do solvente. Estes, são insolúveis em água e responsáveis pela extração do metal da solução aquosa. Tem como principal função transformar uma espécie hidrofílica em hidrofóbica através de uma reação química. Essa reação química entre íons metálicos que estão na solução aquosa e o extrator, depende da interação entre o metal e o extratante.

São divididos em três classes: ácidos, básicos e neutros ou aniônicos. A diferença entre eles é a química de suas reações, mas eles devem sempre apresentar características específicas para a extração ser efetiva. Algumas das características mais importantes são:

- Seletividade.
- Alta capacidade de extração.
- Estabilidade.
- Reversibilidades.
- Baixo custo.

Em geral os extratores não têm todas essas características, de modo que podem ser diluídos com outros componentes a fim de proporcionar as propriedades físicas mais adequadas (viscosidade, densidade, etc.) e aumentar o seu potencial de extração e seletividade (BERTUOL, D. A., *et. al.*, 2015 - Cap. 6).

Segundo FLETT (2005), a extração por solventes tem sido um dos processos de separação mais importantes da hidrometalurgia, extratores a base de fósforo provaram ser de particular importância, especialmente para separação de cobalto e níquel. Até 2005 existiam mais de 40 reagentes disponíveis no mercado, do quais, ao menos, uma dúzia são de uso diário da indústria. FLETT (2005) desenvolveu uma lista de reagentes comerciais e em fase de desenvolvimento, conforme mostra a Tabela 7.

Tabela 7 - Reagentes de extração de solventes

<b>Classe dos Extratantes</b>	<b>Tipo</b>	<b>Exemplos</b>	<b>Usos Comerciais</b>
Ácidos	Ácidos Fosfóricos	DEHPA e TR-83	Extração de zinco, urânio e terras raras, separação de Co e Ni
	Ácidos Fosfônicos	INQUEST801, PC-88A e P507	Separação de Co/Ni e terras raras
	Ácidos Fosfínicos	Cyanex 272, Cyanex 302 e PIA-8	Separação de Co/Ni e terras raras, extração de Fe e Zn
Quelantes	Hidroxioximas	LIX e Acorga	Extração de Cu e Ni
	B-Dicetonas	LIX 54	Extração de Cu para soluções amoniacaais
Básicos ou de associação iônica	Aminas Primárias	Primene JMT	Extração de Th
	Aminas Secundárias	LA-1 e LA-2	Extração de U
	Aminas Terciárias	Alaminas, Alamina 336	Extração de U, W e V
	Aminas Quartenárias	Aliquart 336	Extração de terras raras, Pt, Cr(IV) e V
Solvatantes	Ésteres Fosfônicos e Fosfínicos	TBP, TOPO, Cyanex 921, Cyanex 923 e Cyanex 471X	Refino de U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , processamento de combustível nuclear, extração de Au e Fe, separação de Zr/Hf, Nb/Ta e terras raras

(Adaptado de FLETT, D. S., 2005).

### 3.5.2 Solventes

Também conhecidos como diluente, são um componentes orgânicos responsáveis por dissolver o extratante. Geralmente, representam cerca de 90% de toda a massa da fase orgânica. Devem possuir massa molar maior que a da água, pois quanto maior a diferença entre a massa molar do solvente e a massa molar da água, mais fácil e rápida será a separação das fases (RITCEY, G. M., *et. al.*, 1984).

De acordo com RITCEY (1984) para a escolha de um diluente, devem ser levados em consideração:

- Solubilizar o agente extratante.
- Apresentar alto ponto de fulgor.
- Ter baixa viscosidade.
- Ser pouco volátil.
- Ser insolúvel em água.
- Apresentar baixo custo de aquisição e alta disponibilidade no mercado.

### 3.5.3 Estudos de aplicação da extração líquido-líquido

Em um estudo realizado por LI (2015), foi desenvolvido um processo de extração por solvente para recuperar seletivamente índio de soluções de lixiviação de resíduos de zinco. Foi utilizado como extrator (fase orgânica) DEHPA dissolvido em querosene. Utilizando concentração inicial de 128 mg/L de índio, testaram o tempo de contato, efeito da agitação, efeito do pH da solução, melhor razão entre as fases A:O para a extração de índio da fase aquosa. Na etapa de re-extração foi testado a melhor concentração molar de HCl. Após estes estudos concluíram que o índio é eficazmente extraído a partir de solução de sulfato de zinco com DEHPA a 20% (v/v) dissolvido em querosene, com um pH inicial de 0,5, agitação de 800 rpm e uma relação entre fases A:O de 6:1. Com a fase orgânica carregada com o índio, foi realizado a re-extração, utilizando HCl 4 molar, que foi a concentração ótima definida, se utilizando a razão 1:1 A:O. Com estas condições, obtiveram uma concentração final de 735 mg/L de índio. Porém, ao aplicar uma relação de A:O de 1:6, foi possível obter 4400 mg/L de índio. Após LI (2015), definirem as condições ótimas, realizaram a extração em múltiplos

estágios, onde fizeram extração líquido-líquido em 3 estágios e a re-extração em 4 estágios, chegando-se a uma concentração de 11000 mg/L de índio.

LUPI e PILONE (2014) estudaram a recuperação de índio (III) de fontes secundárias por extração líquido-líquido, foram empregados quatro extratores diferentes, tendo como objetivo identificar o melhor agente de extração. Foram utilizadas soluções sintéticas para os testes, que simulam as composição de licores de lixiviação proveniente de sucatas eletrônicas. Esta solução tinha a seguinte composição: 1,3 g/L de índio, 3,2 g/L de ferro, 5,3 g/L de zinco e 1,1 g/L de cobre, em três ácidos diferentes, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub>. Os extratores orgânicos utilizados foram DEHPA, Cyanex, LIX 984 e INQUEST 801, todos foram diluídos em querosene comercial. Os testes de extração mostraram que INQUEST 801 e DEHPA permitem o maior rendimento de extração de índio (III), ambos provaram ser excelentes extratores. Índio (III) é extraído da solução ácida por meio de INQUEST 801, mesmo em pH muito baixo. DEHPA permite a obtenção de rendimentos de extração muito semelhante ao obtido por INQUEST 801. Os resultados evidenciaram que tanto DEHPA quanto INQUEST 801 não permitem uma completa separação de ferro (III)-índio (III), enquanto que podem ser eficazmente separado de cobre (II) e zinco (II). A separação de ferro (III)-índio(III) pode ser realizada apenas na fase de re-extração.

MOHAMMADI, *et. al.*, (2015), avaliaram a separação das terras raras trivalentes (neodímio, disprósio e ítrio) por extração por solventes utilizando DEHPA E EHEHPA, separadamente e em mistura. Os solventes foram diluídos com n-heptano (P.A.) Foi avaliado o efeito do equilíbrio do pH na eficiência da extração dos três metais em diferentes concentrações de DEHPA, mas mantendo sempre a mesma concentração inicial dos metais em solução. Os estudos mostraram que a mistura de DEHPA e EHEHPA proporcionam uma melhor separação de ítrio a partir de disprósio. Não foi realizado a re-extração e a extração foi apenas de um estágio.

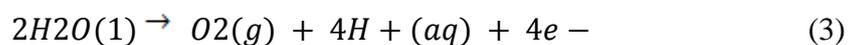
TORKAMAN, *et. al.*, (2013), realizou a extração com solvente de samário de uma solução aquosa de nitrato com Cyanex301 e DEHPA, e a mistura de ambos. Estes foram diluídos com querosene. A relação A/O utilizada foi de 1:1. Foram investigados o efeito de parâmetros operacionais como tempo, íon nitrato, acidez da fase aquosa, concentração do metal a ser extraído e temperatura sobre a extração do samário. A mistura dos extratores DEHPA e Cyanex301 levou a um aumento na eficiência da extração com solução com baixa concentração. A re-extração foi realizada com HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub> em diferentes concentrações (0,01; 0,1 e 1 M) para cada um deles. Foi

avaliada a eficiência da re-extração apenas para o Cyanex301 e DEHPA separados e não para a mistura de ambos. Não foram realizados testes em múltiplos estágios.

### 3.6 Eletro-obtenção

É um processo eletroquímico utilizado para extrair metais, os obtendo na forma metálica, como por exemplo, cobre, zinco, níquel, manganês e cádmio das suas soluções. A célula eletrolítica é o dispositivo de base utilizada neste processo. Esta consiste de um ânodo inerte, tal como chumbo, titânio ou titânio platinizado, e um cátodo, um eletrólito colocado na solução aquosa contendo o metal. O cátodo é uma chapa fina de metal puro ou uma placa feita de aço inoxidável ou alumínio (FUERSTENAU, M. C., *et. al.*, 2003; BERTUOL, D. A., *et. al.*, 2015 - Cap. 6).

Os íons metálicos passam a partir da solução e são depositados sobre o cátodo. Gases como oxigênio e cloro podem ser gerados no ânodo. Quando a solução é ácida, a oxidação de moléculas de água no ânodo é comum nessa reação, o que resulta na liberação de bolhas de oxigênio, conforme é descrita pela Equação número 2:



A geração de bolhas de oxigênio geralmente requer um alto potencial e é responsável por um percentual considerável do consumo de energia na eletro-obtenção. Além disso, as bolhas de oxigênio geradas podem formar uma névoa ácida, que pode representar problemas de saúde para os operadores desse sistema, pode gerar problemas também como a corrosão. Para reduzir a formação dessa névoa ácida pode ser empregado bolas de plásticos ou esferas (BERTUOL, D. A., *et. al.*, 2015 - Cap. 6).

A recuperação de metais através da eletro-obtenção tem provado ser uma técnica muito eficiente que está sendo usada para a recuperação de diversos metais. BERTUOL, *et. al.*, 2012, estudaram a recuperação de níquel e cobalto de baterias NiMH por eletro-obtenção. ANTUÑANO, *et. al.*, (2013), pesquisaram a recuperação de zinco, a partir do óxido de zinco, aplicando a lixiviação e a eletro-obtenção. SAFARZADEH, *et.al.*, (2010), investigaram a eletro-obtenção de cádmio na presença de zinco.

A Figura 3 foi adaptada de BERTUOL, *et. al.*, (2012), e representa um esquema de montagem de um sistema de eletro-obtenção. O compartimento anódico consiste nos módulos 1 e 2 que estão ligados por um anel de vedação, permitindo que a solução anódica circule livremente em ambos os módulos. O mesmo acontece com o compartimento catódico formado pelo módulo 3, onde circula a solução com o metal que se quer eletro-obter. Nesta célula, os dois compartimentos foram separados por uma membrana aniônica. A utilização desta membrana leva a um aumento de eficiência de corrente pela separação das reações catódicas e anódicas e impede uma rápida variação do pH.

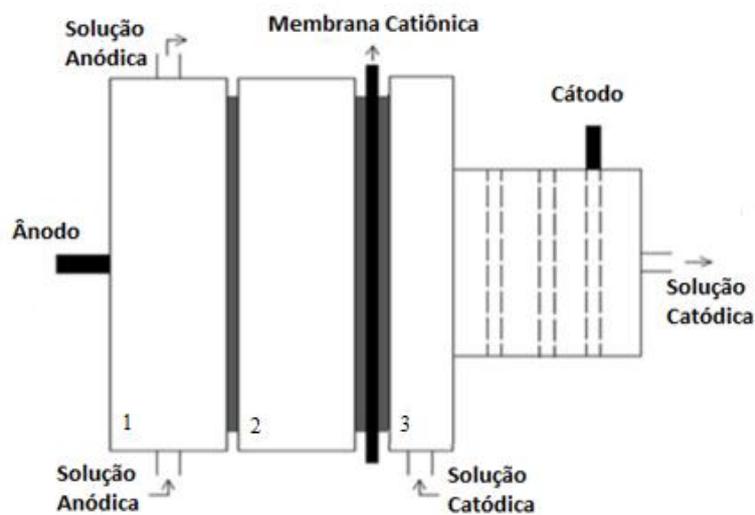


Figura 3 - Esquema de montagem de célula de dois compartimentos de um sistema de eletro-obtenção (BERTUOL, D. A., *et. al.*, 2012).

### 3.6.1 Eficiência de corrente

A eficiência do processo pode ser avaliada através do cálculo de eficiência de corrente. E pode ser obtido através das seguintes Equações (SCHLESINGER E PAUNOVIC, 2000):

$$mt = M \cdot i \cdot t / n \cdot F \quad (4)$$

$$EC = (mf - mi) / mt * 100 \quad (5)$$

Onde  $mt$  é a massa teórica,  $M$  é a massa molar do metal eletro-obtido (g/mol),  $i$  é a corrente em amperes,  $t$  é o tempo em segundos,  $n$  é o número de oxidação do metal

eletro-obtido,  $F$  é a constante de Faraday (96500 Coulomb/mol).  $EC$  é a eficiência de corrente,  $m_f$  é a massa final do cátodo e  $m_i$  é a massa inicial do cátodo.

### 3.6.2 Eletro-obtenção aplicada o índio

LEE (2003) realizou um estudo de comparação de purificação de índio, com 99,97% de pureza, com técnicas de refinação por vácuo e eletro-obtenção. Quando o índio foi refinado à vácuo em 1000 °C e  $1,32 \times 10^{-8}$  atm durante uma hora, as principais impurezas, Pb e Bi foram efetivamente removidos, enquanto Al, Cu e Sn não foram removidos. Na eletro-obtenção, pH, temperatura e concentração de NaCl tiveram efeitos desprezíveis sobre a eficiência de corrente, mas com o emprego da eletro-obtenção as impurezas metálicas tais como Bi, Pb, Al, Mg, Cd, Sn, foram removidos enquanto Cu não foi removido. Os testes foram realizados com uma concentração inicial de índio de 50 g/L, sendo este dissolvido em solução de ácido clorídrico, temperatura de 30°C, pH inicial 2,0, e foram aplicadas as seguintes densidades de corrente ( $A/m^2$ ): 500, 1050, 1250 e 2000. A maior eficiência de corrente foi a de 1250  $A/m^2$ , onde chegou a praticamente 99% de eficiência. As densidade de corrente de 2000, 1050 e 500  $A/m^2$  tiveram cerca de 97, 85 e 90% de eficiência, respectivamente. O autor tinha como principal objetivo na eletro-obtenção, obter um depósito denso, com elevado grau de pureza. Também foi investigada a eficiência de corrente através da variação de concentração de índio, com a concentração variando de 10 a 100 g/L. A partir destes testes, foi determinado que com 50 g/L se tem uma eficiência superior a 90%, no entanto quando a concentração de índio estava abaixo de 30 g/L a eficiência diminuiu com a redução da concentração.

### 3.7 Lixiviação

Também conhecida como extração sólido-líquido, consiste em separar um componente desejado de uma fase sólida, transferindo-se o mesmo para uma fase líquida. O que ocorre nesta operação é que o sólido é colocado em contato com a fase líquida para ocorrer a extração. Ambas as fases passam a estar em um contato íntimo onde o soluto pode difundir-se a partir do sólido para a fase líquida, o que vai permitir uma separação entre os componentes da fase sólida (Geankoplis, 1993).

É uma operação unitária utilizada em diversas áreas. A indústria metalúrgica faz importante uso desta. Existem diversos metais que normalmente são encontrados em minérios com elevada quantidade de substâncias, e até outros metais, indesejáveis, porém através da operação de lixiviação é possível extraí-los em forma de sais solúveis (Geankoplis, 1993).

SILVEIRA, *et.al.*, (2015), estudou a recuperação de índio a partir do pó obtido na cominuição de telas de LCD de telefones celulares, utilizando  $H_2SO_4$  para lixiviação ácida à pressão atmosférica. O estudo resultou em extração máxima de 96,4% de índio. Os autores testaram diferentes razões sólido:líquido (1:10, 1:20, 1:50 e 1:100). Foi possível lixiviar 96,4% do índio nas condições  $H_2SO_4$  1,0 M, na proporção 1:50, com temperatura de 90 °C, 1 hora sob agitação de 500 rpm. Os resultados mostraram que na melhor condição, de 1:50, conseguiu-se extrair cerca de 613 mg de índio/ kg de pó de LCD. Obteve-se uma concentração média de 30 mg/L de índio em solução.

ROCCHETTI, *et. al.*, (2015), determinou as melhores condições para lixiviação de telas de LCD a fim de extrair índio. As melhores condições foram ácido sulfúrico com concentração 2M a 80°C durante 10 minutos. Realizando em apenas uma etapa eles chegaram a uma concentração de cerca de 35 mg/L de índio.

#### 4. MATERIAL E MÉTODOS

Tendo em vista os objetivos propostos do trabalho, ele se divide em três partes, conforme mostra a Figura 4.

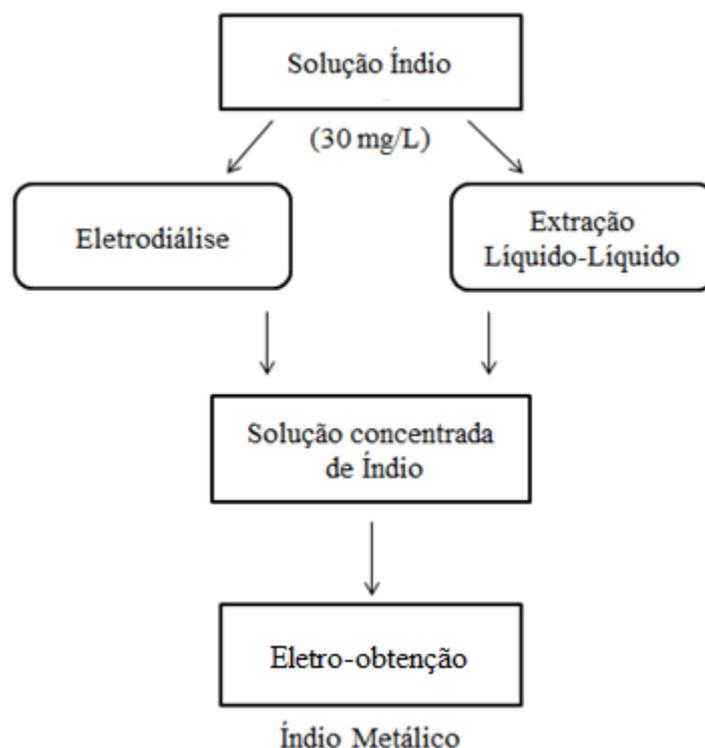


Figura 4 - Roteiro de trabalho utilizado.

Testaram-se duas operações unitárias distintas, a primeira que é a eletrodialise (ED) que se trata de um sistema mais ambientalmente aceitável, porém mais demorado. E a segunda é a extração por solventes, conhecida também por extração líquido-líquido, que é um processo já bem definido industrialmente, é rápido, entretanto faz a utilização de soluções orgânicas como querosene que além de ser volátil é bastante inflamável, e para extrair o metal da fase orgânica faz a utilização de ácidos ou bases. E por fim, realizar, a obtenção de índio metálico, através da operação de eletro-obtenção (EO). Todos os testes para definições de condições mais adequadas foram realizados com solução sintética de Sulfato de Índio ( $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ ) da marca Sigma-Aldrich.

## 4.1 Ensaios de eletrodialise

A fim de se familiarizar com o sistema de ED e também evitar desperdícios de sulfato de índio, inicialmente foram realizados testes com soluções de sulfato de níquel hepta-hidratado ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) da marca Lab Synth. Esses testes foram chamados de testes preliminares.

### 4.1.1 Testes preliminares

De acordo com BENVENUTI (2012), a densidade de corrente limite utilizada na eletrodialise de Ni, é de  $2,8 \text{ m A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , ou  $0,045 \text{ A}$ , tendo-se como área de membrana  $16,02 \text{ cm}^2$ . A partir disto, para determinar a densidade de corrente ótima, para concentração de Ni, na célula de eletrodialise do LAPAM, que tem como área  $56,25 \text{ cm}^2$ , testaram-se as seguintes densidades de correntes:  $0,4 \text{ m A} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $0,0225 \text{ A}$ ),  $0,8 \text{ m A} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $0,045 \text{ A}$ ),  $1,2 \text{ m A} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $0,0675 \text{ A}$ ),  $1,6 \text{ m A} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $0,09 \text{ A}$ ),  $2,4 \text{ m A} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $0,135 \text{ A}$ ) e  $3,2 \text{ m A} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $0,18 \text{ A}$ ). Foram avaliados a extração percentual, a concentração ao longo do tempo de ensaio, as variações de pH e da condutividade. Os ensaios realizados foram de 120 minutos, retirando-se amostras a cada 20 minutos. Os volumes utilizados foram, solução diluída 1000 mL e concentrada 500 mL ambas com concentração de 10 mg/L. No compartimento da solução anódica utilizou-se sulfato de sódio hidratado ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) com concentração de 4 g/L. Manteve-se o pH inicial das soluções de níquel na faixa de 2 a 2,5 e da solução anódica entre 3 e 3,5 (BENVENUTI, T. *et. al.*, 2012).

A Figura 5 mostra o sistema de bancada utilizado para os testes de ED com Ni (que é o mesmo adotado para índio. A célula e membranas utilizadas estão definidas abaixo).

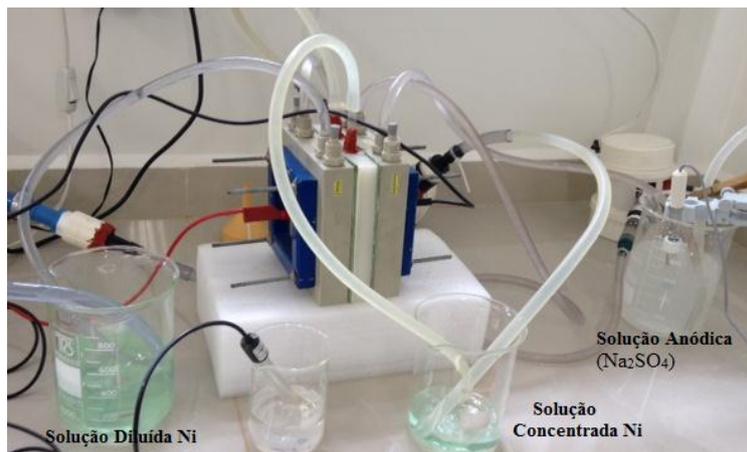


Figura 5 - Sistema de bancada utilizado para testes de ED com níquel.

#### 4.1.2 Testes com índio

Primeiro foram realizados testes para a determinação da corrente ótima para a concentração de índio. Após a determinação da corrente ótima foram realizados testes para concentrar o máximo possível o metal.

##### 4.1.2.1 Montagem do sistema de eletrodialise utilizado para os testes

Foram realizados ensaios de bancada em uma célula de eletrodialise de 3 compartimentos, como representado na Figura 6.

Os compartimentos são separados por uma membrana catiônica e uma membrana aniônica, com área de  $56,25 \text{ cm}^2$ , de acordo com a configuração adotada para o ensaio. O fluxo das soluções foi mantido constante através de bombas centrífugas com vazão de  $0,06 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ . O cátodo (-) e o ânodo (+) são os eletrodos do sistema de ED e ficam nas extremidades da célula. Os testes prévios foram realizados no mesmo sistema.

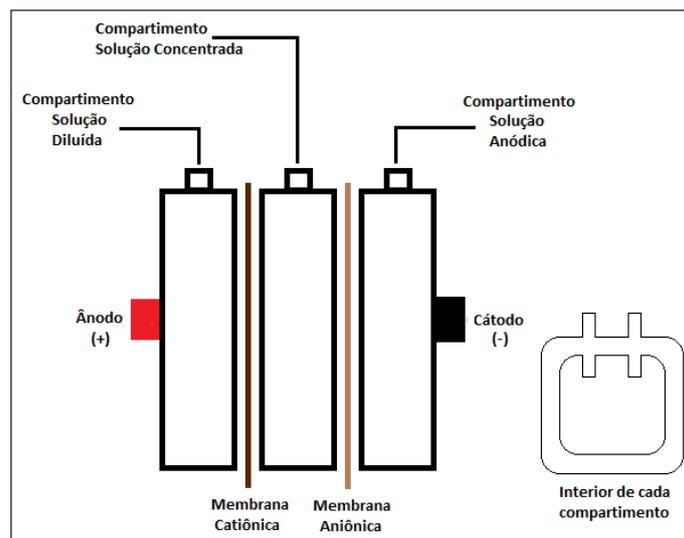


Figura 6 - Esquema de montagem do sistema de eletrodialise utilizado nos ensaios.

#### 4.1.2.2 Membranas

Foram empregadas membranas de troca iônica aniônica e catiônica, ambas são do tipo/marca PC Acid 60/PCA Ion Exchange Membranes GmbH, conforme mostra a Figura 7.

De acordo com o fornecedor, estas são membranas fortemente alcalinas, possuem uma resistência de  $-2 \Omega\text{cm}^{-2}$ , teor de água de  $-17\%$ , podem ser operadas em uma temperatura máxima de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  e são reforçadas por poliéster (PCA ION EXCHANGE MEMBRANE).

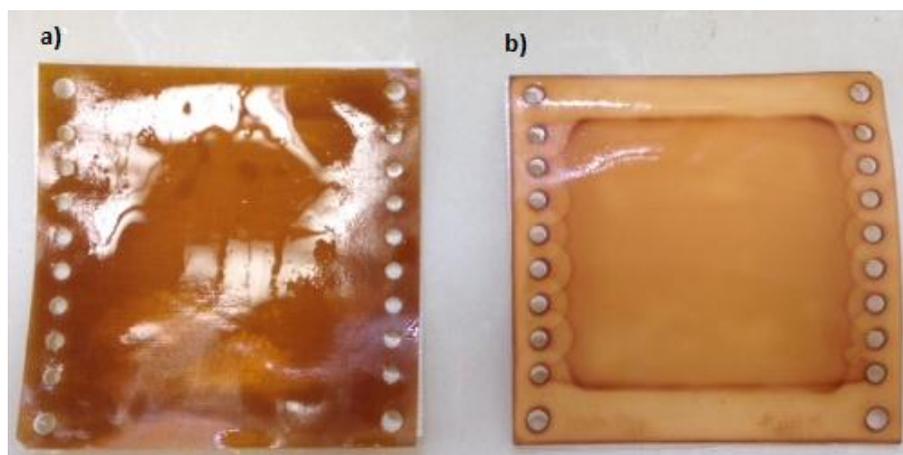


Figura 7 - Membranas de troca iônica utilizadas nos ensaios de eletrodialise. a) membrana catiônica e b) membrana aniônica.

As membranas apresentadas na Figura 7 foram utilizadas primeiramente para os testes preliminares. Para a utilização nos testes com índio, ambas foram regeneradas com solução de água destilada com pH 1, ficando imersas nessa solução durante 15 dias, com a solução sendo trocada a cada 3 dias (PCA ION EXCHANGE MEMBRANE).

O comportamento esperado para as espécies em solução é apresentado na Figura 8. No compartimento anódico (CA), que é onde circula a solução diluída, os íons positivos  $\text{In}^{2+}$  e  $\text{H}^+$  tendem a migrar em direção ao eletrodo negativo (cátodo), e os mesmos justamente por serem positivos passarão pela membrana catiônica (C). Porém os íons positivos ao chegarem no compartimento central (CC) não conseguirão migrar para o compartimento catódico (CCat) em função da presença de uma membrana aniônica, por esta razão a solução que circula no CC é denominada solução concentrada, e a solução presente no CA é denominada diluída (sem íons positivos). Já no compartimento catiônico (CCat), onde circula a solução anódica, os íons negativos,  $\text{OH}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  são repelidos pelo eletrodo negativo (cátodo) e passam pela membrana aniônica, permanecendo no CC devido a repulsão da membrana catiônica presente.

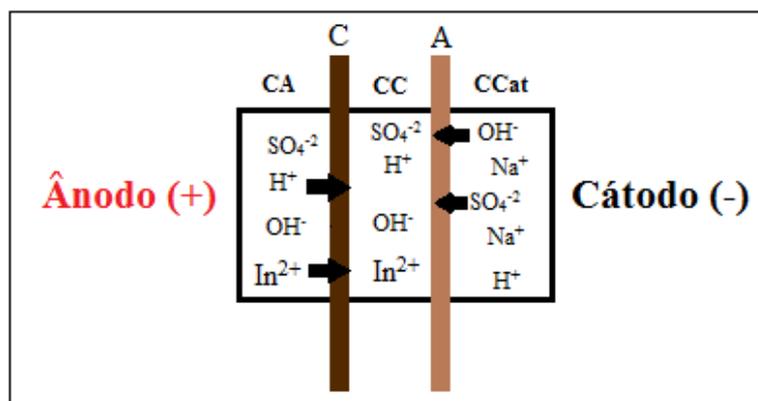


Figura 8 - Transporte esperado para as espécies em solução sob efeito de um campo elétrico, em função da íon-seletividade das membranas, para teste com metal In. Onde CA é o compartimento anódico, CC é o compartimento central e CCat é o compartimento catódico.

#### 4.1.2.3 Determinação da densidade de corrente ótima

Conforme se realizava o teste com determinada densidade de corrente, já se calculava a extração percentual, para avaliar a eficiência da mesma. Desta forma as

densidades de corrente foram sendo aumentadas, conforme a Tabela 8, até encontrar a melhor extração percentual. Esses testes foram realizados durante um tempo de 120 minutos, retirando-se amostras a cada 20 minutos. A densidade de corrente ótima encontrada nesta etapa, foi utilizada posteriormente para que seja feito um teste final de ED. Este teste irá avaliar a máxima concentração de índio possível durante um determinado intervalo de tempo, para se obter uma concentração de índio significativa, a fim de testar a eletro-obtenção do mesmo.

Tabela 8 - Densidades de correntes testadas com sulfato de índio com concentração de 10 mg/L, com pH na faixa de 2,1 a 2,5

<b>Densidade de Corrente (mA.cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>I (A)</b>
0,191	0,010
0,382	0,021
0,578	0,032
0,677	0,038
0,765	0,043
0,96	0,054
1,12	0,063
1,315	0,074
1,45	0,082

Para uma área de membrana de 56,25 cm<sup>2</sup>.

Para determinação da densidade de corrente mais adequada para a concentração de índio, foram adotados os seguintes volumes: no compartimento de solução diluída, utilizou-se 1000 mL de solução de In<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> com concentração em média de 10 mg/L, no compartimento da solução concentrada optou-se por 500 mL da mesma solução e com a mesma concentração. A concentração utilizada não foi a encontrada na literatura que fala da lixiviação de telas de LCD (cerca de 30 mg/L de índio) devido ao reagente ter um custo elevado e este teste ser apenas para se determinar a densidade de corrente ideal. Os pHs iniciais das soluções de índio foram na faixa de 2,1 a 2,5. Não foram utilizadas soluções com a concentração de índio que se encontra ao lixiviar as telas de

LCD, pois esses testes foram apenas para determinação de condições operacionais ótimas para concentrar o metal. No compartimento da solução anódica utilizou-se sulfato de sódio hidratado ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) com concentração de 4 g/L, a faixa de pH foi de 3 a 3,5. A Figura 9 mostra o sistema real montado para os testes de bancada.

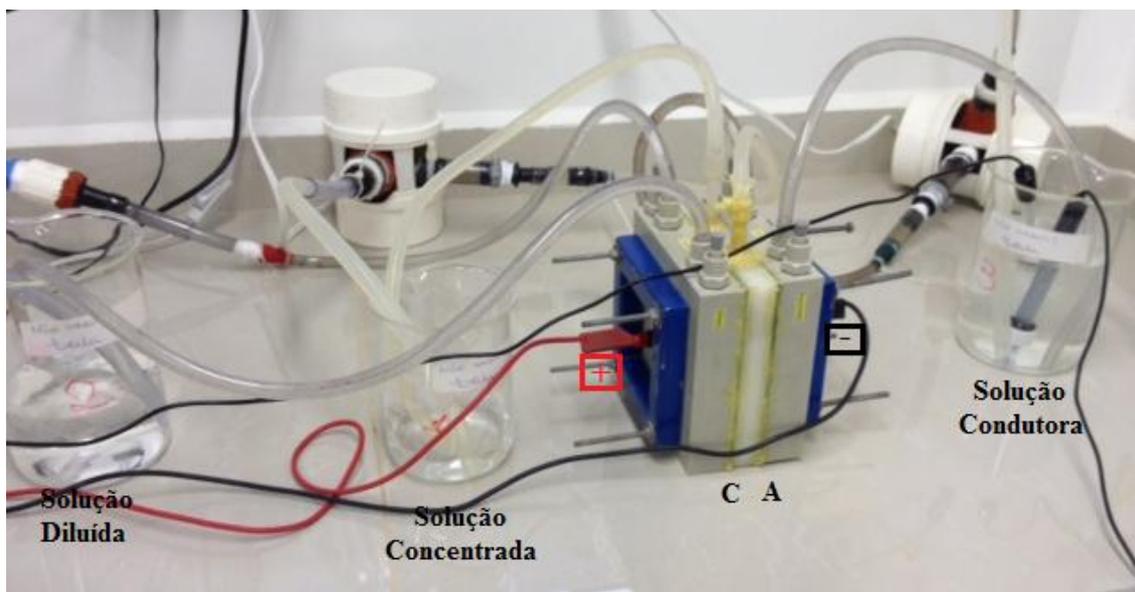


Figura 9 - Sistema de eletrodialise utilizado para testes com índio, onde C é a membrana de troca catiônica e A é a membrana aniônica, (+) é o ânodo e (-) é o cátodo.

#### 4.1.2.4 Aplicação da densidade de corrente ótima determinada

Após realizar os testes com as densidades de corrente mostradas na Tabela 8, e avaliar a extração percentual de cada teste, se determinou a melhor densidade de corrente para concentração de índio e se aplicou a mesma a fim de concentrar o máximo possível de índio.

Neste ensaio se adotaram volumes e concentração superiores a fim de concentrar o máximo possível de índio. Na solução diluída se utilizou volume de 5000 mL e uma concentração inicial de 30 mg/L para simular concentrações de índio lixiviado de telas de LCD, como referenciado no item 2.7. Na solução concentrada se utilizou um volume de 500 mL e a mesma concentração de índio. A solução anódica utilizada foi a mesma que nos testes prévios, sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) com concentração de 4 g/L. Foi realizado um teste de 131 horas, avaliando a concentração de índio, condutividade,

variação de pH, e potência média ao longo do tempo. Na solução diluída foi retirado amostra de hora em hora, e na solução concentrada a cada 3 horas de ensaio, para que o volume da solução concentrada não sofresse grande alteração. A Figura 10 mostra o sistema montado para este teste. As faixas de pHs iniciais utilizadas para todas as soluções foram as mesmas dos testes para determinar a densidade de corrente ótima.



Figura 10 - Sistema de ED utilizado para aplicação da determinação de corrente ótima determinada.

#### 4.1.2.5 Reagentes e equipamentos auxiliares

Foram preparadas as seguintes soluções para o controle de pH, ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) com concentração 0,5 M, e hidróxido de sódio (NaOH) também de concentração 0,5 M. Para medição de pH foi utilizado um pHmetro de bancada da marca ITMPA-210. Para medição da condutividade das soluções se utilizou um condutivímetro da marca Aaker. A corrente foi fornecida à célula por uma fonte de corrente (retificador), PS-7000, iCEL Manaus. As amostras retiradas durante os testes foram analisadas quantitativamente por Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), no

equipamento Agilent Technologies FS 240 AA. As soluções citadas foram preparadas a partir de água destilada produzida no Laboratório de Processos Ambientais (LAPAM).

## 4.2 Testes de extração líquido-líquido

Esta fase do estudo também foi realizada em ensaios de bancada, contemplando as etapas de extração e de re-extração. A solução aquosa foi preparada com sulfato de Índio hidratado  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . O extratante orgânico utilizado foi DEHPA (ácido di-etil-hexil fosfórico), 97% m/m, que foi diluído em querosene comercial da marca N Querosene. Após definidas as melhores condições operacionais com solução sintética, foi realizado um teste abrangendo a extração e re-extração com solução real, proveniente da lixiviação das telas de LCD.

### 4.2.1 Ensaios de bancada

Os ensaios de extração foram realizados em um balão de três bocas de 500 mL, à temperatura ambiente (25°C), com agitação mecânica de 800 rpm. A re-extração foi realizado em béquer de 100 mL utilizando agitador magnético da marca Edutec, em rotação aproximada de 800 rpm. A separação das fases foi realizada por meio de um funil de separação de 200 mL. Em cada teste foi utilizado 100 mL da fase aquosa e 100 mL da fase orgânica para uma relação A/O a 1:1. No caso da relação A/O diferente de 1:1, variaram-se os volumes de aquoso e orgânico utilizado de acordo com a relação pretendida. O pH foi ajustado no início de cada experimento.

### 4.2.2 Extração

O estudo em escala de bancada de extração foi realizado seguindo os seguintes passos:

- Preparo das soluções aquosas (A), sempre com concentração cerca de 30 mg/L de índio que é a encontrada na literatura. As soluções orgânicas (O), diluída em querosene e tendo a concentração também variada para determinar a concentração ótima de DEHPA.

- Ajuste do pH, sendo este variado pra se determinar o pH ótimo.

- Contato das soluções orgânicas e aquosa por determinado tempo, avaliando o tempo ótimo de contato das fases.

- Separação das fases.

- Análise do metal na fase aquosa, através de AAS.

- Avaliação dos dados e construção de gráficos e tabelas.

#### 4.2.3 Re-extração

Os ensaios de re-extração foram realizados com a solução orgânica carregada com índio e solução aquosa de ácido clorídrico (HCl). A influência da concentração do ácido foi investigada utilizando-se solução com concentrações de 2; 3; 3,5; 4 e 5M. O tempo de contato foi avaliado para determinar o tempo ótimo. A relação A/O também foi avaliada, testando-se 1:1, 3:4, 1:2, 1:4 e 1:10. O estudo de re-extração em escala de bancada foi realizado seguindo os seguintes passos:

- Preparo das soluções de HCl, sendo que esta foi padronizada.

- Contato das soluções A e O por determinado tempo.

- Separação das fases.

- Análise dos metais na fase aquosa, através de AAS.

- Avaliação dos dados e construção de tabelas e gráficos.

#### 4.3 Eletro-obtenção

Os ensaios de eletro-obtenção foram utilizados para avaliar a possibilidade da obtenção de índio na forma de depósito metálico. Foi empregado uma solução sintética para a realização dos testes contendo sulfato de índio  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ , com concentração inicial média de 7 g/L, que foi a concentração obtida com o teste de extração líquido-líquido com a solução real. Foram aplicadas as seguintes densidades de corrente: 150, 600 e 1200 A/m<sup>2</sup>.

Inicialmente foi realizado teste de eletro-obtenção em béquer, após os testes foram realizados em uma célula de eletro-obtenção, apresentada na Figura 11. Esta célula é composta por dois compartimentos separados por uma membrana aniônica (PCacid 60/PCA Ion Exchange Membranes GmbH) com área útil de 25 cm<sup>2</sup>. A corrente foi fornecida à célula por uma fonte de corrente (PS-7000, iCEL Manaus). A membrana foi utilizada para aumentar a eficiência de corrente através da separação das reações anódicas e catódicas e também para impedir que houvesse uma rápida variação de pH (BERTUOL, *et. al.*, 2012). Um ânodo de titânio recoberta de platina/irídio com área em torno de 10 cm<sup>2</sup> foi inserido no compartimento anódico, por onde circulou a solução anódica de sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 1M. Já o cátodo, constituído por aço inox polido, com área de aproximadamente 9 cm<sup>2</sup>, foi inserido durante cada ensaio, no compartimento catódico, que era onde circulou a solução catódica. As soluções foram recirculadas nos dois compartimentos com auxílio de bombas centrífugas, no compartimento catódico a vazão de circulação foi de aproximadamente 2,2 L.min<sup>-1</sup> e no compartimento anódico a vazão foi em torno de 1,5 L.min<sup>-1</sup>.

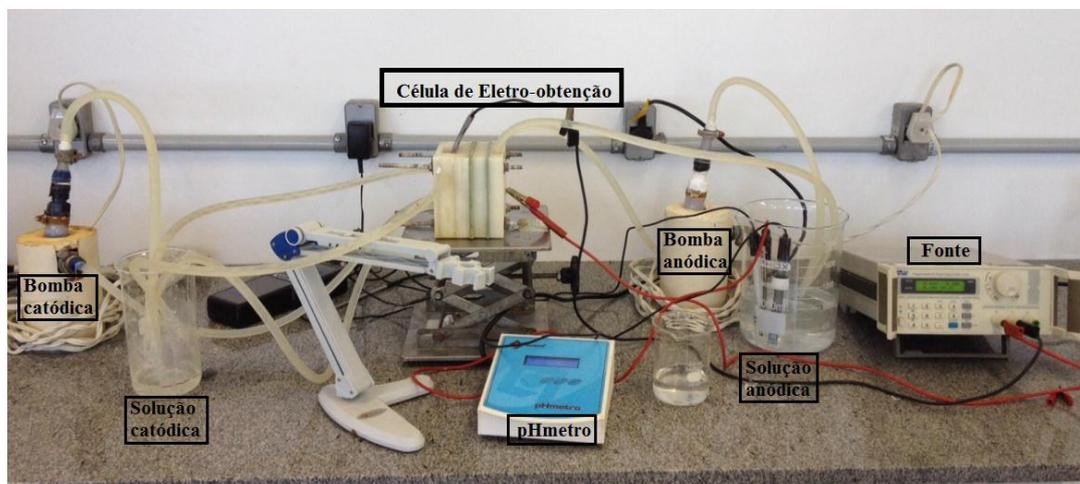


Figura 11 - Sistema de eletro-obtenção

Os ensaios foram realizados com pH inicial de 1,5 em ambas as soluções. Estas foram monitoradas com pHmetro e quando necessário ajustadas no decorrer do experimento com NaOH 1M e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M. Os testes foram realizados à temperatura

ambiente, durante um tempo de 120 minutos. Os cálculos para a determinação da eficiência foram descritos no item 2.4.1.

#### **4.4 Lixiviação de índio**

A lixiviação de índio de telas de LCD foi realizada para se obter a solução real a fim de testar as melhores condições definidas na extração líquido-líquido e na re-extração, de modo a avaliar se terá o mesmo comportamento e eficiência da solução sintética previamente testada. Utilizou-se então uma razão sólido-líquido de 1:20, em um volume de 500 mL, pesou-se uma massa de 34,24 g de ITO (pó das telas de LCD já cominuído conforme as melhores condições estabelecidas por SILVEIRA, A. V., *et. al.* 2015), a solução lixivante foi ácido sulfúrico 1,0 M, e foi realizada com uma temperatura do banho de aquecimento em 90°C, a temperatura do condensador foi de 5°C com uma vigorosa agitação, deixou-se lixiviar durante 60 minutos (SILVEIRA, A. V., *et. al.* 2015). A lixiviação foi realizada em um balão de fundo redondo de três bocas, que foi acoplado ao condensador e aquecido por um banho maria. O aquecimento foi garantido por uma placa de agitação/aquecimento. A temperatura foi controlada por um termômetro de mercúrio. O sistema balão/banho foi isolado com papel alumínio para evitar perdas de calor para o meio e garantir uma temperatura mais uniforme. Após a lixiviação a solução foi resfriada naturalmente até a temperatura ambiente. A solução lixiviada foi analisada em AAS para verificar a concentração final obtida de índio em solução.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Aplicação de eletrodialise com solução de níquel

A eletrodialise com solução sintética de níquel foi realizada com o objetivo de verificar a extração de níquel. Avaliou-se a extração percentual do metal, a variação, o comportamento da condutividade e também a variação do pH.

#### 5.1.1 Extração Percentual (Ep%)

Foram realizados os cálculos de extração percentual para os testes de bancada de níquel, conforme Equação 1, citada na revisão bibliográfica.

A densidade de corrente que obteve o melhor resultado foi  $1,2 \text{ m A. cm}^{-2}$ , pois obteve a maior eficiência (51,74%) em 120 minutos de ensaio realizado. A densidade de corrente que menos extraiu níquel nesse período de ensaio foi a de  $0,4 \text{ m A. cm}^{-2}$ , com resultado de 31,81%. Nos testes realizados por BENVENUTI (2012), com solução sintética de níquel, foi possível obter uma eficiência de 74,85%, porém, ao utilizar aditivos e aplicar curva de polarização na corrente definida, os resultados chegaram a eficiências ainda superiores.

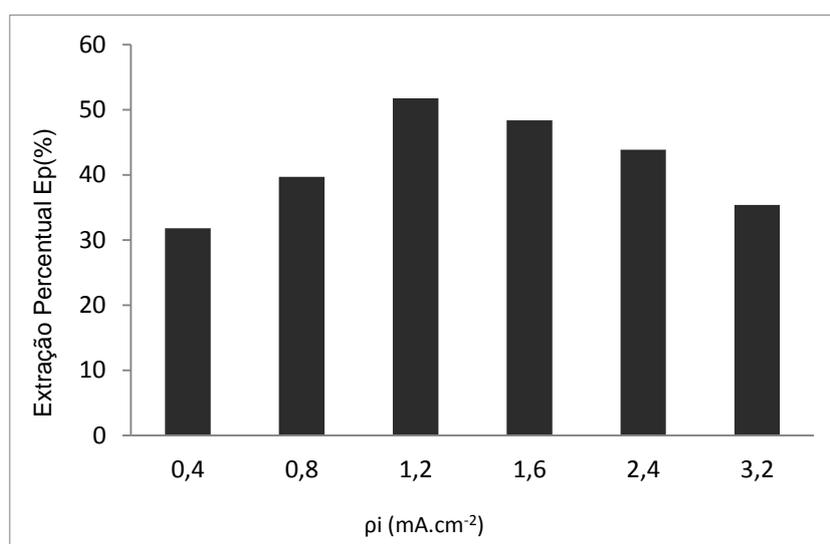


Figura 12 - Extração percentual de níquel nos ensaios de eletrodialise, para diferentes densidades de corrente, em 120 minutos de ensaio, com pH entre 2 e 2,5.

### 5.1.2 Variação da concentração de níquel durante os ensaios

Na Figura 13 está plotado a concentração de níquel em relação ao tempo, na solução concentrada, para as densidades de corrente testadas. O tempo total de ensaio foi de 120 minutos, e foram retiradas alíquotas para análise em AAS, a cada 20 minutos de ensaio. A densidade de corrente que mais concentrou ao longo do ensaio foi a de 1,2 m A. cm<sup>-2</sup>, com uma concentração de 10,22 g/L no início do experimento, ao final do ensaio sua concentração aumentou para 13,9 g/L, sendo que esta densidade de corrente foi a que obteve a melhor eficiência em relação aos outros ensaios.

As densidades 2,4 e 3,2 m A. cm<sup>-2</sup>, pode-se dizer que ficaram praticamente estáveis durante o ensaio. A densidade de corrente 2,4 m A. cm<sup>-2</sup> iniciou com concentração de 10,45 g/L e ao final do ensaio estava com 11,18 g/L, tendo pouco aumento em sua concentração. Já a densidade de corrente de 3,2 m A. cm<sup>-2</sup> iniciou com concentração de 10,36 g.L<sup>-1</sup> e ao final do teste estava com 10,22 g.L<sup>-1</sup>.

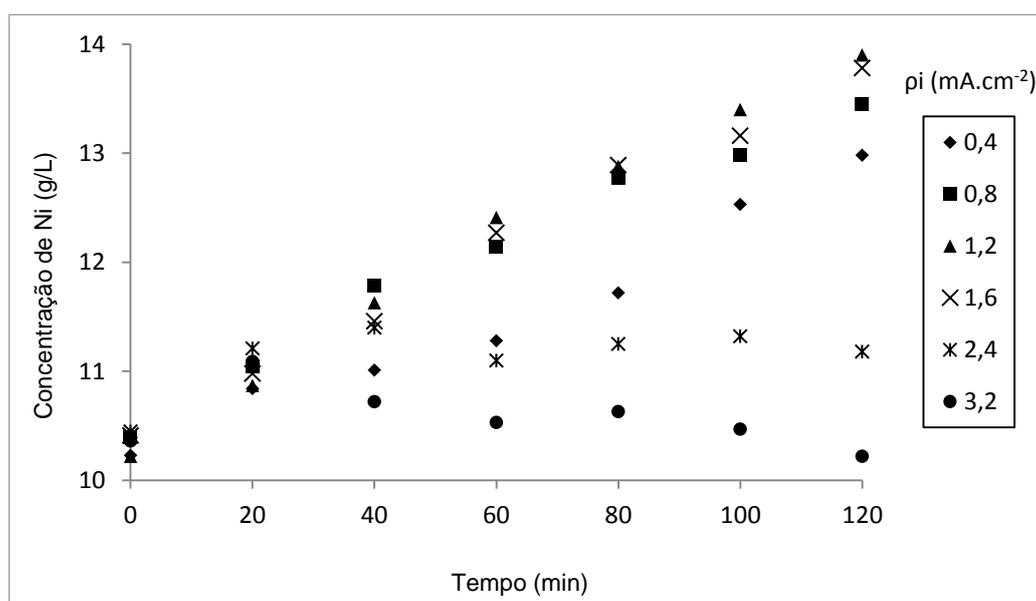


Figura 13 - Variação da concentração de níquel na solução concentrada, em relação ao tempo de ensaio, para diferentes densidades de corrente, com pH de 2 a 2,5.

Como pode ser observado na Figura 14, que mostra a variação da concentração na solução diluída, todas as densidades de corrente tiveram uma diminuição da sua concentração ao longo do tempo. Ao comparar as Figuras 13 e 14, as densidades de 2,4 e 3,2 m A. cm<sup>-2</sup> tiveram uma redução em sua concentração na Figura 14, mas na Figura

13 não teve um aumento de concentração, chegando-se então a conclusão de que houve a incrustação de metal na membrana, fenômeno denominado de *fouling*.

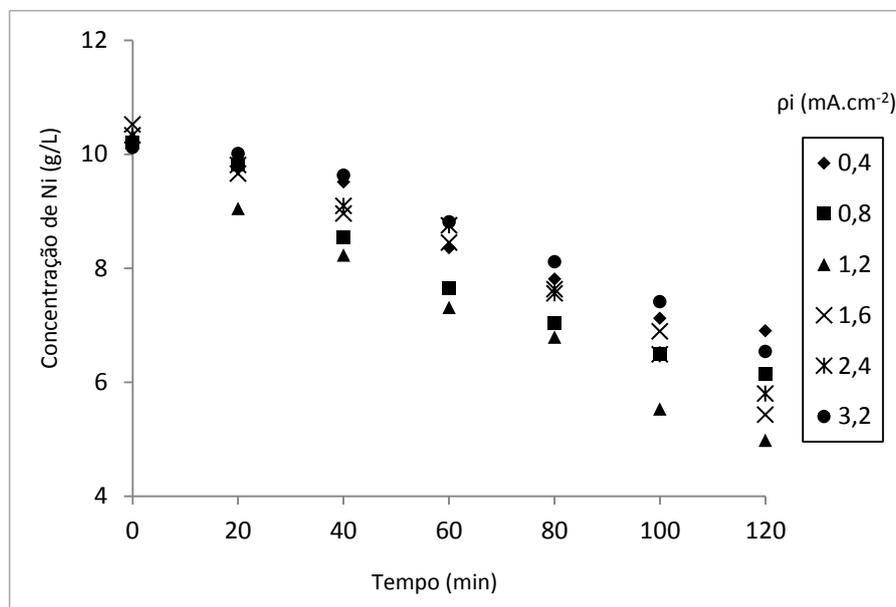


Figura 14 - Variação da concentração de níquel na solução diluída, em relação ao tempo de ensaio, para diferentes densidades de corrente, com pH de 2 a 2,5.

Como pode ser observado nas Figuras 15 e 16 a partir da densidade de corrente 2,4 e 3,2 mA.cm<sup>-2</sup> (ou 0,135 A e 0,180 A, respectivamente, para uma membrana com área de 56,25 cm<sup>2</sup>) aconteceu o *fouling*. De acordo com BAZINED, *et. al.* (2005), é mais comum ocorrer esse fenômeno em membranas aniônicas, mas durante os testes na membrana aniônica não houve incrustação do metal, apenas na membrana catiônica.

Esse fenômeno ocorreu, possivelmente, devido às altas densidades de corrente aplicada, pois de acordo com BENVENUTI, (2012), a densidade de corrente limite utilizada na indústria de galvanoplastia de níquel, é de 2,8 mA.cm<sup>-2</sup>.



Figura 15 - Membrana de troca catiônica com a tela de proteção após os testes com as seis densidades de corrente propostas.



Figura 16 - Membrana de troca catiônica e telas separadas.

### 5.1.3 Variação do pH durante os ensaios de bancada

O pH das soluções diluídas e concentradas foi monitorado e mantido sempre entre 2 e 3, já o pH da solução anódica foi mantido entre 3 e 4. Ao preparar ambas as soluções não foi alterado o pH das mesmas pois estas já se encontravam na faixa de pH

estabelecida. Durante os ensaios estas foram monitoradas a cada 20 minutos, mesmo período em que se retiravam alíquotas para análise em AAS.

Os pHs iniciais das soluções concentradas encontraram-se todos entre 2,17 a 2,39. Durante o tempo de ensaio todos tenderam a diminuir, devido aos íons  $H^+$  da solução diluída passarem pela membrana catiônica e migrarem para o compartimento onde fica a solução concentrada. Ao mesmo tempo íons  $OH^-$  da solução anódica também passaram pela membrana aniônica e permaneceram na solução concentrada, mas mesmo assim para todas as densidades de corrente houve uma tendência do pH diminuir e ficar mais ácido. Quando o pH diminuiu abaixo de 2,0 se adicionava algumas gotas de NaOH 0,5 M, para que aumentasse acima de 2,0.

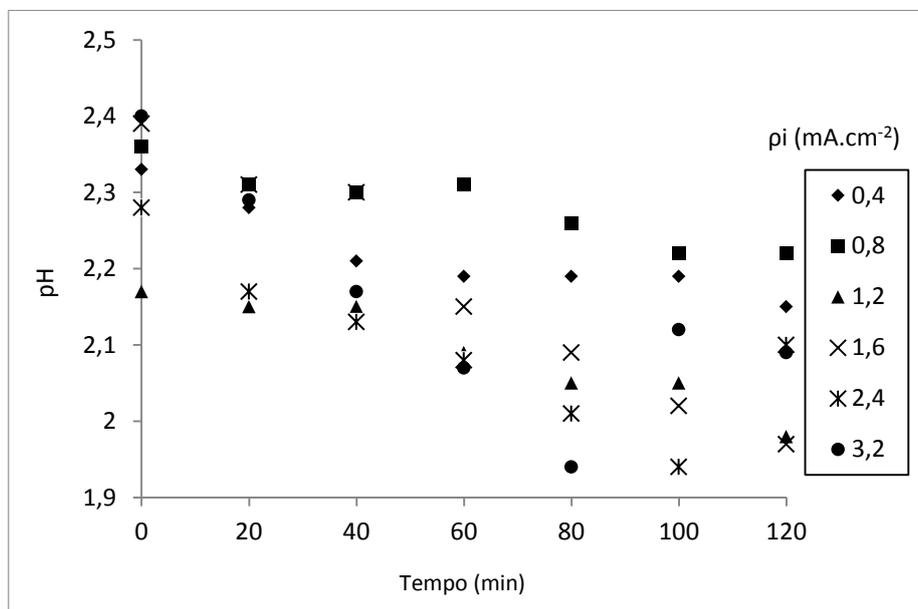


Figura 17 - Variação do pH das soluções de níquel concentradas durante o ensaio de 120 minutos para as seis diferentes densidades de corrente aplicadas.

Nas soluções diluídas, a tendência foi ao contrário da citada acima, os pHs tenderam a aumentar ao longo do tempo de ensaio. Pelo mesmo motivo citado acima, porém dando um efeito contrário nesta solução. Devido aos íons  $H^+$  passarem pela membrana catiônica, o pH da solução foi aumentando durante o teste.

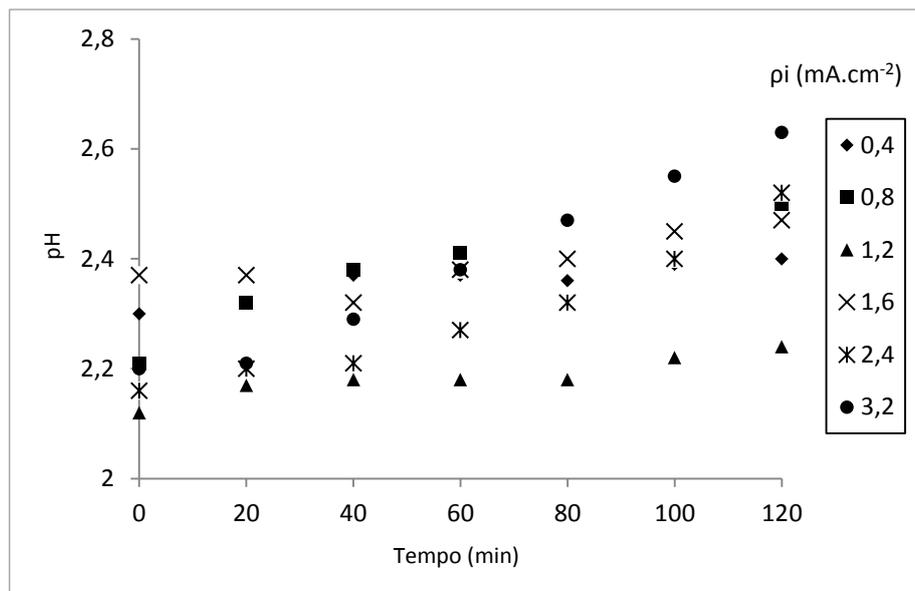


Figura 18 - Variação do pH das soluções de níquel diluídas durante o ensaio de 120 minutos para as seis diferentes densidades de corrente aplicadas.

Na solução anódica, não houve uma tendência, pelo fato de ser necessário em todas as densidades de corrente adicionar  $H_2SO_4$  para corrigir o pH. O pH variou entre 3 e 4,12, que foi a faixa estabelecida para os testes.

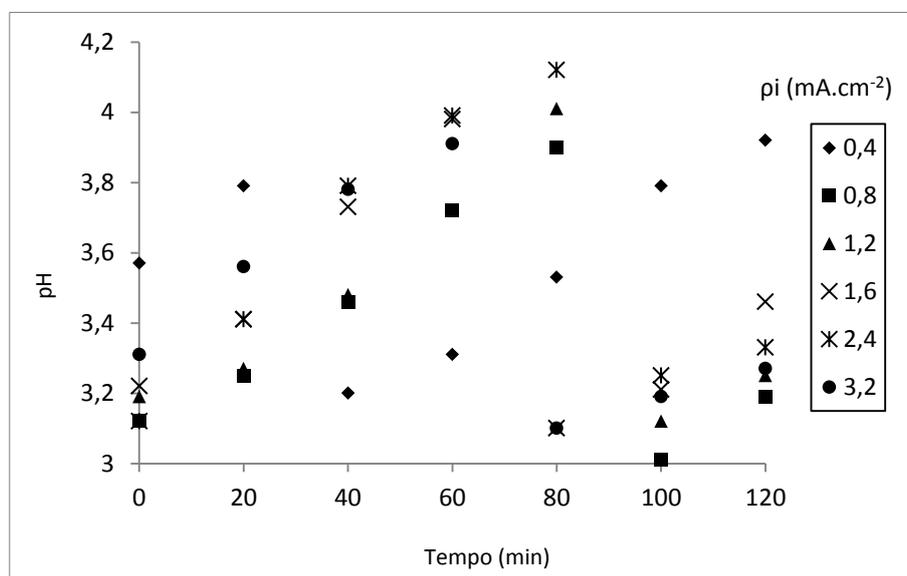


Figura 19 - Variação do pH da solução anódica durante o ensaio de 120 minutos para as seis diferentes densidades de corrente aplicadas.

### 5.1.4 Comportamento da condutividade das soluções diluídas e concentradas

Durante os ensaios, quando foi retirada alíquota para análise, foi monitorada a variação da condutividade para as soluções diluídas e concentradas, a solução condutora, ou anódica ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), não foi monitorada.

Observa-se nas Figuras 20 e 21, que nas duas soluções a condutividade foi aumentando ao longo do tempo de ensaio. Todas iniciaram mais ou menos na mesma faixa de condutividade, para as duas soluções, porém ao longo do ensaio a condutividade das soluções concentradas aumentou significativamente mais do que nas soluções diluídas. O perfil esperado para a condutividade é de um aumento superior de condutividade para os compartimentos concentrados (BENVENUTI, T. 2012), isso ocorre devido à solução concentrada estar recebendo  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{H}^+$ . O comportamento esperado para as soluções diluídas é de que ocorra uma redução da condutividade, porém, entende-se que isso não ocorreu para todas as densidades de corrente, devido ao tempo de ensaio ser relativamente curto.

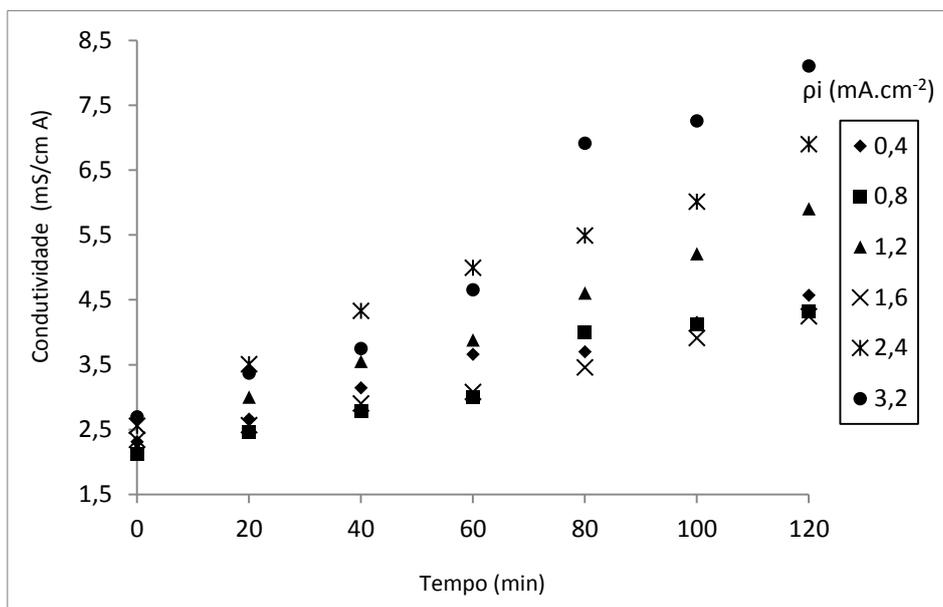


Figura 20 - Comportamento da condutividade das soluções concentradas durante ensaio de 120 minutos, com pH entre 2 e 2,5.

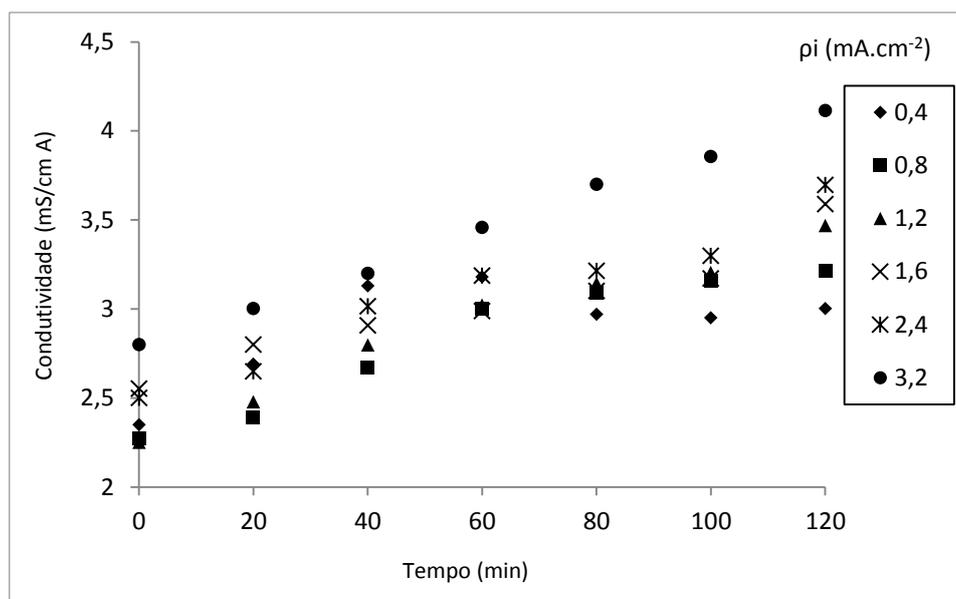


Figura 21 - Comportamento da condutividade das soluções diluídas durante ensaio de 120 minutos, com pH entre 2 e 2,5.

## 5.2 Aplicação da eletrodialise para determinação da corrente mais adequada para concentração de índio

### 5.2.1 Variação do pH das soluções

De acordo com o diagrama de especiação química gerado pelo software Hydra-Medusa o índio se torna um precipitado quando o pH da solução atinge a faixa de aproximadamente 3,2, conforme mostra a Figura 20.

Durante o preparo das soluções de índio não houve a necessidade de adicionar ácido para baixar o pH, pois todas as soluções mantiveram o pH inicial entre 2,2 a 2,4. Durante os testes, o pH foi monitorado para ficar na faixa de 2 a 2,8 para evitar a precipitação do metal estudado.

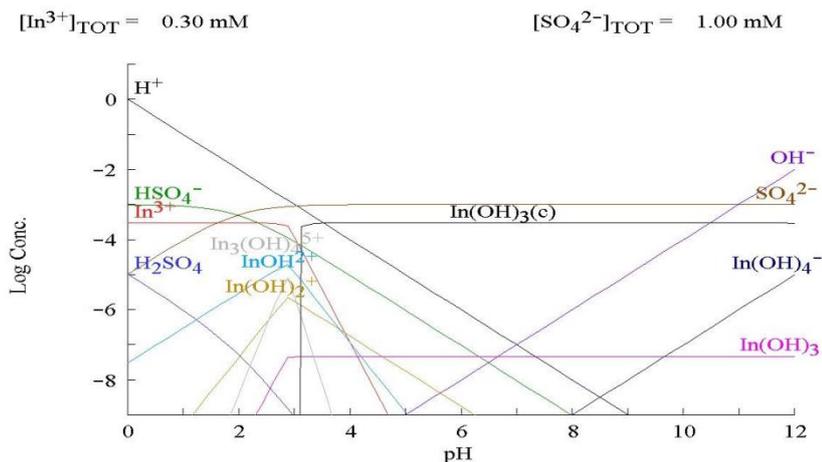


Figura 22 - Diagrama de especiação para índio, gerado a partir do software Hydra-Medusa.

O pH das soluções concentradas foi se reduzindo ao longo do ensaio, pois além dos cátions  $\text{In}^{2+}$  passarem pela membrana catiônica, houve também a passagem de íons  $\text{H}^+$ , o que tornava a solução mais ácida.

O teste teve um total de 120 minutos, e como se pode observar na Figura 20, todas as densidades de corrente aplicadas tiveram ao longo do teste de bancada uma redução do pH. Algumas densidades, como por exemplo,  $0,765$ ,  $0,96$  e  $1,2 \text{ mA.cm}^{-2}$  tiveram uma redução quase que linear de pH.

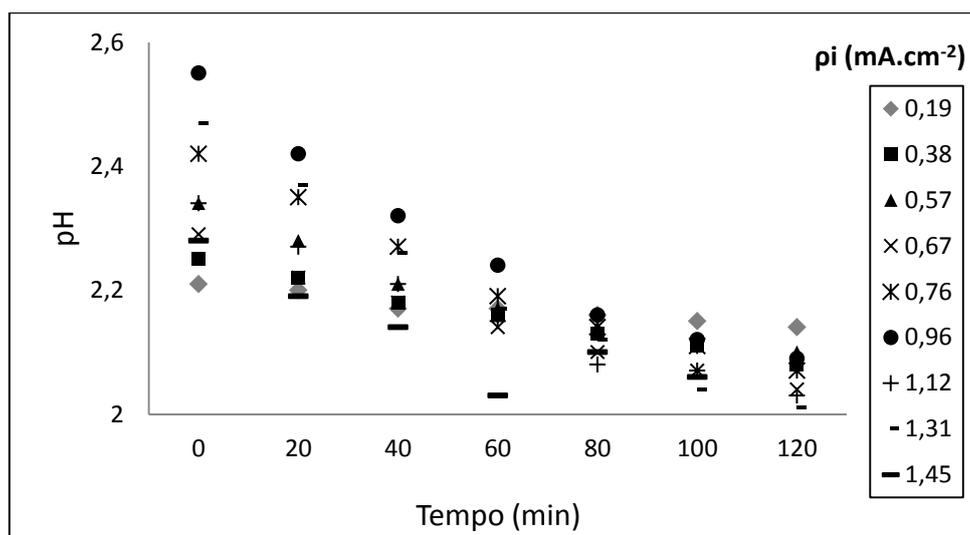


Figura 23 - Variação de pH das soluções de índio concentrada durante os ensaios de bancada durante ensaio de 120 minutos.

As soluções diluídas também tiveram uma redução do pH, porém a redução ao longo do ensaio não foi tão significativa quanto das soluções concentradas. Como se pode observar a única densidade de corrente que teve o pH mais baixo foi a de  $0,765 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , possivelmente devido o pH ser mais baixo desde o início do teste em relação as outras densidades de corrente.

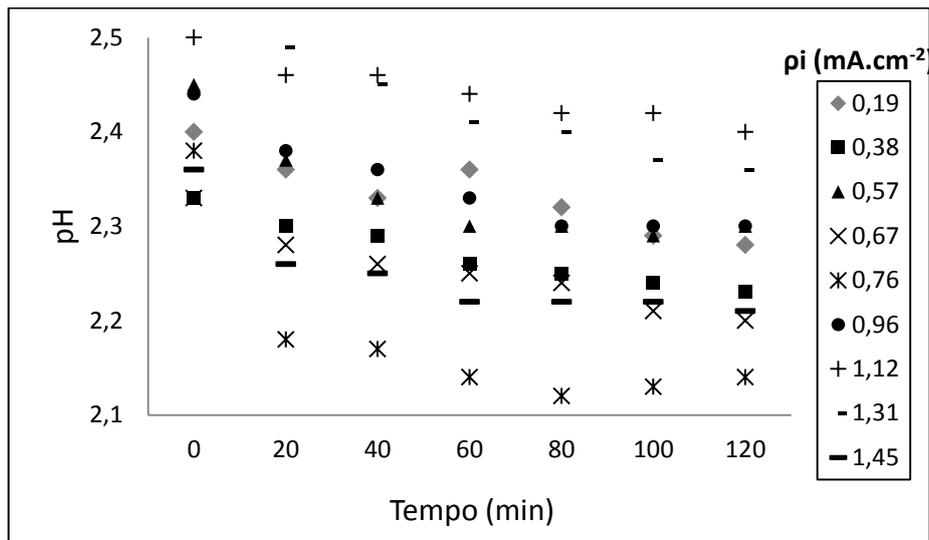


Figura 24 - Variação de pH das soluções de índio diluídas durante os ensaios de bancada durante ensaio de 120 minutos.

O pH das soluções condutoras, ou anódicas, variaram bastante durante o teste, e em todas as densidades foi necessária a adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M, para a correção de seu pH, que assim como nos testes com níquel, foi mantido entre 3 e 4.

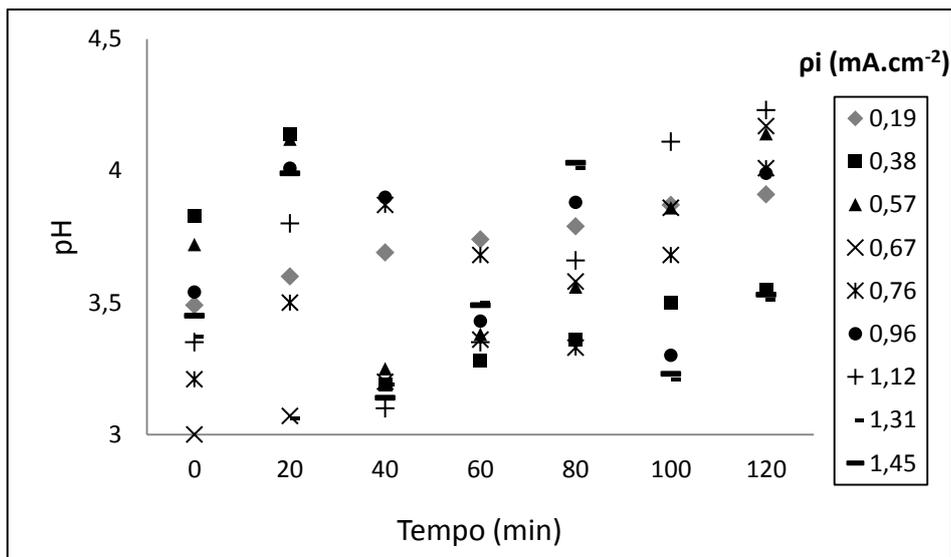


Figura 25 - Variação do pH da solução condutora durante os ensaios de bancada durante ensaio de 120 minutos.

### 5.2.2 Comportamento da condutividade durante os ensaios

Assim como nos ensaios de ED com níquel, a condutividade foi monitorada a cada 20 minutos de ensaio, para as soluções diluídas, concentrada e para a solução condutora ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

As Figuras 26 e 27 mostram a variação da condutividade das soluções concentrada e diluída, respectivamente. A condutividade das soluções concentradas aumentou praticamente o dobro do que as soluções diluídas, assim como ocorreu nos testes preliminares com níquel, que já era uma tendência esperada. Isso ocorreu devido à solução concentrada estar recebendo íons  $\text{In}^{+2}$  e  $\text{H}^+$ . Teve uma variação de condutividade de 1,3 até 3,8  $\text{mS.cmA}^{-1}$ .

A condutividade das soluções diluídas também aumentaram durante o tempo de ensaio, porém em valores inferiores se comparada as soluções concentradas. Variando de 1,3 a 2,48  $\text{mS.cmA}^{-1}$ . Espera-se que a condutividade das soluções diluídas reduza durante ensaios de ED, mas acredita-se que isso não aconteceu devido ao tempo de ensaio ser relativamente curto.

A solução condutora, conforme mostra a Figura 28, teve bastante variação, ficando entre uma faixa de 5,2 a 6,2  $\text{mS/cmA}$ , não mostrando nenhuma tendência ao longo do ensaio.

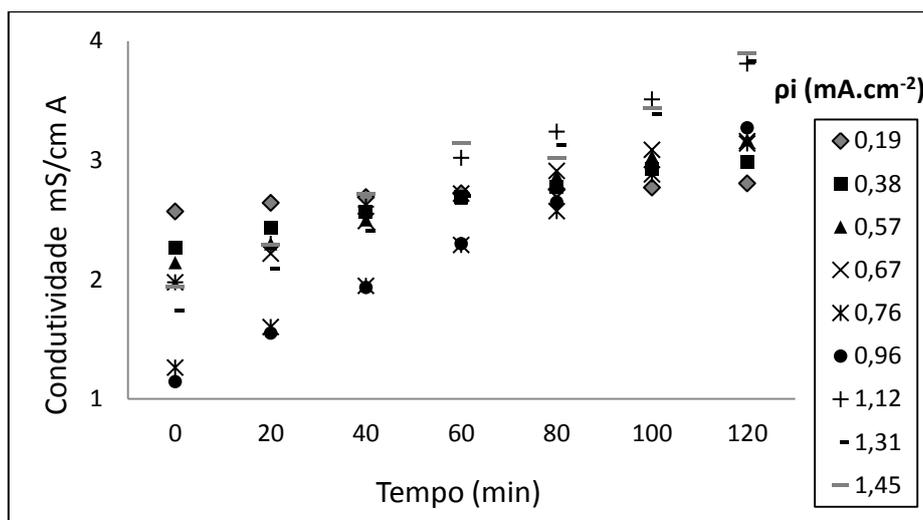


Figura 26 - Comportamento da condutividade das soluções concentradas ao longo do tempo de ensaio.

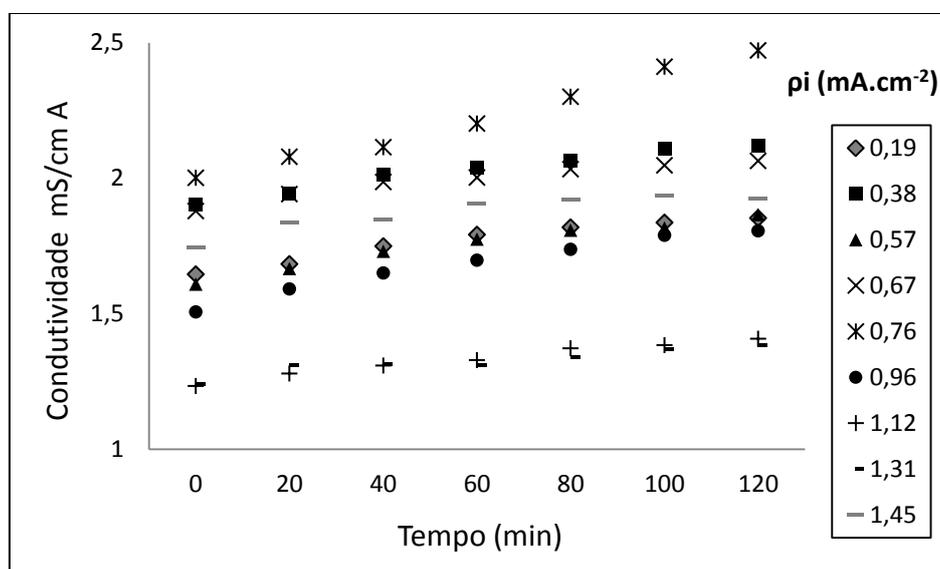


Figura 27 - Comportamento da condutividade das soluções diluídas ao longo do tempo do ensaio.

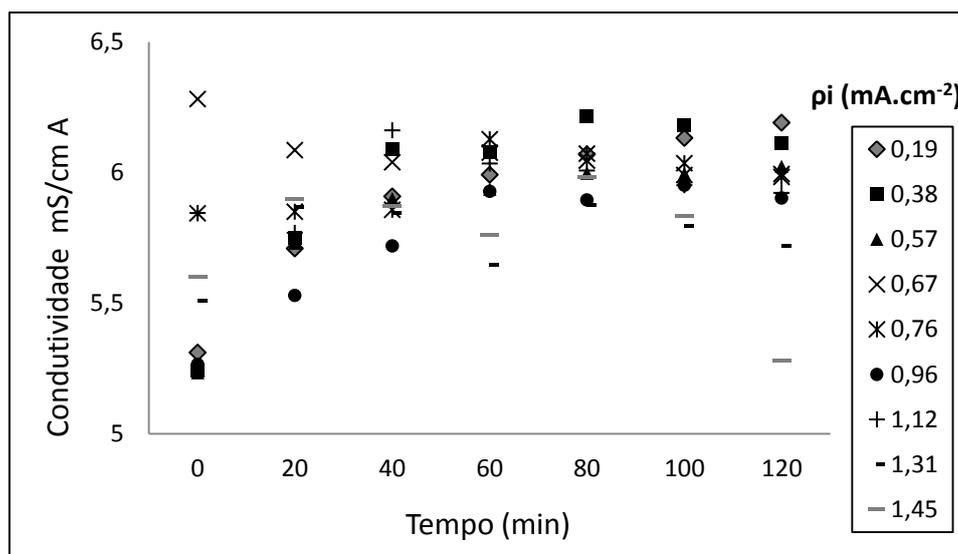


Figura 28 - Comportamento da condutividade da solução condutora ao longo do tempo de ensaio.

### 5.2.3 Variação da concentração de índio durante os ensaios

Foram analisadas a amostra inicial e as alíquotas retiradas cada 20 minutos de teste, para verificar a variação da concentração, para as soluções concentradas e diluídas. Todas as soluções com diferentes densidades de corrente aplicadas iniciaram na faixa de 9 a 12 mg/L de índio, sendo que a solução concentrada era de apenas 500 mL. Todas as densidades de corrente aumentaram a sua concentração ao longo do ensaio, ou seja, não aconteceu o fenômeno *fouling* nos testes para avaliar a concentração de índio.

Algumas densidades de corrente tiveram um crescimento quase que linear durante o período do ensaio como é o caso das densidades, 0,57, 0,96 e 1,12 mA.cm<sup>-2</sup>. As outras densidades mostraram tendência de crescimento, porém, com um ou dois pontos diminuindo quase que insignificativamente a sua concentração durante o teste.

A densidade de corrente que mais concentrou durante o ensaio de 120 minutos, foi a densidade de 0,96 mA.cm<sup>-2</sup>, que passou de 10,64 mg/L para 19,28 mg/L de índio, praticamente dobrando a sua concentração ao longo do ensaio, conforme pode ser visualizado na Figura 29.

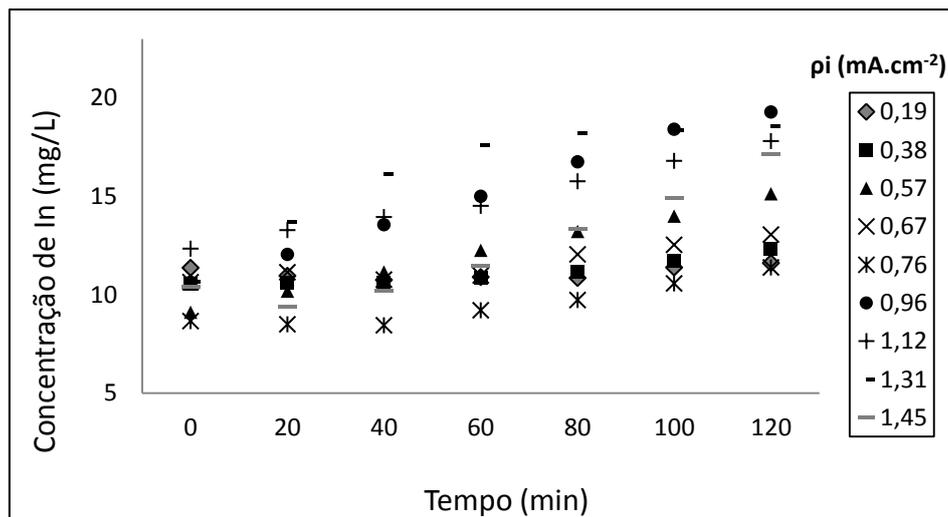


Figura 29 - Variação da concentração de índio durante ensaio de bancada na solução concentrada durante ensaio de 120 minutos.

Nas soluções diluídas, todas as densidades de corrente reduziram a sua concentração durante o tempo de ensaio. As densidades de corrente que mantiveram um comportamento linear foram 0,191, 0,96 e 1,45 mA.cm<sup>-2</sup>. Todas as outras tiveram um ponto que aumentou um pouco a concentração, permaneceu praticamente estável, ou que reduziu bruscamente a concentração. Os testes iniciaram com concentração na faixa de 10,2 a 10,59 mg.L<sup>-1</sup> em 1000 mL. Este comportamento ocorreu devido à tendência dos íons positivos migrarem em direção ao cátodo, com a aplicação do campo elétrico, deixando a solução diluída, “diluída” em termos de íons positivos (índio e hidrogênio).

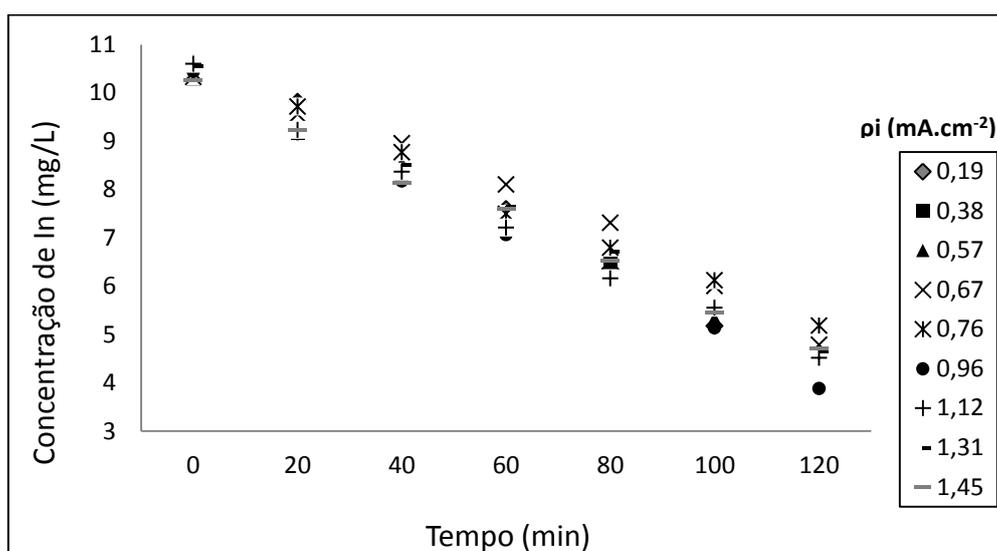


Figura 30 - Variação da concentração de índio durante ensaio de bancada na solução diluída durante ensaio de 120 minutos.

### 5.2.4 Extração percentual (Ep%) de In

A cada teste realizado calculou-se a extração percentual, conforme Equação 1, citada no item 2.2.6. A Figura 31, mostra a extração percentual (Ep%) em função da densidade de corrente, observa-se que a densidade de corrente mais adequada para a concentração de índio é a de  $0,96 \text{ mA.cm}^{-2}$ , que obteve o melhor resultado de eficiência na extração percentual (cerca de 62,77%).

Observa-se também na Figura abaixo que as densidades de corrente de 0,38, 0,67 e 0,76 mostram uma oscilação para menos de extração. Não houve um aumento gradual de extração. Porém após a densidade de corrente ótima, as densidades 1,12, 1,315 e 1,45  $\text{mA.cm}^{-2}$  sofreram uma redução gradual em relação a Ep%, sendo, 57,41, 55,95 e 54,36%, respectivamente.

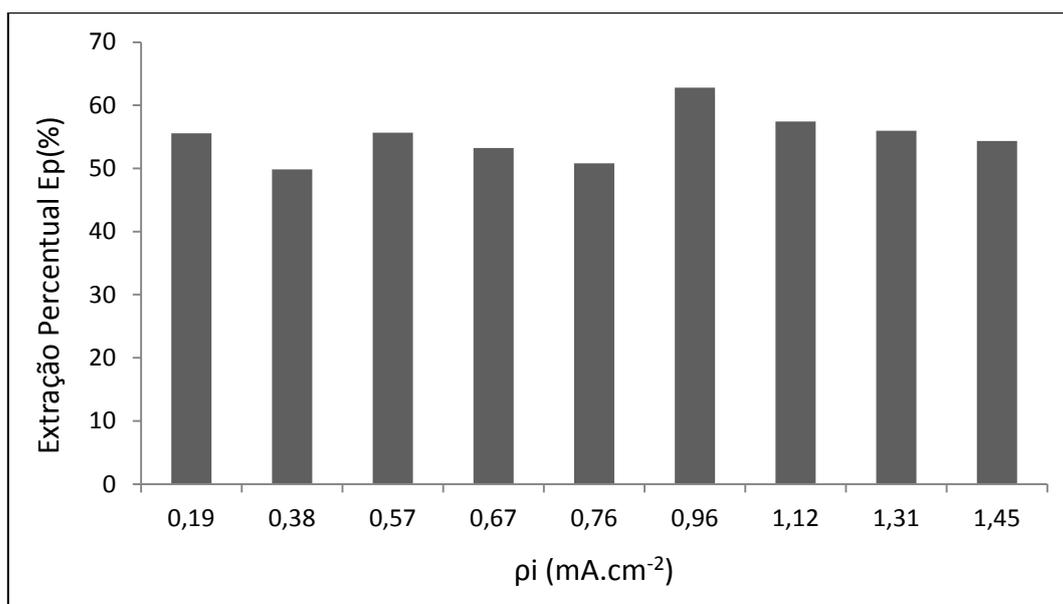


Figura 31 - Extração percentual de índio na solução diluída nos ensaios de eletrodialise, para diferentes densidades de corrente, em 120 minutos.

A Tabela 9 mostra os valores obtidos após o cálculo da extração percentual para cada densidade de corrente aplicada, sendo que o valor máximo obtido foi de 62,77% e o mínimo 49,85%. A partir destes resultados então se determinou que a densidade de corrente ótima para a concentração de índio é de  $0,96 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Esta densidade de

corrente, então, foi aplicada em um teste longo para avaliar o comportamento e o quanto irá concentrar de índio conforme detalhado em 4.1.2.4.

Tabela 9 - Extração percentual (E%) de índio na solução diluída

$\rho_i$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	E <sub>p</sub> (%)
0,191	55,58
0,382	49,85
0,578	55,64
0,677	53,23
0,765	50,83
<b>0,96</b>	<b>62,77</b>
1,12	57,41
1,315	55,95
1,45	54,36

### 5.3 Concentração de índio a partir da densidade de corrente ótima

Determinou-se, conforme mostrado acima, que a melhor densidade de corrente para a concentração de índio, é de 0,96 mA.cm<sup>-2</sup>. Então utilizando o mesmo sistema, com volumes de 5000 mL para a solução diluída e 500 mL para a solução concentrada, conforme explicado em 4.1.2.4, aplicou-se a respectiva densidade de corrente. O teste que durou 131 horas, sendo interrompido durante a noite (cerca de 8 horas) e aos finais de semana por um período médio de 48 horas. Após estes intervalos, as bombas eram ligadas, amostras retiradas para análise e o sistema permanecia por cerca de 2 horas sob estabilização, só então, era aplicada a corrente novamente, retomando-se a contagem do tempo de ensaio. O monitoramento do ensaio foi realizado de hora em hora, avaliando-se a condutividade, pH, potência (w) e concentração de índio na solução diluída, as amostras das solução concentrada eram retiradas para análise a cada 3 horas.

#### 5.3.1 Variação do pH das soluções

As Figuras 32 e 33 mostram a variação do pH das três soluções do sistema de ED montado ao longo das 131 horas de experimento. Ele foi monitorado de hora em hora durante todo o teste. A Figura 32 mostra os comportamentos dos pHs das soluções diluídas e concentradas durante o ensaio.

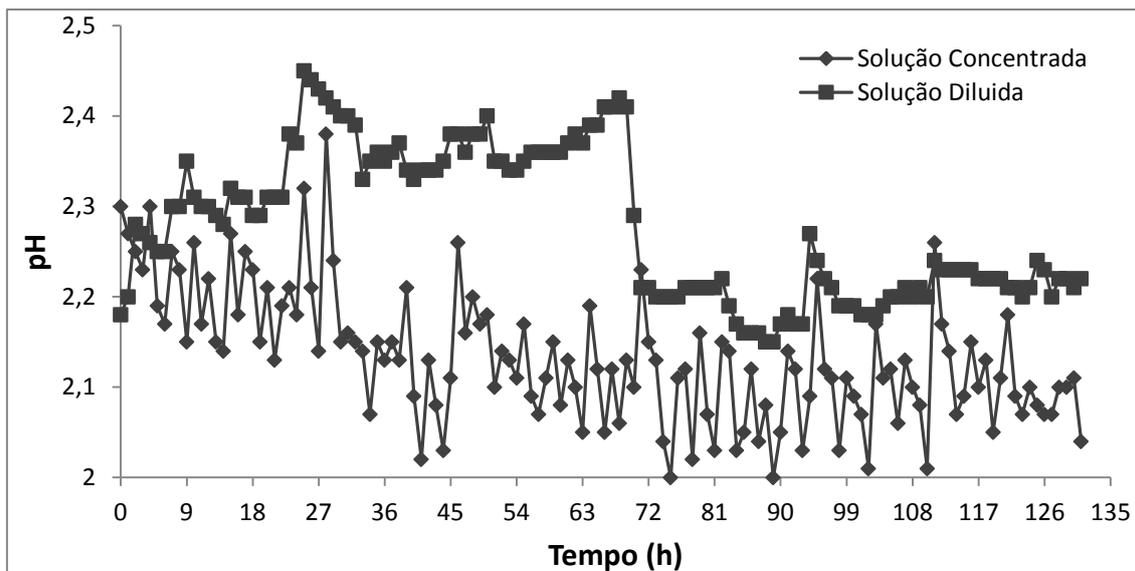


Figura 32 - Variação do pH das soluções diluída e concentrada ao longo das 131h de ED, com densidade de corrente de 0,96 mA.cm<sup>-2</sup>.

Como pode-se observar as soluções diluídas e concentradas mantiveram-se na faixa de pH de 2 a 2,5. A solução concentrada, devido a estar recebendo íons positivos ( $\text{In}^{+2}$  e  $\text{H}^+$ ), teve uma tendência ao longo do teste de ter seu pH reduzido. Desta forma foi utilizado NaOH 0,5M para corrigir o pH, este fato explica o aparecimento de diversos picos de queda do valor de pH da solução concentrada. Entretanto, a solução diluída, como perdeu íons positivos, devido a presença de íons  $\text{O}^{-2}$  e  $\text{SO}_4^{-2}$ , manteve a tendência de ter seu pH cada vez mais básico. A fim de reduzir o pH para evitar uma possível precipitação de índio, se fez uso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M. O pH da solução diluída não ultrapassou de 2,5 e o pH da solução concentrada ficou abaixo de 2, para que não ficasse extremamente ácida.

A solução anódica, conforme mostra a Figura 33, teve um comportamento do pH com bastante oscilação.

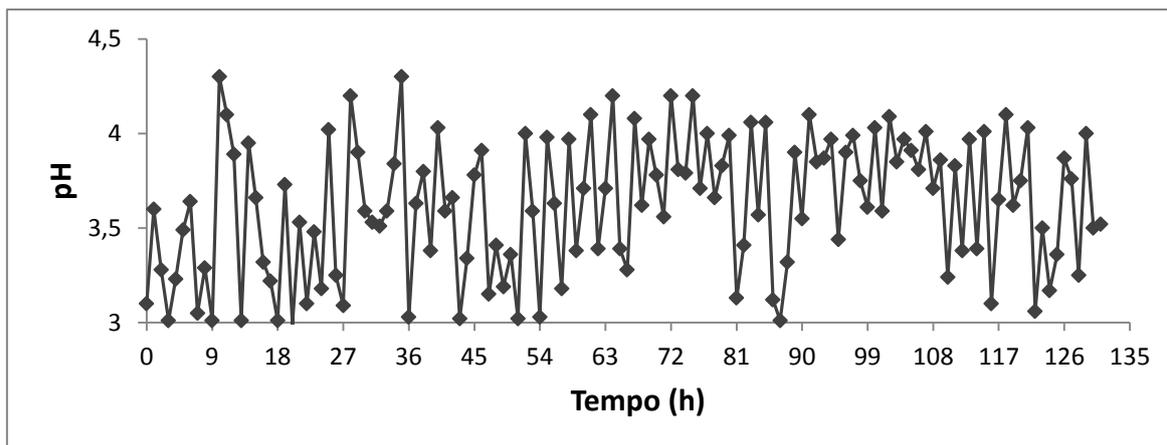


Figura 33 - Variação do pH da solução anódica ao longo das 131h de ED, com densidade de corrente de  $0,96 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

A solução anódica, foi mantida entre 3 e 4, assim como nos testes prévios e nos testes para se determinar a densidade de corrente ótima. Pelo fato de sofrer bastante oscilação, que foi um comportamento que já havia acontecido nos testes anteriores, teve seu pH corrigido com o auxílio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M para manter-se dentro da faixa estabelecida. Alguns pontos ultrapassaram o pH 4, mas foram corrigidos em seguida, o que já era um comportamento esperado.

### 5.3.2 Comportamento da condutividade das soluções

A condutividade das soluções concentrada, diluída e anódica, também foi monitorada a cada hora. Conforme mostra a Figura 34, a solução concentrada teve um expressivo aumento de sua condutividade ao longo do ensaio, o que se deve a concentração de metal ter aumentado significativamente se comparado à concentração inicial, esse comportamento já era esperado. A condutividade iniciou com cerca de  $3,64 \text{ mS.cmA}^{-1}$  e foi aumentando quase que gradativamente, com exceção de alguns pontos. A compreensão deste fato é facilitada se associada à análise dos perfis de pH das soluções. Ao final das 131 horas de experimento, o valor se encontrava em torno de  $14,76 \text{ mS.cmA}^{-1}$ , mas este não foi seu maior valor. O maior foi às 123 horas de experimento, onde alcançou o valor de  $15,15 \text{ mS.cmA}^{-1}$ . Ou seja, o valor da condutividade da solução concentrada aumentou em praticamente 5 vezes.

Tanto a solução diluída, quanto a solução anódica, mantiveram-se praticamente estáveis ao longo do ensaio. A solução diluída ao início do ensaio estava com

condutividade de  $2,95 \text{ mS.cmA}^{-1}$ , e ao final estava com  $2,59 \text{ mS.cmA}^{-1}$ . Não houve aumentos e nem reduções significativas. Porém, pode-se entender que ao início do ensaio a quantidade de metal na solução diluída era superior ao final do ensaio, por isso o valor da condutividade era levemente maior do que no final do ensaio. Durante os experimentos, também foi adicionado índio a solução diluída, a fim de manter um experimento contínuo, assim sendo, adicionava-se metal na solução, o que colaborou para manter sua condutividade mais ou menos na mesma faixa durante todo o ensaio. Nas primeiras 50 horas de ensaio, pode-se observar que a condutividade da solução diluída, foi reduzindo, com alguns picos, e aproximadamente às 54 horas, subiu novamente, isso se dá devido à adição de mais índio a solução.

Da mesma forma foi o comportamento da condutividade da solução anódica, onde, se manteve praticamente estável ao longo do processo. Tendo alguns pontos com picos e degraus. A condutividade iniciou com  $5,97 \text{ mS.cmA}^{-1}$  e ao final do ensaio estava com  $6,51 \text{ mS.cmA}^{-1}$ , tendo apenas dois pontos abaixo de 5, que foram em 34 e 42 horas com  $4,79$  e  $4,84 \text{ mS.cmA}^{-1}$ , respectivamente.

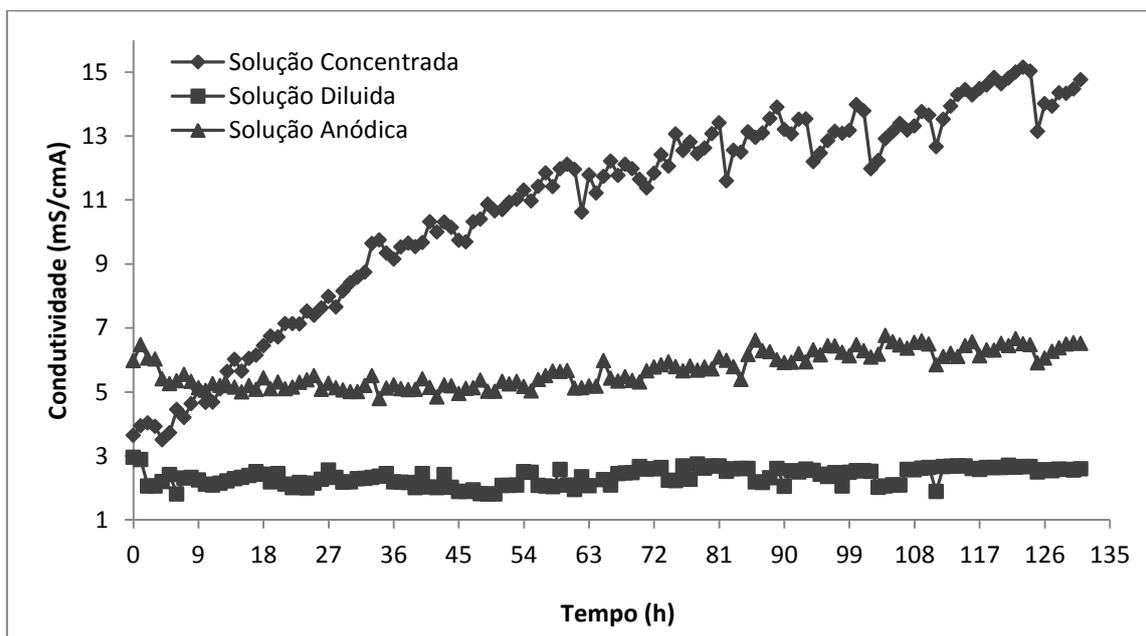


Figura 34 - Comportamento da condutividade das soluções concentrada, diluída e anódica durante as 131 horas de ensaio, com densidade de corrente de  $0,96 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

### 5.3.3 Comportamento da potência ao longo do ensaio

Durante os ensaios, quando eram retiradas amostras para análise, medidos pH e condutividade, registrava-se também o valor da potência que era fornecido pela fonte. Os valores foram plotados, conforme mostra a Figura 35. A potência teve um comportamento oscilatório, com diversos picos e degraus durante o ensaio. O valor inicial foi de 2,55 W e o final de 2,76 W, tendo uma média de 2,72 W durante as 131 horas de experimento.

O comportamento esperado é de que quando a condutividade se reduz, a potência aumente para compensar e manter a corrente constante no sistema de ED. Ao comparar as Figuras 34, que mostra o comportamento da condutividade, e 35 que mostra o comportamento da potência, como exemplo pode-se observar que as cerca de 112 horas de ensaio a condutividade das soluções diluída, concentrada e anódica tiveram uma leve redução, e neste mesmo tempo a potência chegou a 2,95 W, sendo o seu maior valor durante todo o ensaio.

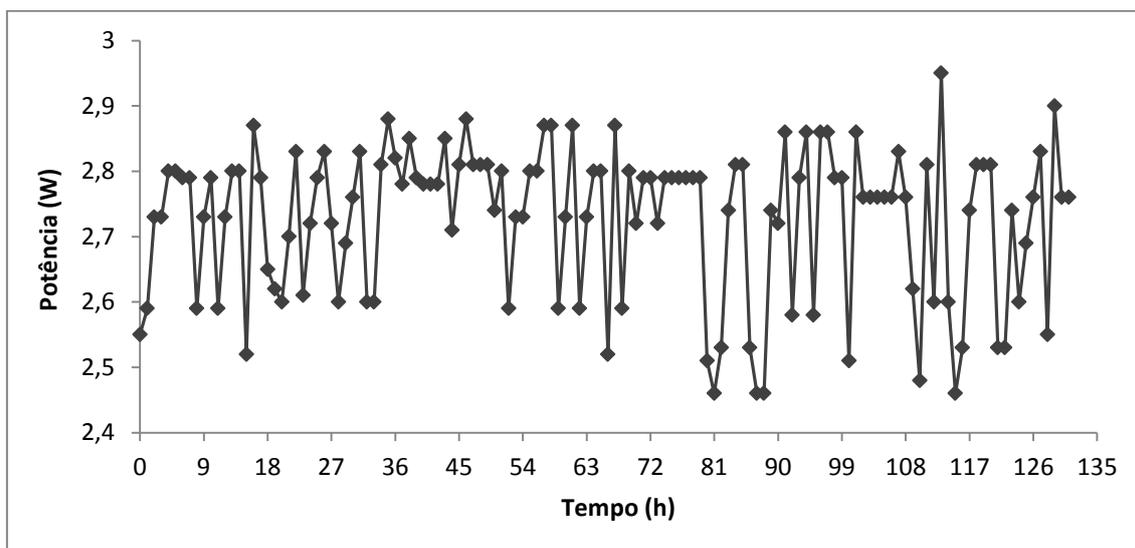


Figura 35 - Comportamento da potência (W) durante o ensaio final de ED, durante 131 horas, com densidade de corrente de 0,96 mA.cm<sup>-2</sup>.

### 5.3.4 Variação da concentração de índio

A partir de dados da literatura, observa-se que a concentração média de índio em solução após lixiviação de telas de LCD, é de cerca de 30 mg/L (SILVEIRA, *et. al.*,

2015 e ROCCHETTI, L., *et. al.*, 2015). Então, foi com essa concentração que iniciou-se o teste de ED de 131 horas, tanto a solução concentrada quanto a diluída, objetivando concentrar o máximo possível de índio.

A solução diluída tinha uma “concentração inicial 1” de 33,66 mg/L de índio, e como não há descrições na literatura a respeito de ED com índio, se deixou o sistema circulando, até ficar estável, ou seja, quando não houvesse mais redução da quantidade de índio. A Figura 36 mostra a variação da concentração de índio de 0 a 50 horas de ensaio (da solução diluída), que foi quando determinou-se que o metal estava passando com mais dificuldade pela membrana.

Durante o ensaio houve intervalos de tempo onde se manteve praticamente estável a concentração de índio. Entre 20 e 22 horas foi o primeiro momento em que deu uma leve estabilizada, ficando com 14,85, 14,39 e 14,35 mg/L de índio, respectivamente, mas logo voltou a reduzir a quantidade devido a passagem de índio pela membrana.

Entre 26 e 28 horas o metal também passou com dificuldade pela membrana, ficando com 11,23, 11,59 e 11,22 mg/L de índio, respectivamente, e também na próxima hora voltou a passar índio pela membrana. De 31 a 35 horas, manteve-se estável, na faixa de 8 mg/L, de 38 a 44 horas, novamente se manteve estável, com cerca de 6 mg/L. A partir de 47 horas ficou ainda mais estável e praticamente não se teve mais a passagem de metal para a solução concentrada, estabilizando em 4,51 mg/L.

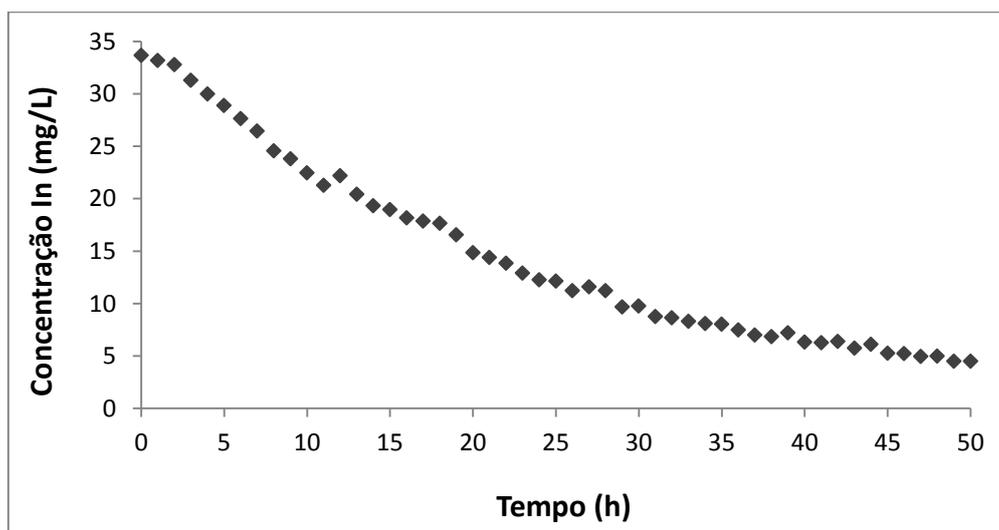


Figura 36 - Variação da concentração de índio, na solução diluída, durante 50 horas de teste, com densidade de corrente de 0,96 mA.cm<sup>-2</sup>.

Na tentativa de reproduzir condições que poderiam ser aplicadas na indústria, adicionou-se mais índio a solução diluída, simulando uma nova lixiviação de telas de LCD. Novamente reproduzindo a concentração real descrita na literatura e seguiu-se o teste por mais 38 horas, com “concentração inicial 2” de 31,28 mg/L de índio. Desta vez não foi realizado o teste por mais 50 horas, porque o objetivo era confirmar se o sistema iria começar a ter períodos de estabilizações a partir de 21 horas de ensaio.

Como pode ser observado na Figura 37, às 71 horas de ensaio corrido (ou 21 horas a partir do momento que se adicionou mais índio a solução diluída para dar continuidade ao processo) a concentração praticamente estabilizou, novamente, e a taxa de transporte de índio pela membrana se reduziu, como pode ser observado de 75 a 78 horas de ensaio, de 84 a 86 horas e de 87 a 89 horas, que foi onde encerrou-se mais essa etapa.

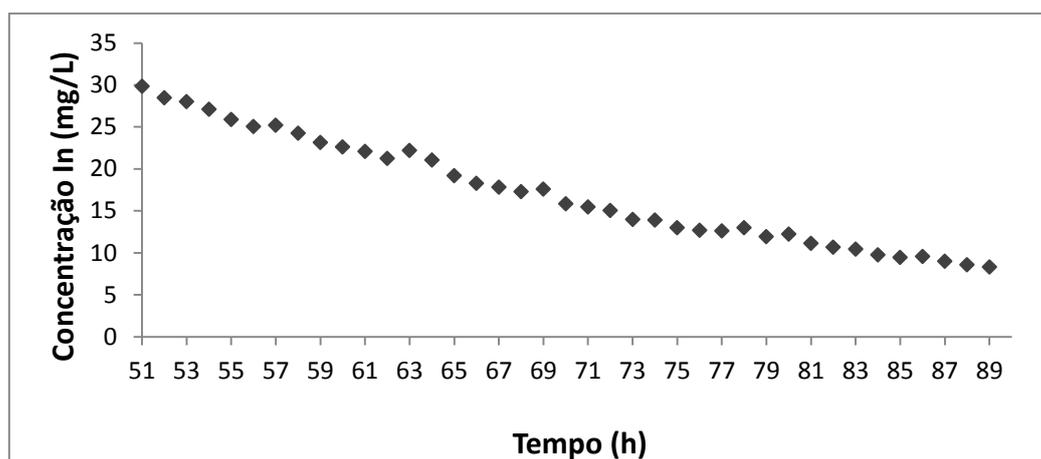


Figura 37 - Variação da concentração de índio, na solução diluída, de 51 a 89 horas de ensaio, com densidade de corrente de 0,96 mA.cm<sup>-2</sup>.

A partir da Figura 36, estabeleceu-se que até 21 horas de ensaio, é o período ideal para uma passagem facilitada de índio pela membrana, para que a solução diluída não ficasse durante horas com a mesma concentração, então, após fazer a adição de mais metal na solução diluída, deixou-se o sistema funcionando por mais 21 horas, e assim seguiu-se por mais duas vezes. Como mostra a Figura 38, após 89 horas de experimento adicionou-se mais índio a solução diluída que ficou com “concentração inicial 3” de 30,95 mg/L de In, e assim se deixou seguir por mais 21 horas.

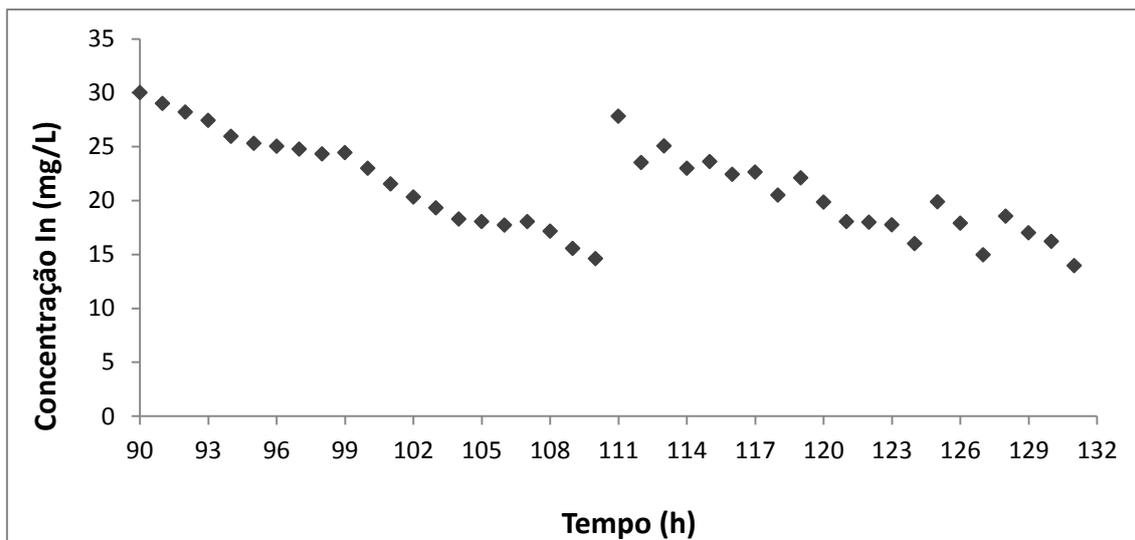


Figura 38 - Variação da concentração de índio, na solução diluída, de 90 a 131 horas de ensaio com densidade de corrente de  $0,96 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Iniciou-se, então, após 90 horas de ensaio mais um período de 21 horas onde o sistema ficou circulando, com aplicação densidade de corrente ótima, e durante esse determinado tempo a concentração foi reduzindo quase que linearmente, salvo alguns picos, como pode ser visualizado, as 99 e 107 horas de ensaio. Ao chegar às 111 horas, que corresponde às 21 horas após adição de mais índio a solução, desligou-se a fonte, deixou-se o sistema circulando e adicionou-se mais índio a solução diluída. Foi retirada amostra para verificar se a concentração estava correta, e esta ficou com “concentração inicial 4” de  $35,39 \text{ mg/L}$  de índio. Sendo assim, ligou-se a fonte, e aplicou-se no sistema de ED, a densidade de corrente ótima novamente, por mais 21 horas, até completar às 131 horas de experimento.

Contudo, durante esse último período de ensaio como eram retiradas amostra de hora em hora e estas analisadas, observou-se que não ocorreu a passagem de índio (pela membrana, em direção à solução concentrada) com a mesma facilidade que ocorria anteriormente, tendo diversos picos e degraus durante as últimas 21 horas de ensaio. Este finalizou com uma concentração de  $13,86 \text{ mg/L}$  de índio.

Na Figura 39, observou-se a variação da concentração da solução concentrada, ao longo das 131 horas de ensaio. Em razão de a solução concentrada ter apenas um volume de  $500 \text{ mL}$ , retiravam-se alíquotas para análise em AAS, a cada 3 horas de ensaio. Esta iniciou o teste com uma concentração de  $34,91 \text{ mg/L}$  de índio, e teve um crescimento quase que linear até as 36 horas de ensaio, onde deu uma estabilizada até

50 horas, que foi quando voltou a aumentar sua concentração. Assim se seguiu até às 110 horas de ensaio, que foi quando teve uma redução de sua concentração.

Comparando-se as Figuras 39 e 40, observa-se que o mesmo período de tempo onde houve oscilações da concentração da solução diluída, também houve da solução concentrada, que foi de 110 a 131 horas, ou seja, as últimas 21 horas de ensaio. Ambos os compartimentos (diluído e concentrado) tiveram oscilações de concentração durante o mesmo tempo.

A solução concentrada ao final do ensaio estava com uma concentração de 521 mg/L índio, ou seja, mesmo com muitas horas de ensaio, ainda não se obteve uma grande concentração de índio, para que se pudessem iniciar os testes de eletro-obtenção. A partir daí, se decidiu testar um método mais tradicional, que é o de extração por solvente, para verificar se o mesmo irá obter resultados com concentrações superiores.

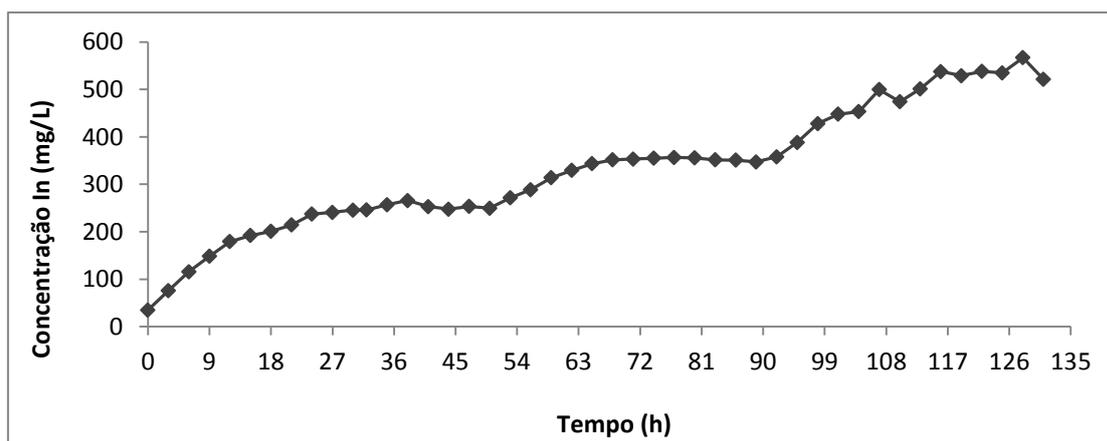


Figura 39 - Variação da concentração de índio, da solução concentrada, de 0 a 131 horas de ensaio de ED, com aplicação da densidade de corrente de 0,96 mA.cm<sup>-2</sup>.

Pode-se observar também que a solução diluída ao longo do ensaio foi ficando visualmente com coloração mais turva, como mostra a Figura 40. Atribui-se a isso, o fato de que a solução diluída ficou concentrada em termos de sulfato, pois, cada vez que se adicionou índio na mesma, aumentou-se o teor de sulfato em solução também. Se estima que a concentração de sulfato ao final do ensaio estava em cerca de 250 mg/L. A solução concentrada não teve alteração de turbidez, permanecendo incolor do início ao fim do teste.

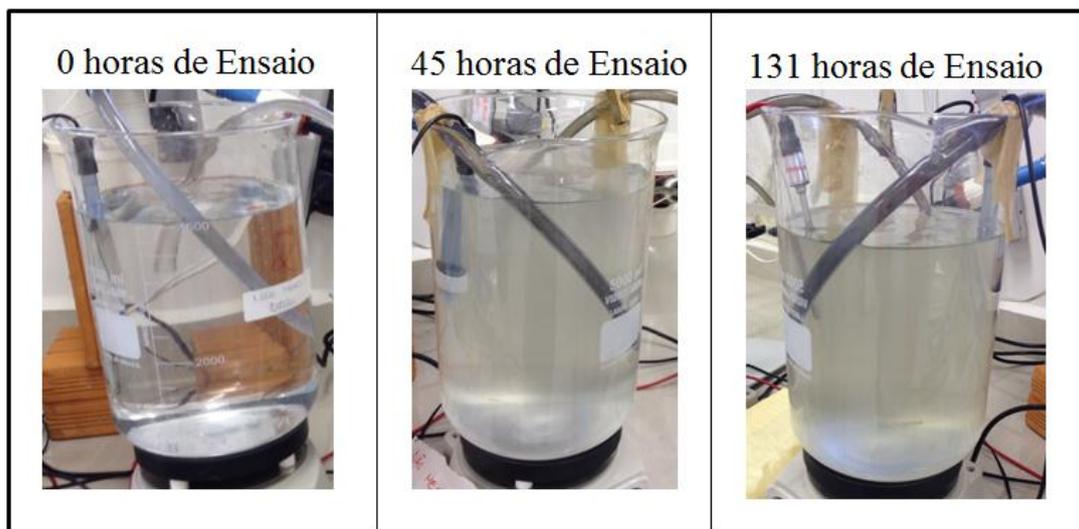


Figura 40 - Alteração na coloração da solução diluída ao longo do ensaio de ED de 131 horas com aplicação da densidade de corrente de  $0,96 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

Após o término do experimento, abriu-se o sistema de ED, a fim de verificar a condição em que as membranas se encontravam. A Figura 41 mostra as membranas utilizadas no sistema e suas telas de proteção, após as 131 horas de experimento. Observou-se a formação de precipitado em ambas as membranas, e pela característica destas, este precipitado era característico de sais metálicos. A membrana catiônica foi a que mais apresentou esse precipitado finamente distribuído, aderido a ela, este tinha uma coloração escura.

Mesmo com um rigoroso controle de pH, a cada hora, e este estando abaixo do valor de precipitação, que era de 3,2, houve uma espécie de *fouling*. Se acredita que devido a precipitação de índio nas soluções. Este pode ter sido um dos fatores em que aumentou a resistência do sistema não permitindo uma extração satisfatória de índio pela membrana catiônica em direção à solução concentrada, nas últimas 21 horas de ensaio. Assim, houve uma espécie de bloqueio prejudicando o transporte de íons.

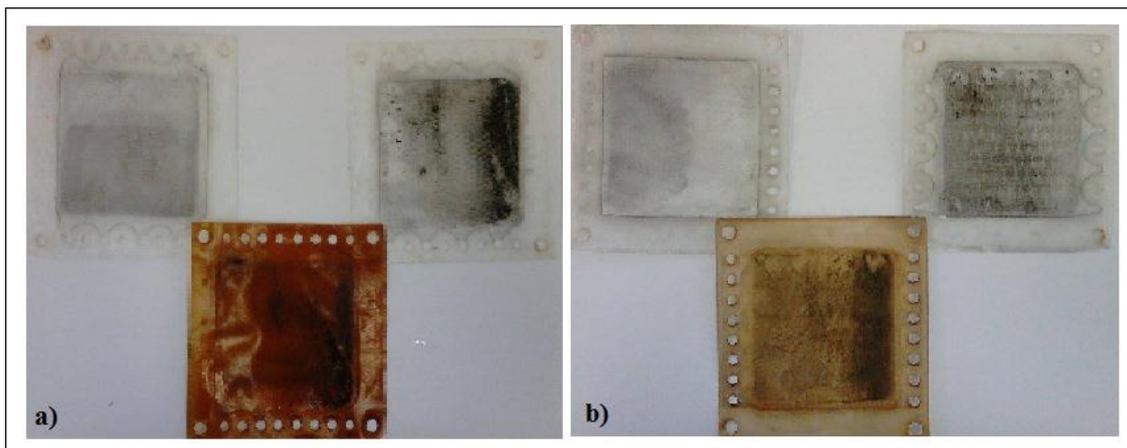


Figura 41 - Membranas de troca iônica e telas de proteção após 131 horas de ensaio, sendo a) membrana de troca catiônica e b) membrana de troca aniônica.

#### 5.4 Ensaios de extração por solventes

Nesta etapa de experimentos, as variáveis do processo investigadas foram: tempo de contato, pH da solução, relação volumétrica entre as fases aquosa e orgânica para a extração, e concentração do ácido e tempo para a re-extração. Foram realizados apenas ensaios descontínuos. Utilizou-se como solução aquosa solução sintética de  $\text{In}_2\text{SO}_4$ , com a concentração inicial definida pela literatura, de 30 mg/L. Como solução orgânica o extratante utilizado foi DEHPA e este foi diluído em querosene comercial. Para a realização da re-extração utilizou-se HCl. Foi preparada uma solução mãe com concentração de 33,74 mg/L de índio. O sistema montado para os ensaios de extração está mostrado na Figura 42. Todos os testes foram realizados dentro da capela.



Figura 42 - Sistema montado para ensaios de extração por solventes.

#### 5.4.1 Definição melhor tempo de contato para extração

LI, *et. al.* (2015), realizaram um estudo semelhante e definiram algumas condições operacionais ótimas, que foram utilizadas neste trabalho, para que se pudesse definir o melhor tempo de contato entre as fases aquosa (A) e orgânica (O). Nessas definições estão: rotação de 800 rpm, pH de 0,5, relação A:O de 6:1, neste estudo foi utilizado 100 mL de A e 16,6 mL de O. Sendo a fase O composta por 20% de DEHPA e 80% de querosene (também definido como ótimo por LI, 2015).

Assim sendo, realizou-se testes de 1, 2, 3 e 6 minutos, e calculou-se a eficiência de extração conforme apresentado na Figura 44. Com 1 minuto se teve uma extração de 59%, 2 minutos de 89%, 3 minutos 99,78% e 6 minutos 99,67%. Assim definiu-se que o tempo ótimo para extrair índio da solução aquosa foi de 3 minutos.

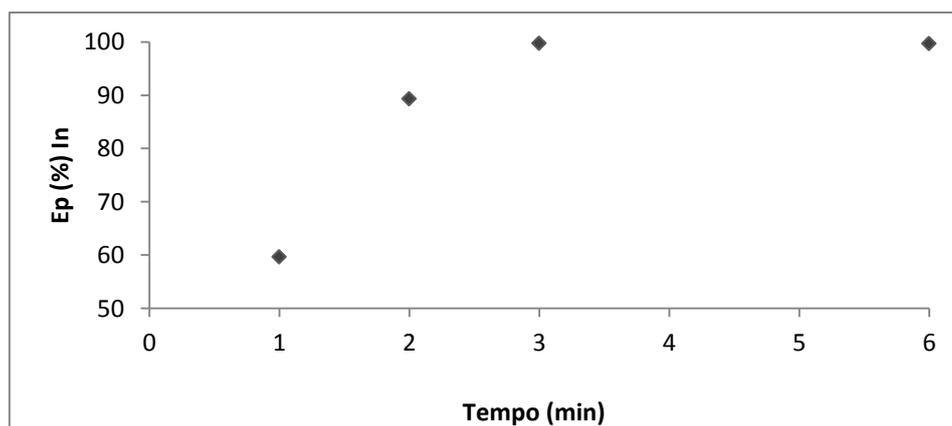


Figura 43 - Determinação do tempo ótimo de contato, em minutos, entre as fases A e O, com relação A:O de 6:1, pH 0,5, rotação de 800 rpm, e fase O com 20% de DEHPA.

#### 5.4.2 Variação da acidez da fase aquosa

Utilizando então o tempo ótimo definido neste trabalho, de 3 minutos, e ainda utilizando as condições ótimas definidas por LI, *et. al.* (2015), de relação A:O de 6:1, onde foi utilizado novamente volume de 100:16,6 mL, e mantendo-se a fase O com 20% (v/v) de DEHPA, testou-se diferentes pHs a fim de definir o ótimo.

Foram testados os pHs 0; 0,5; 1; 1,5; 2 e 2,5; sendo que não foram testados pHs mais altos devido que acima de pH 3 pode ocorrer a precipitação de índio, conforme mostrado no diagrama Hydra-Medusa, na Figura 22. A Figura 44 mostra a influência do pH sobre a extração de índio da solução A. Este, influencia diretamente na extração, sendo que com pH 0,5 e 1 foram extraídos 99,78 e 99,73% de índio da solução aquosa, respectivamente.

A título de comparação, LI, *et. al.* (2015), conforme já citado acima, definiram que o pH ótimo para a extração de índio é 0,5, em outro estudo realizado por KANG, *et. al.* (2011) foi realizado os testes para definir o tempo de extração de índio utilizando a solução com pH de 0,5. A partir disto, e dos resultados obtidos se definiu como 0,5 o pH ótimo. Considerando também a possibilidade de realização em escala industrial com solução real, sendo que esta será lixiviada com ácido, quanto menor o pH menos reagentes será utilizado para corrigi-lo, se evidenciando assim também a redução de custos quando a nível industrial.

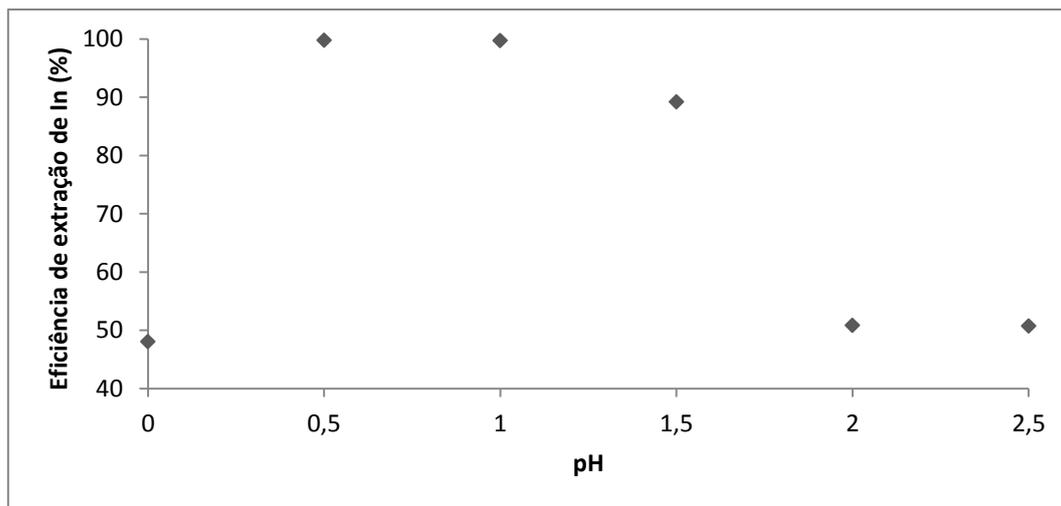


Figura 44 - Influência do pH para extração de índio da solução aquosa, com relação A:O de 6:1, tempo de 3 minutos e fase O com 20% de DEHPA.

Observou-se que após separar as fases A e O, da etapa de extração, para diferentes pHs, a partir do pH 1,5 a solução aquosa começou a ficar turva, e essa turbidez foi aumentando conforme aumentava-se o pH, como pode ser visualizado na Figura 45. A Figura mostra em ordem crescente de pH para que se possa comparar o aumento da turbidez (0; 0,5; 1; 1,5; 2 e 2,5). Atribui-se a esse fenômeno a possibilidade, que devido ao pH estar aumentando, um pouco da fase orgânica estar se misturando homogeneamente na fase aquosa. O aumento do pH possivelmente contribuiu para o aumento da solubilidade da fase orgânica na fase aquosa. Isso pode explicar também o porquê a eficiência da extração diminuiu com pH acima de 1.

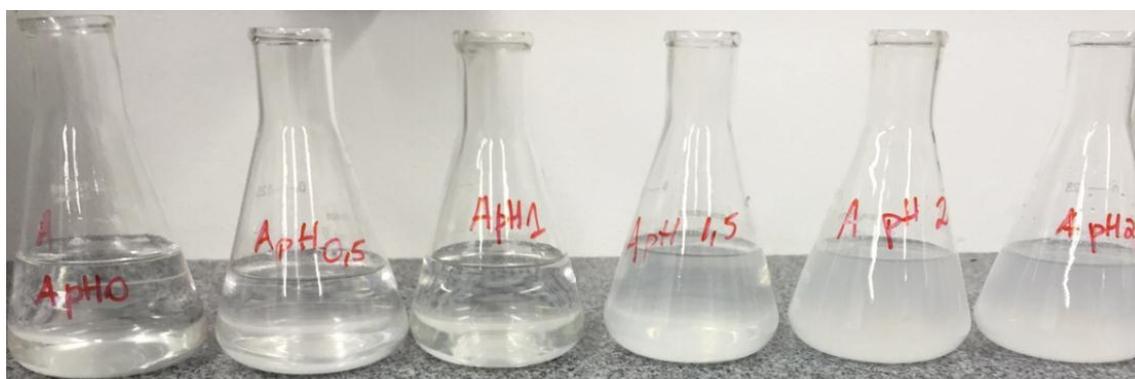


Figura 45 - Solução A com diferentes faixas de pH após realização da extração.

### 5.4.3 Estudo da melhor relação A:O

Após definido tempo de contato e pH ótimos, se testou a relação A:O, a fim de conseguir extrair e concentrar o máximo possível do índio presente na solução A. Testou-se as relações 3:1, 6:1, 9:1, 12:1 e 15:1.

Como pode ser analisado na Figura 46, as relações 3:1 e 6:1 extraíram 99,88 e 99,92%, respectivamente, do índio presente em solução. A relação 9:1 extraiu 99,09% e a de 12:1 extraiu 95,70%. A partir daí realizou-se um teste para ter um ponto intermediário entre estes e verificar se 10,5:1 não extrairia perto de 100%, assim como 9:1. Como o objetivo era concentrar índio, quanto maior o valor de A em relação ao O, melhor. Porém 10,5:1 extraiu 97,35% do índio presente em solução.

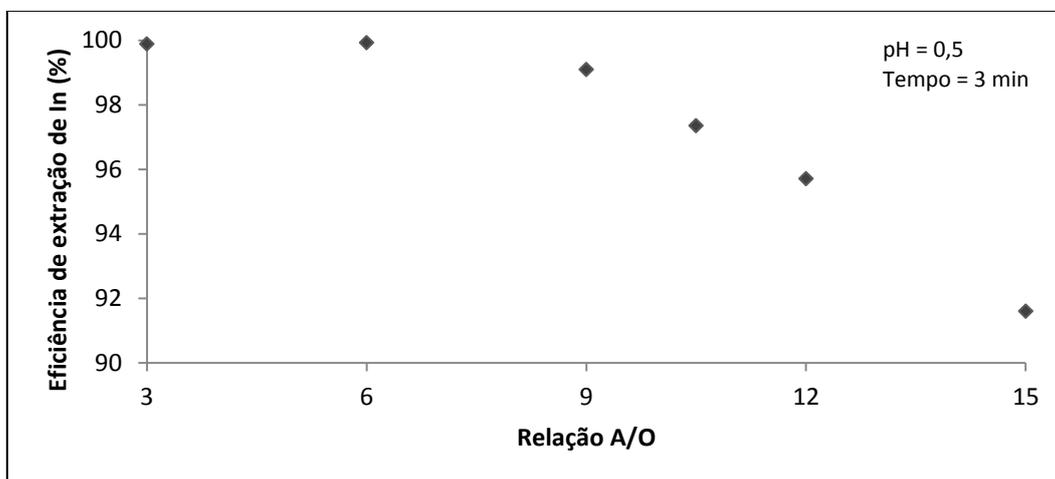


Figura 46 - Verificação da melhor relação A:O, com pH 0,5 e tempo de 3 minutos e O com 20% DEHPA.

Assim sendo, testou-se a relação 9:1 aumentando o tempo de contato a fim de verificar se a mesma chegaria a 100% de extração. Testou-se com 5, 8 e 10 minutos, conforme mostra a Figura 47.

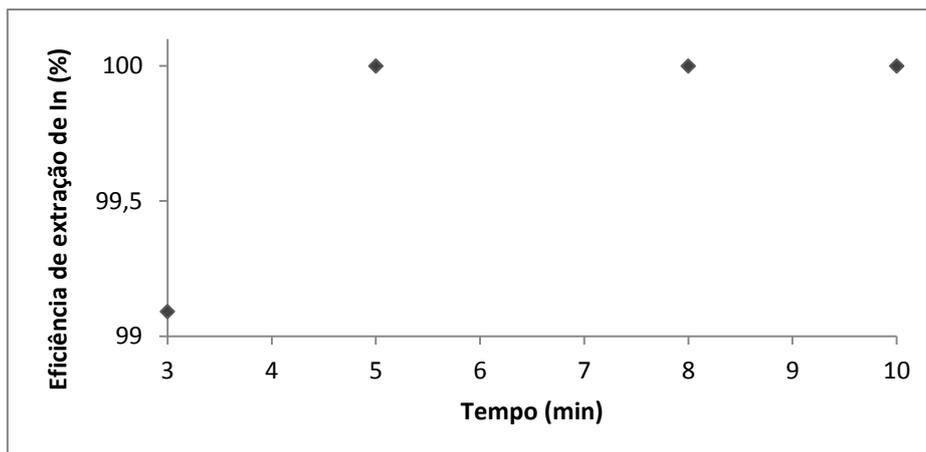


Figura 47 - Avaliação da extração de índio com diferentes tempos, com relação A:O de 9:1, com pH 0,5 e O com 20% DEHPA.

Como se pode observar, aumentando de 3 para 5 minutos o tempo de contato, se conseguiu extrair 100% do índio presente na solução A. Com 8 e 10 minutos manteve-se o mesmo valor de extração. Testou-se as relações 10,5:1, 12:1 e 15:1 com 5 minutos, porém estas permaneceram com o mesmo valor de extração do que com 3 minutos, como mostra a Figura 48. Definiu-se então as melhores condições de extração: tempo 5 minutos, pH 0,5 e relação A:O de 9:1.

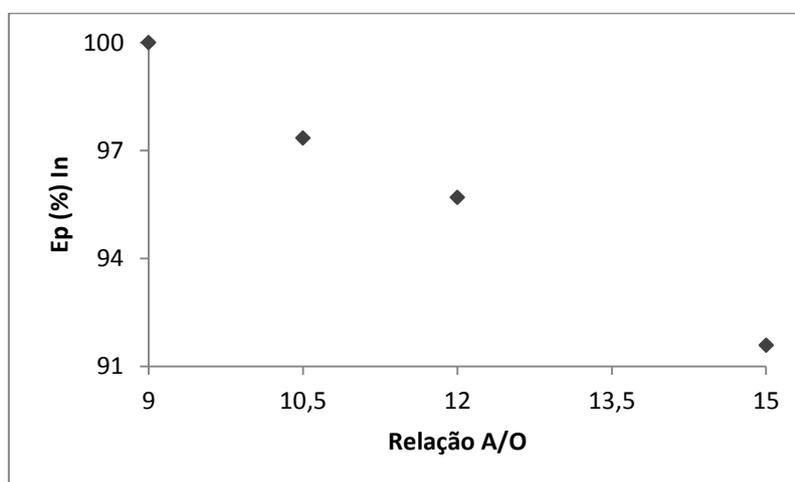


Figura 48 - Avaliação da extração de índio com diferentes relações A:O com tempo de 5 minutos, com pH 0,5 e O com 20% DEHPA.

#### 5.4.4 Re-extração com diferentes concentrações molares de HCl

Para realizar a re-extração (*stripping*) utilizou-se ácido clorídrico (HCl), em diferentes concentrações, para verificar qual seria a que teria maior eficiência. Como pode ser visualizado na Figura 49, as concentrações molares utilizadas foram 2; 3; 3,5; 4 e 5 M.

As concentrações molares que mais extraíram índio da solução O, foram as de 4 e 5 molar, que extraíram 99,89 e 99,76%, respectivamente. Levando-se em conta além da questão ambiental, também de custos operacionais, não há a necessidade de usar 5M, pois com 4M extraiu-se um percentual ainda mais elevado. LI, *et. al.* (2015) também definiram como 4M a concentração ótima para a re-extração. Um estudo realizado por RUAN, *et. al.* (2012) mostrou a eficiência da re-extração a fim de recuperar índio, eles conseguiram um percentual de 97% de eficiência com HCl 2M, mas no entanto, definiram que é mais apropriado utilizar para a re-extração HCl 4M pois ele tem uma seletividade maior para concentrar índio. No presente estudo, com 2M conseguiu-se apenas 36,34% de eficiência.

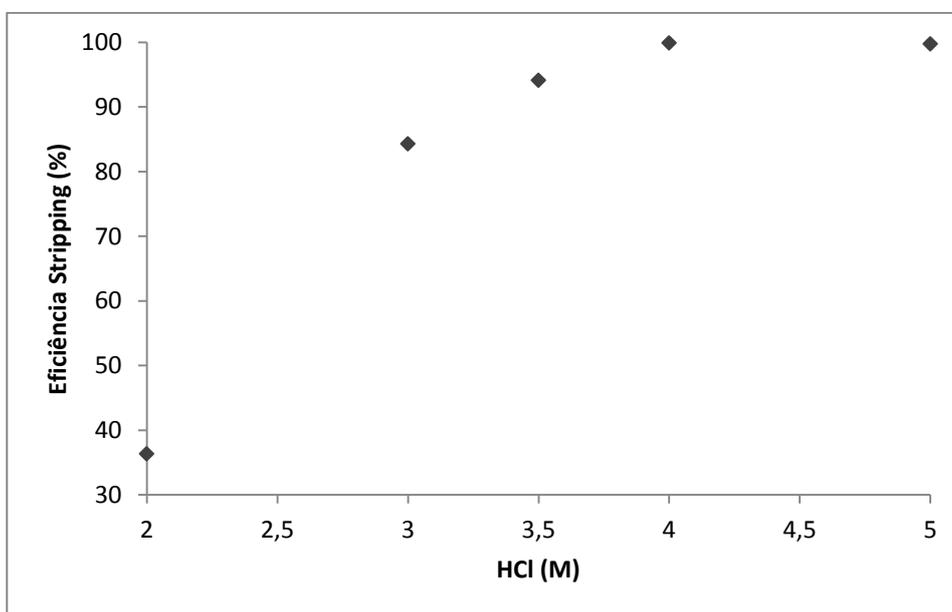


Figura 49 - Variação da concentração molar de HCl em função da eficiência (%) para definir a concentração ótima, sendo fase O 20% de DEHPA, com tempo de contato de 5 minutos, com relação A:O de 1:1.

#### 5.4.5 Re-extração com diferentes concentrações de A:O

Após definir a concentração molar ótima de HCl, 4M, testou-se com diferentes razões A:O, afim de concentrar o máximo possível de índio. A Figura 50 mostra a eficiência obtida pelas razões testadas após a re-extração e a Figura 51 mostra a concentração de índio obtida após a re-extração. Ao se relacionar estas Figuras, observa-se que apesar de a relação 1:1 ter extraído 100% de índio, ficou com uma concentração de 354,40 mg/L de índio, já a relação 1:10 que teve a menor eficiência, 47,44%, obteve uma concentração final de 1713,6 mg/L de índio. Tendo como concentração inicial, antes da extração, 33,74 mg/L. A concentração de índio aumentou cerca de 57 vezes. Essa relação 1:10 foi definida como a melhor para concentrar índio.

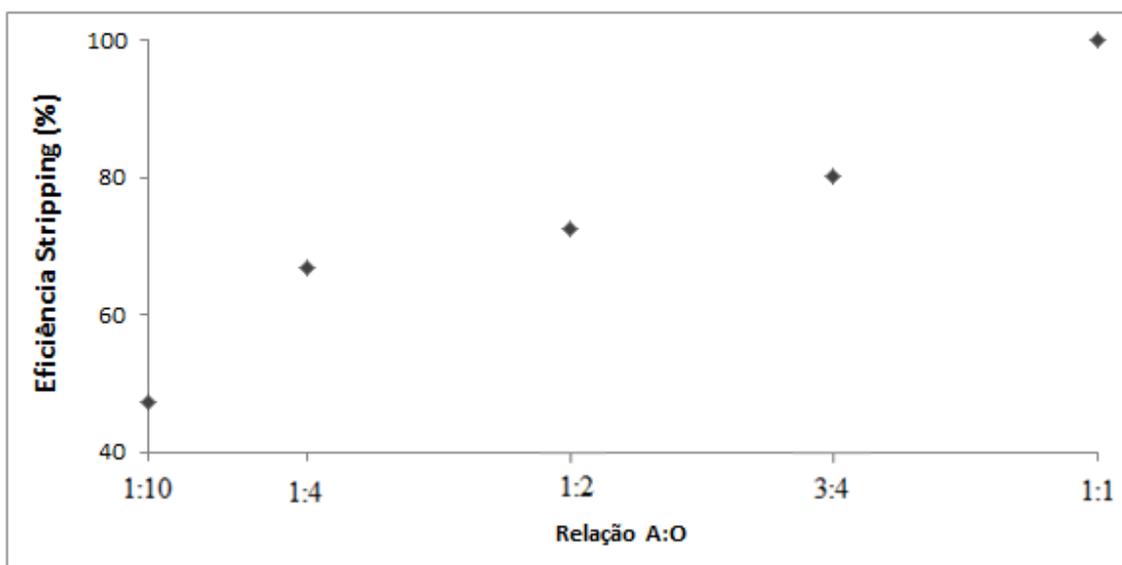


Figura 50 - Variação da relação A:O em função da eficiência (%), com HCl 4M, sendo fase O 20% de DEHPA, com tempo de contato de 5 minutos.

As relações 1:4, 1:2 e 3:4 tiveram eficiências de re-extração de 80,23, 72,63 e 66,79% respectivamente e concentrações de 965,02, 524,63 e 386,41 mg/L de índio, respectivamente.

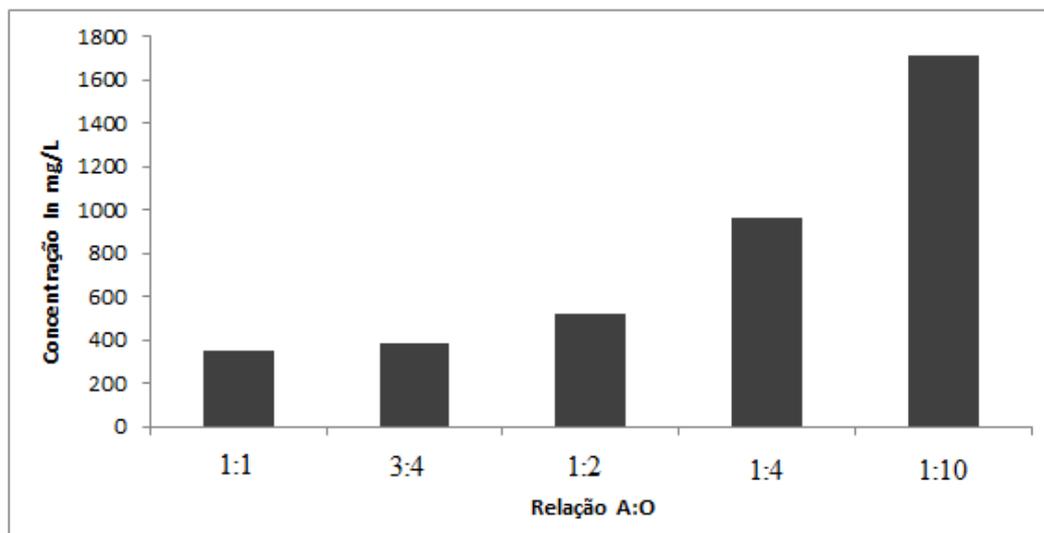


Figura 51 - Concentração de índio obtida após re-extração com diferentes razões A:O, com HCl 4M e tempo de 5 minutos.

#### 5.4.6 Ensaio de extração com diferentes concentrações de DEHPA

Utilizando as condições operacionais ótimas, previamente estabelecidas, de pH 0,5 e tempo de 5 minutos, realizou-se um teste com diferentes concentrações de DEHPA na solução O, sendo este sempre diluído com querosene. Nos testes anteriores utilizou-se sempre a concentração ótima estabelecida por LI, *et. al.* (2015), de 20% (v/v). Decidiu-se testar então diferentes razões entre DEHPA e querosene: 10:90, 15:85, 20:80, 25:75, 30:70 e 40:60.

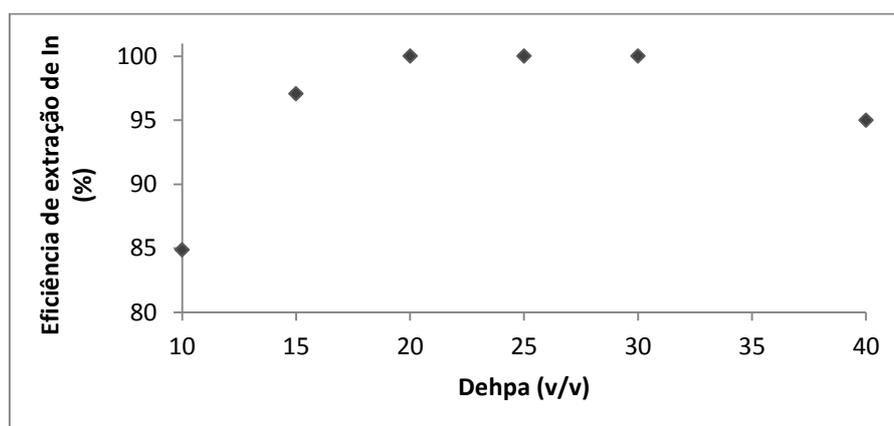


Figura 52 - Avaliação da eficiência de extração de índio da solução A com diferentes concentrações de DEHPA na solução O, pH 0,5 e tempo de 5 minutos, com relação A:O de 1:1.

Como pode ser observado na Figura 52, as concentrações de 20, 25 e 30% (v/v) extraíram 100% do índio presente na solução aquosa, uma concentração ainda maior, 40% (v/v) extraiu apenas 95%, isso se dá devido a concentração de DEHPA ser muito alta e ele ser muito denso, então na hora de realizar a extração não há um contanto tão eficiente da solução A com a O.

Em busca do objetivo principal que é concentrar o máximo possível de índio, realizou-se em seguida um teste com a fase O com 30% de DEHPA, e assim aumentando a relação A:O para a extração. No item 5.4.3, definiu-se a relação 9:1 para fazer os testes de extração, porém a concentração máxima obtida foi de 1713,6 mg/L de índio. Assim sendo, testou-se as relações 15:1, 20:1, 30:1 e 40:1, como mostra a Figura 53.

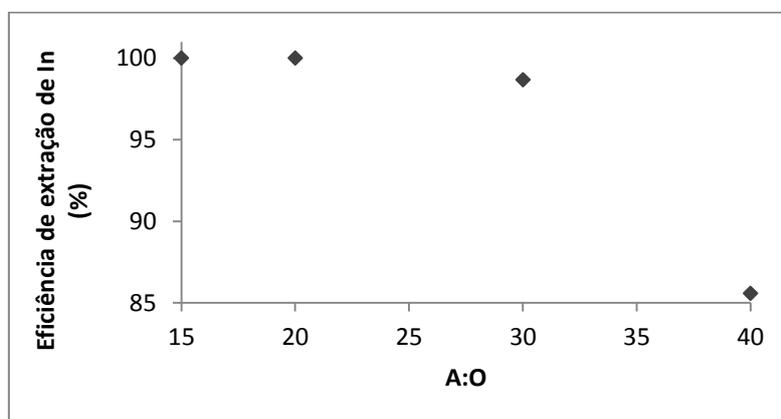


Figura 53 - Avaliação da eficiência de extração de índio da solução aquosa utilizando diferentes concentrações A:O, com pH 0,5 e tempo de 5 minutos, e a fase O com 30% de DEHPA.

As concentrações 15:1 e 20:1 tiveram uma eficiência de 100% de extração, 30:1 teve 98,66% e 40:1 teve 85,57%, com pH 0,5 em um tempo de 5 minutos. A partir disto, se realizou testes aumentando o tempo de extração para as concentrações 30:1 e 40:1, avaliando se a eficiência aumentaria.

Como pode ser visto na Figura 54, aumentando o tempo de contato entre as fases A e O, sendo a O com concentração de 30% de DEHPA, é possível em ambas as relações A:O chegar a cerca de 99,30% de eficiência em 20 minutos, e essa eficiência se mantém aos 25 minutos. Como na relação A:O de 40:1 tem-se um volume menor de O em relação ao A, se comparado ao 30:1, tem-se uma concentração maior em solução.

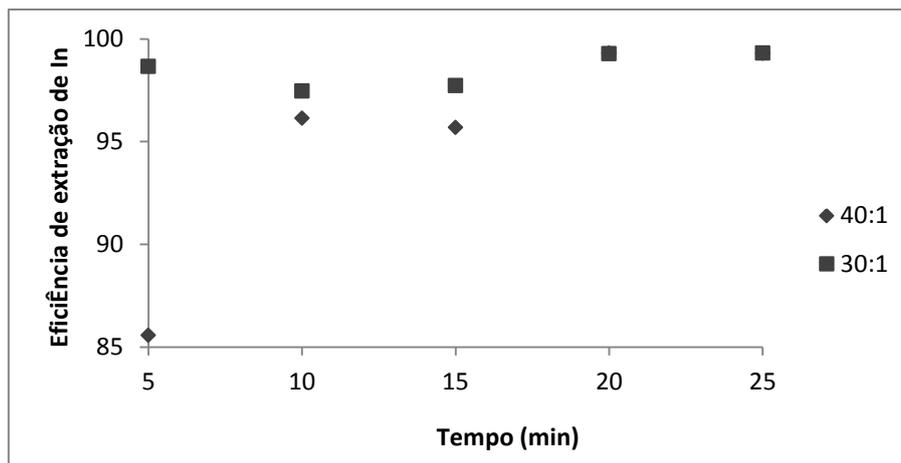


Figura 54 - Avaliação da eficiência de extração de In da solução A, utilizando as concentrações 30:1 e 40:1 com diferentes tempos, sendo o pH 0,5 e a fase O composta por 30% de DEHPA.

#### 5.4.7 Determinação do tempo ótimo para a re-extração

Após realizar extração com uma relação A:O de 40:1, pH 0,5 e tempo de 20 minutos foi realizada a re-extração. A concentração ótima de HCl para a re-extração é 4M (como definido no item 5.4.4) e a relação A:O de 1:10 foi a mais eficiente em termos de concentração do índio na re-extração (como definido no item 5.4.5). Desta forma aplicou-se estas mesmas condições com diferentes tempos, a fim de avaliar o tempo que obteve a maior concentração e melhor extração, conforme mostram as Figuras 55 e 56.

A Figura 55 mostra que com 10 minutos é o tempo em que se obtém a melhor eficiência de re-extração, onde cerca de 72,11% do índio que estava na solução O é recuperado pelo HCl. Se compararmos as Figuras 55 e 56, se pode observar também que é em 10 minutos que se obtém a melhor concentração de índio, onde se chega a 8852,12 mg/L de índio, o que é cerca de 262 vezes maior do que a concentração inicial (cerca de 33,74 mg/L).

Com 5 minutos se atingiu 36,34% de eficiência de uma concentração de 4461 mg/L de índio, aos 20 minutos 66,52% de eficiência e uma concentração de 8166 mg/L e aos 25 minutos de teste 63,98% de eficiência e 7854 mg/L de índio. Conforme se aumentou o tempo reduziu praticamente linearmente, tanto a eficiência, quanto a concentração.

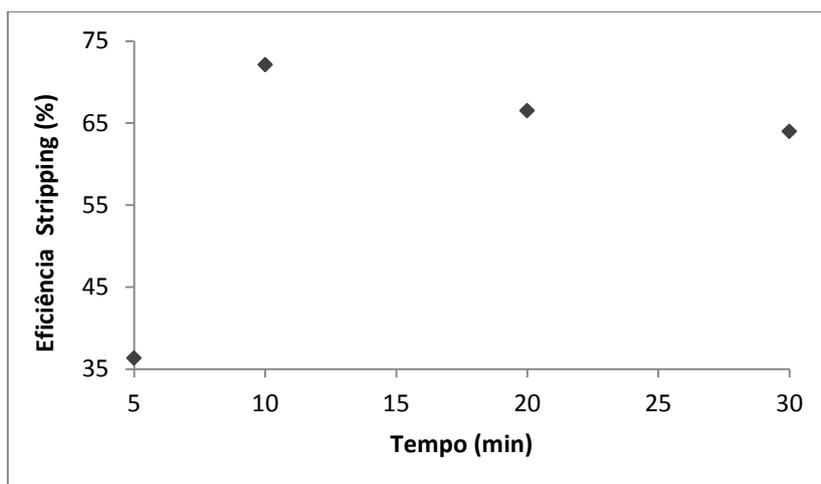


Figura 55 - Avaliação da eficiência de re-extração aplicando diferentes tempos, com HCl 4M e relação A:O de 1:10.

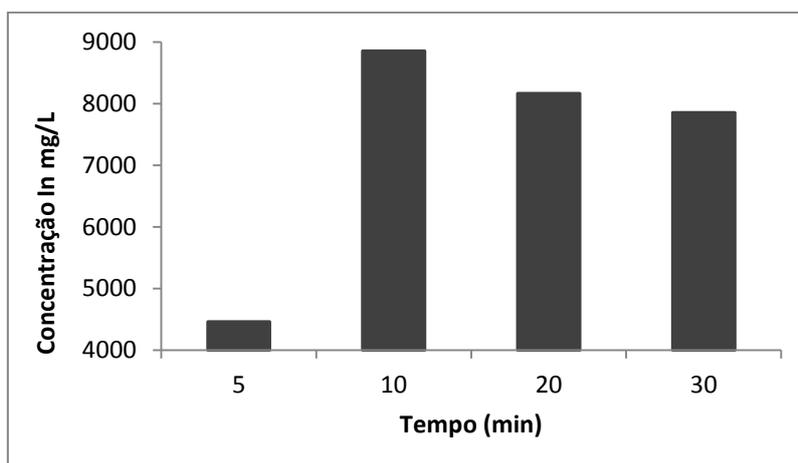


Figura 56 - Avaliação da concentração no teste de re-extração com diferentes tempos, com HCl 4M e relação A:O de 1:10.

Portanto se determinou que as condições operacionais ótimas para a re-extração, para concentrar índio, são tempo de 10 minutos, relação A:O de 1:10 e HCl 4 M.

#### 5.4.8 Avaliação da influência da temperatura na re-extração

Todos os testes anteriores foram realizados a uma temperatura ambiente de 25 °C, a fim de avaliar se a temperatura teria alguma influência na re-extração, realizou-se testes com temperaturas de 45°C e 65°C, e comparou-se os resultados, conforme mostram as Figuras 57 e 58.

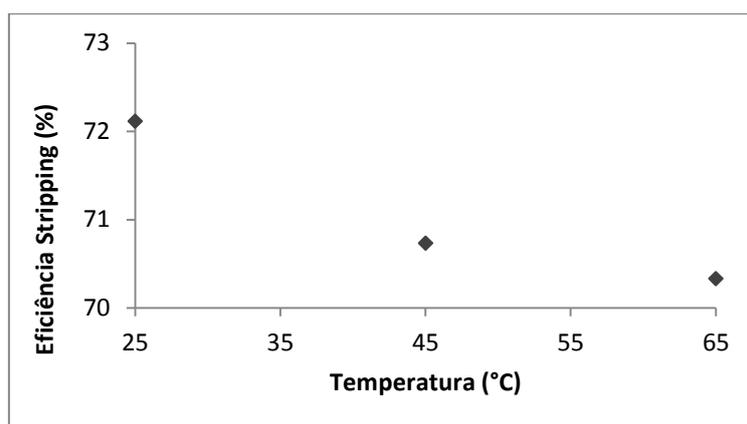


Figura 57 - Avaliação da eficiência da re-extração com aumento da temperatura, com relação A:O de 1:10, HCl 4M e tempo de 10 minutos.

Se pode dizer que a eficiência da re-extração não teve uma boa influência com o aumento da temperatura, pois esta se manteve praticamente constante, considerando erros analíticos e de diluição. Aos 25°C, como realizado nos testes anteriores, se teve uma eficiência de 72,11%, e com 45 e 65°C teve-se eficiência de 70,73 e 70,33% respectivamente. Já a concentração com 45 e 65°C também foram razoavelmente mais baixas com 8682,61 e 8633,29 mg/L de índio, respectivamente

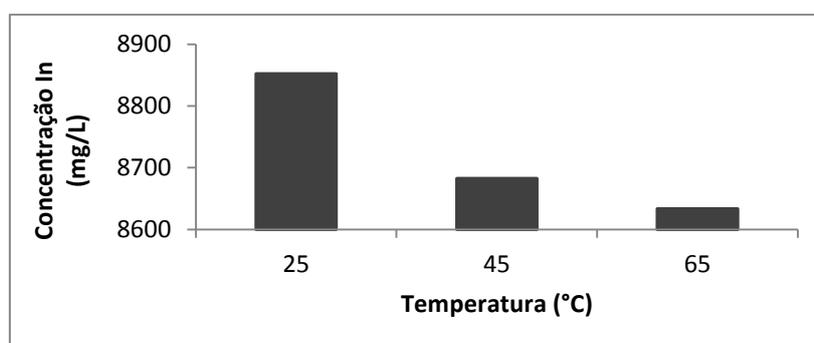


Figura 58 - Concentração de índio em mg/L, após aplicação de re-extração com diferentes temperaturas e relação A:O de 1:10, HCl 4M e tempo de 10 minutos.

#### 5.4.9 Aplicação das condições ótimas de extração e re-extração utilizando uma solução real obtida na lixiviação de telas de LCD

Neste item foi avaliado a eficiência de extração e re-extração para índio e para estanho, com a finalidade de avaliar se durante a recuperação era possível separar índio

e estanho. Pois como já descrito na revisão, as telas de LCD são compostas pelo ITO, então o estanho não pode ser desprezado. Após realizar a lixiviação de ITO de telas de LCD, conforme explicado no item 4.4, a solução resultante apresentou uma concentração de 32,64 mg/L de índio e 4,18 mg/L de estanho.

Desta forma realizou-se a extração líquido-líquido com as melhores condições estabelecidas com solução sintética: relação A:O de 40:1, sendo a fase O com 30% de DEHPA, tempo de 20 minutos. Como o pH da solução lixiviada estava em torno de 0,58 este não foi alterado, obtendo-se o resultado conforme mostra a Figura 59. Observa-se uma eficiência de 96,7% para o índio e de 18,65% para estanho, ou seja, extraiu-se praticamente todo o índio da solução A e grande parte do estanho permaneceu na solução aquosa, sendo que estes 18,65% representam 0,78 mg/L de estanho.

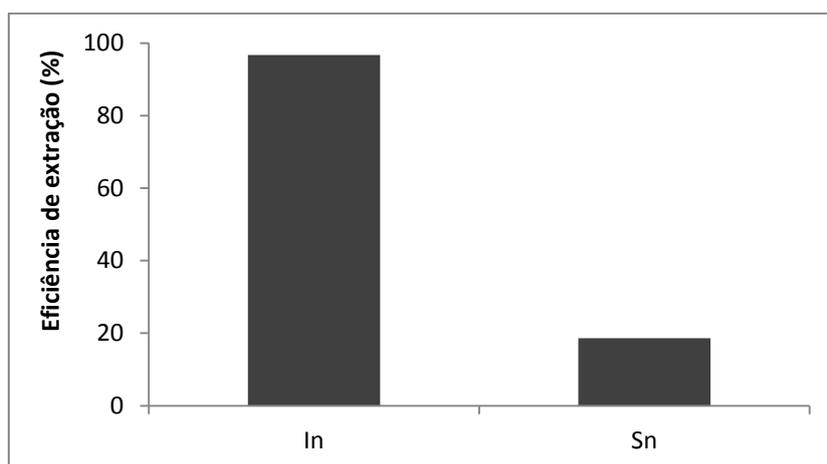


Figura 59 - Eficiência da extração líquido-líquido para índio e estanho, em solução real, com relação A:O de 40:1, sendo O 30% de DEHPA, tempo de 20 minutos e pH 0,58.

Após a extração realizou-se a re-extração, também com as melhores condições determinadas com a solução sintética. Relação A:O de 1:10, tempo de 10 minutos e HCl 4 M, tendo-se como resultado as Figuras 60 e 61.

Após a realização da re-extração, analisar as amostras em AAS e realizar os cálculos, não detectou-se estanho na solução, concluindo-se que os 0,78 mg/L de estanho ficaram na solução O, tendo-se 0% de eficiência para estanho. Já para o índio se obteve uma eficiência de 61,10% com a solução real, se comparada ao resultado obtido com a solução sintética que foi de 72,11%, obteve-se 11,01% a menos de eficiência,

porém considerando que a solução real contém outros interferentes e também possivelmente outros metais, esse percentual obtido é considerado bom.

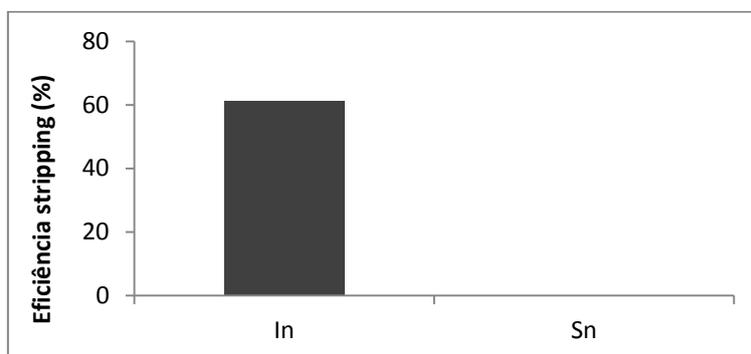


Figura 60 - Eficiência de re-extração para índio e estanho, em solução real, com relação A:O de 1:10, HCl 4 M e tempo de 10 minutos.

Como houve 0% de eficiência para estanho na re-extração, logo, sua concentração também ficou zerada. Contudo, o índio obteve uma concentração de 7712 mg/L, como mostra a Figura 61. A concentração obtida é 236 vezes maior do que a solução inicial real, que era de 32,64 mg/L. Com esse resultado obtido, confirmando que a as condições definidas funcionaram também com a solução real, pode-se dizer que a extração líquido-líquido foi extremamente eficiente, podendo-se assim realizar testes para avaliar a eletro-obtenção do metal.

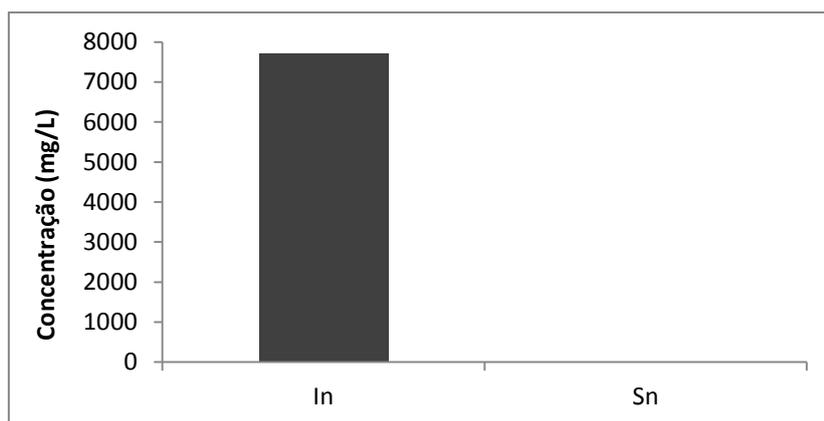


Figura 61 - Concentração obtida após re-extração, com solução real, com relação A:O de 1:10, HCl 4 M e tempo de 10 minutos.

## 5.5 Ensaio de eletro-obtenção de índio

Foi realizado inicialmente teste de eletro-obtenção com béquer, conforme mostra a Figura 62. Foram aplicadas as densidades de corrente de 150 e 1200 A/m<sup>2</sup>, com pH 1,5 e com a solução sintética de In<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> com concentração de 7g/L, porém não houve depósito de índio no cátodo.



Figura 62 - Teste de eletro-obtenção realizados no béquer.

Após, foram realizados três testes de eletro-obtenção em um sistema, conforme explicado no item 3.6. Aplicou-se três diferentes densidades de corrente, para determinar a densidade de corrente ótima em função da eficiência de corrente. Os depósitos foram obtidos a partir de soluções sintéticas de In<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> com a concentração média de 7 g/L, que foi a concentração média encontrada nos testes com a solução real de índio. A partir da Figura 63, observa-se que as densidades de corrente 150 A/m<sup>2</sup> e 600 A/m<sup>2</sup>, obtiveram eficiência de 50,71 e 48,63%, respectivamente, enquanto que a densidade de 1200 A/m<sup>2</sup> apresentou apenas 9,01%. LEE (2003), definiu como densidade de corrente ótima 1250 A/m<sup>2</sup>, onde teve cerca de 99% de eficiência, porém sua concentração inicial era de 50 g/L, muito superior a utilizada neste trabalho.

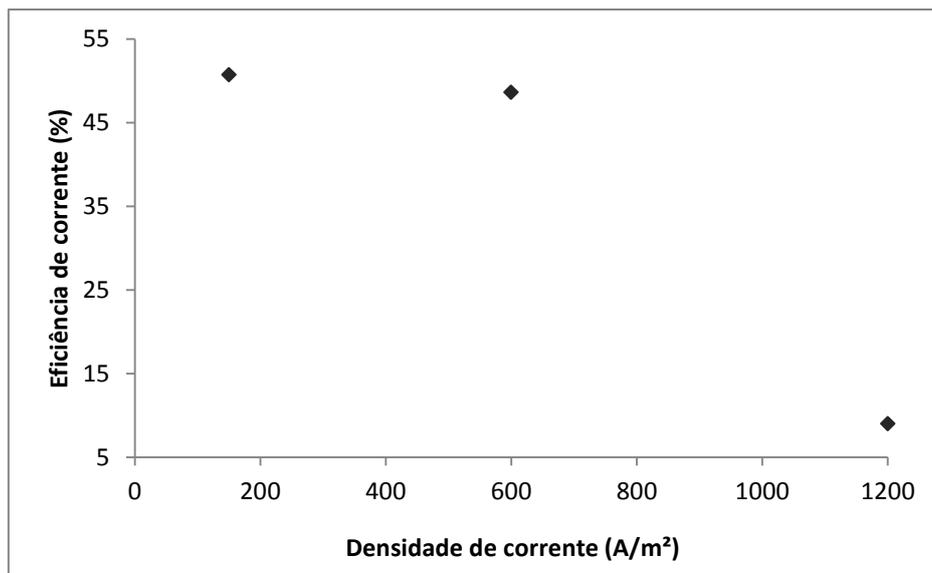


Figura 63 - Determinação da densidade de corrente ideal, com pH de 1,5, temperatura ambiente, tempo de 120 minutos, com solução sintética de  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Durante os ensaios de eletro-obtenção foram retiradas amostras a cada 30 minutos para análise, sendo assim, foi possível calcular a eficiência a cada 30 minutos de teste, como mostra a Figura 64. A densidade de corrente que teve sua maior eficiência foi a de  $150 \text{ A/m}^2$  aos 60 minutos de ensaio, chegando a 62,35%, porém aos 90 minutos teve uma redução de eficiência e ao final do ensaio, 120 minutos, ficou com 50,71%. A densidade de corrente de  $600 \text{ A/m}^2$  manteve um crescimento linear ao longo de todo o ensaio.

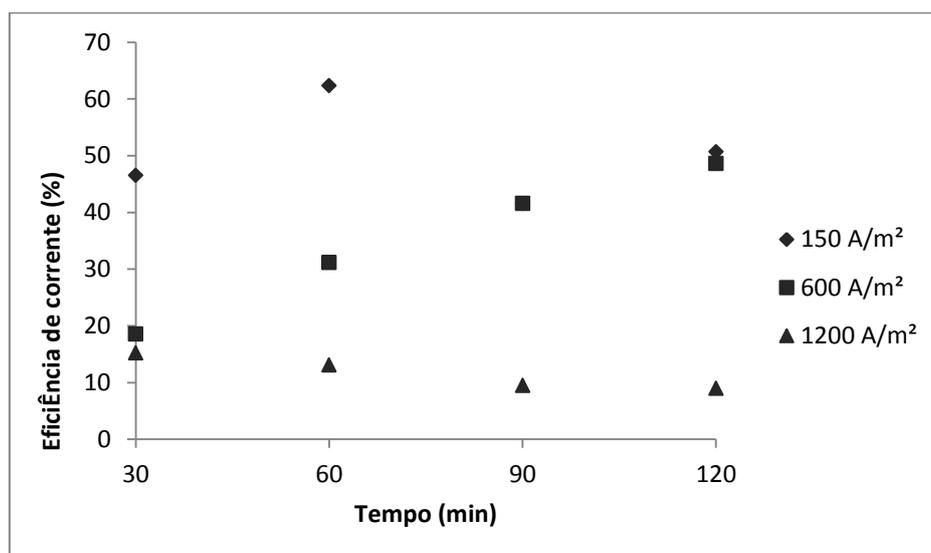


Figura 64 - Eficiência de corrente avaliada a cada 30 minutos de ensaio, com pH de 1,5, temperatura ambiente e solução sintética de índio.

Na Figura 65 é possível verificar os depósitos obtidos após os 120 minutos de ensaio das densidades de corrente de 150, 600 e 1200 A/m<sup>2</sup>, a densidade de corrente de 1200 A/m<sup>2</sup> teve apenas alguns pontos de depósito de índio, 150 A/m<sup>2</sup> mostra o metal depositado no cátodo de aço inox e com 600 A/m<sup>2</sup> em um vidro relógio devido ao fato de que na hora que o cátodo foi retirado da célula de EO a massa metálica obtida foi se soltando.

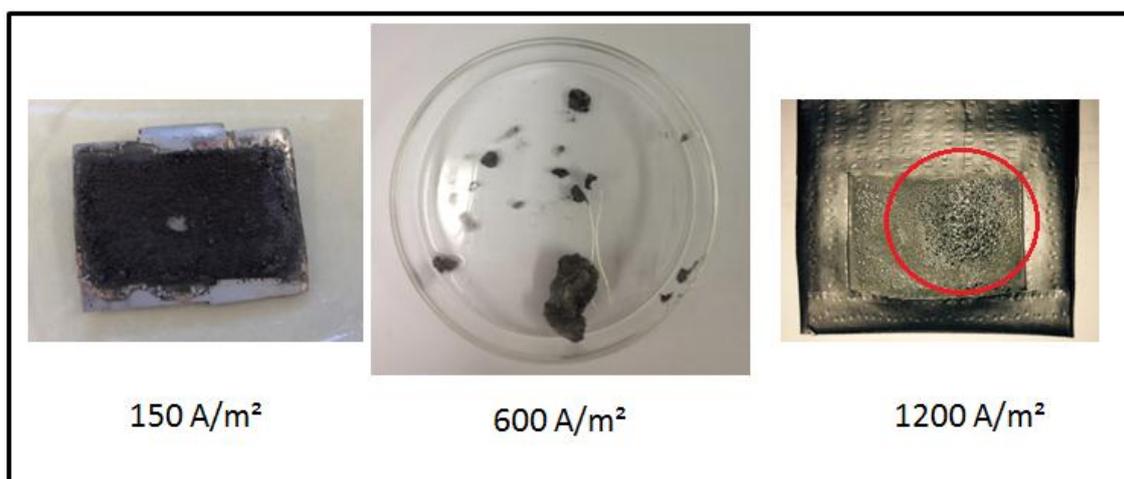


Figura 65 - Depósitos metálicos de índio obtidos após testes de eletro-obtenção com densidades de corrente de 150, 600 e 1200 A/m<sup>2</sup>, em temperatura ambiente, com pH 1,5 e solução sintética de índio.

Foi realizado um teste de EO com a densidade de corrente de 150 A/m<sup>2</sup> com concentração de 7 g/L de índio durante 120 minutos, porém com pH 0,5. Neste teste não houve obtenção de índio na sua forma metálica.

Assim sendo, a partir das técnicas aplicadas a fim de estabelecer um método eficaz para a concentração de índio proveniente das telas LCD, pode-se dizer que extração por solventes, com utilização de solvente orgânico DEHPA, teve uma eficiência significativa. Ao testar as condições ideais estabelecidas com solução real obtida de lixiviação de telas de LCD, os resultados foram semelhantes aos obtidos com solução sintética, podendo obter uma concentração muito superior a inicial. Cerca de 30 mg/L para cerca de 7000 mg/L, aumentando praticamente 233 vezes a concentração de índio em solução. Foi possível comprovar também que a técnica de eletro-obtenção

pode ser utilizada para solução com índio, para obtê-lo em sua forma metálica, neste caso sendo necessários mais estudos para verificar melhores condições.

## 6. CONCLUSÕES

Os experimentos realizados neste trabalho permitem concluir que:

**1** – A utilização da ED para concentração de índio em solução é compatível, as membranas testadas são eficientes, a densidade de corrente ótima para concentração de índio é de  $0,96 \text{ mA/cm}^2$ . Com a ED conseguiu-se aumentar a concentração de índio em solução em 18 vezes (31 mg/L para 560 mg/L), porém ainda se faz necessário mais estudos para que seja possível a posterior aplicação da eletro-obtenção, a fim de obter o índio em sua forma metálica.

**2** – Os experimentos de extração por solventes, utilizando como extrator DEHPA obtiveram resultados positivos em termos de concentração de índio, tendo como melhores condições para a extração e re-extração:

- Tempo de contato entre as fases A:O de 20 minutos.
- Relação A:O de 40:1, sendo a fase orgânica com 30% de DEHPA.
- $\text{pH} = 0,5$ .
- Tempo de contato entre as fases A:O de 10 minutos (para re-extração).
- Concentração de HCl 4 M.
- Relação A:O de 1:10.

Ao testar-se extração com solução sintética partiu-se de uma concentração de cerca de 33,74 mg/L de índio, e ao utilizar as condições citadas acima chegou-se a um resultado de cerca 8,852 g/L de In, com uma eficiência de 72,11%, aumentando em 262 vezes a concentração do metal. Ao reproduzir as melhores condições definidas com solução real de índio, lixiviada de telas de LCD em desuso, partiu-se de uma concentração de 32,44 mg/L de índio, chegando a 7,712 g/L de índio, com uma eficiência de 61,10%, e neste caso, avaliou-se além o índio, o comportamento do estanho durante os testes e concluiu-se que após todas as etapas, consegue-se recuperar índio separado de estanho. Pode-se afirmar que estes são resultados extremamente eficientes se comparada ao obtido pelos testes com ED.

**3** – Na etapa final realizada que foi a de EO, foi possível eletro-obter índio em sua forma metálica, a densidade de corrente que obteve o melhor resultado foi a de  $150 \text{ A/m}^2$ , onde teve 50,71% de eficiência, os testes foram realizados em 120 minutos com  $\text{pH} = 1,5$  em temperatura ambiente apenas com solução sintética de índio.

Sendo assim, mesmo com a necessidade de mais estudos, pode-se dizer que foi possível obter um método eficaz para a recuperação de índio na sua forma metálica, a fim de obtê-lo para re-utilização em telas de LCD, bem como em outras novas tecnologias novas que estão surgindo que o utilizam, como por exemplo em energia fotovoltaica em suas telas de captação, que é um mercado em extrema expansão.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar experimentos de ED com outra montagem do sistema, intercalando as membranas de formas diferentes do presente trabalho.
- Testar membranas de troca iônica de diferentes marcas existentes no mercado.
- Realizar os testes de extração por solventes com mais estágios.
- Testar outros tipos de extratores existentes no mercado comparando a eficiência, como, por exemplo, EHEHPA, PC 88A, CYANEX e INQUEST.
- Realizar a re-extração com outros ácidos como  $H_2SO_4$  e também com ácidos orgânicos, como por exemplo, ácido cítrico.
- Aprofundar o estudo de EO de índio, avaliando outras densidades de corrente e outras faixas de pH.
- Recuperar índio de outras fontes tecnológicas, como por exemplo, tablets que também possuem telas de LCD.



## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDI. Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial. **Logística Reversa de Equipamentos Eletroeletrônicos. Análise de Viabilidade Técnica e Econômica.** p. 179, 2013.

ABINEE. Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica. **A indústria elétrica e eletrônica impulsionando a economia verde e a sustentabilidade.** Junho, 2012.

ABINEE. Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica. **Desempenho Setorial.** Disponível em: <<http://www.abinee.org.br/abinee/decon/decon15.htm>>. Acesso em: 24 abr. 2015.

ALFANZATI, A. M; MOSKALYK, R. R., **“Processing of indium: a review”.** Minerals Engineering, v. 16, p.687-694, 2003.

AMADO, F. D. R., RODRIGUES Jr. L. F., RODRIGUES, M. A. S., BERNARDES, A. M., FERREIRA, J. Z., FERREIRA, C. A., **“Development of polyurethane/polyaniline membranes for zinc recovery through electro dialysis”**, Desalination, 186, pp. 199-206, 2005.

ANDRÉS, L. J., *et. al.*, **“Separation of strong acids by electro dialysis with membranes selective to monovalente ions. An approach to modeling the process”**, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 72, pp 848-853, 1994.

ANTUÑANO, N., HERRERO, D., ARIAS, P. L., CAMBRA, J. F. **“Electrowinning studies for metallic zinc production from double leached waelz oxide”** Process Safety and Environmental Protection. 91, pp 495-502, 2013.

ATKINS, P.; JONES, L. **“Princípios de Química – Questionando a vida moderna e o meio ambiente”**. 3ª Edição. Bookman, 2006.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **“Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications”**. 2ª Edição. John Wiley & Sons, INC, 2001.

BAZINED, L., ARAYA-FARIAS, M., **“Effect of calcium and carbonate concentrations on cationic membrane fouling during electro dialysis”**. Journal of Colloid and Interface Science, 281, pp 188-196, 2005.

BENVENUTI, T., KRAPP, R. S., RODRIGUES, M. A. S., BERNARDES, A. M., **“Recovery nickel and water from nickel electroplating waste water by electro dialysis”**. Separation and Purification Technology, 129, pp 106-112, 2014.

BENVENUTI, T; Tese de Mestrado – **“Avaliação da eletrodiálise no tratamento de efluentes de processos de eletrodeposição de níquel”**. UFRGS, Porto Alegre. Laboratório de Corrosão, Proteção e reciclagem de Materiais – LACOR.2012

BERNARDES, A. M., DALLA COSTA, R.F., FALLAVENA, VI.L.V., RODRIGUES, M.A.S, TREVISAN, M.D., e FERREIRA, J.Z. **“Eletrochemistry as a clean technology for the treatment os effluents: The application of electro dialysis”**. Metal Finishing, 114, pp 52-58, 2000.

BERNARDES, A. M., RODRIGUES, M. A. S., FERREIRA, J. Z., **“Electro dialysis and Water Reuse”**. Novel Approaches. Springer, 2014.

BERTUOL, D. A.; AMADO, F. D. R.; VEIT, H.; FERREIRA, J. Z.; BERNARDES, A. M. **“Recovery of Nickel and Cobalt from Spent NiMH Batteries by Electrowinning”**. Chemical Engineering Technology., v.35, No. 12, p. 2084–2092, 2012.

BERTUOL, D.A., TANABE, E. H., MEILI, L., VEIT, H. M., **“Eletronic Waste” Cap -6** . Springer, 2015.

BRASIL, Republica Federativa, Resolução Conselho Nacional de Meio Ambiente, **CONAMA 430 de 13 de Maio de 2011, dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de águas**

receptores. <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646> Acessado em: Maio de 2015.

BRASIL. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Lei 12.305 de 2 de Agosto de 2010. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/ato2007-2010/2010/lei/112305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/ato2007-2010/2010/lei/112305.htm). Acessado em: 15/02/2015.

CARLETO, E., *et. al.* “**Minimização do teor de níquel e cromo em resíduos de indústrias galvânicas**”. Sinergismus Scyentifica, UTFPR, 2008.

CROTTY, D. E., BAILEY, D.E. “**Electrodialysis of electroless nickel process solutions: Continuous versus batch treatment designs**”. Metal Finishing, 2002, pp 30-39.

DODBIBA, G. *et al.* “**Leaching of indium from obsolete liquid crystal displays: Comparing grinding with electrical disintegration in context of LCA**”. Waste Management, p. 1937–1944, June 2012.

FERREIRA, E. M. “**Uso de espuma de poliuretano na extração de índio de meio iodeto**”. Tese de doutorado. Rio de Janeiro. PUC, Departamento de Química, 2003.

FLEET, D. S. “**Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants**” *Journal of Organo Metallic Chemistry*, 690, pp. 2426-2438, 2005.

FUERSTENAU, M. C., HAN, K. N. “**Principles of Mineral Processing**”. SME. Hardcover, pp 485, 2003.

GEANKOPLIS, C.J. **Transport Processes and Unit Operations**. USA. Editora Prentice-Hall International Inc. 3ª edição, 1993.

GEYER, R.; BLASS, V. D. **The economics of cell phone reuse and recycling**. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. p. 515-525, 2010.

HIGA, M., NISHIMURA, M., KINOSHITA, K., JIKIHARA, At., **“Characterization of cation-exchange membranes prepared from poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl alcohol-*b*-styrene sulfonic acid)”**. Hydrogen Energy, Volume 37, pp 6161-6168, 2012.

JUNG C.H.; OSAKO, M. **“Metal resource potential of residues from municipal solid waste (MSW) melting plants”**. Resour. Conserv. Recycl.,53, p. 301–308,2009.

JINHUI LI; SONG GAO; HUABO DUAN; LILI LIU. **“Recovery of valuable materials from waste liquid crystal display panel”**. Waste Management, 29, p. 2033-2039, 2009.

KANG, H. N., LEE, J.Y., KIM, J.Y. **“Recovery of indium from etching waste by solvent extraction and electrolytic refining”**. Hydrometallurgy, 110, pp 120-127, 2011.

LEE, H., MOON, S., TSAI, S., **“Effects of pulsed electric fields on membrane fouling in electrodialysis of NaCl solution containing humate”**. Separation and Purification Technology, 27, pp 89-95, 2002.

LI, X., DENG, Z., LI, C., WEI, C., LI, M., FAN, G., RONG, H. **“ Direct solvent extraction of indium from a zinc residue reductive leach solution by D2EHPA”**. Hydrometallurgy, 156, pp. 1-5, 2015.

LUPI, C., PILONE, D. **“In(III) hydrometallurgical recovery from secondary materials by solvent extraction”**. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2, pp 100-104, 2014.

MEC – **Minerals Education Coalition**. Disponível em:

<<http://www.mineralseducationcoalition.org/minerals/indium>> Acesso em: 20 abr. 2015.

MOHAMMADI, M., FORSBERG, K., KLOO, L., CRUZ, J., RASMUSON, A. **“Separation of ND(III), DY(III) and Y(III) by solvent extraction using D2EHPA and EHEHPA”**. Hydrometallurgy, 156, pp 215-224, 2015.

MOON, P. J., PARULEKAR, S. J., TSAI, S., “ **Competitive anion transport in desalting of mixtures of organic acids by batch electro dialysis**”. Journal of Membrane Science, 141, pp 75-89, 1998.

PCA ION EXCHANGE MEMBRANE , “**Membrane Types**”. Disponível em: <http://www.pca-gmbh.com/membrane/membrane.htm>. Acessado em Março de 2015.

RAUTENBACH, R., KOPP, W., HERION, C. “ **Electrodialysis – Contact sludge reactor and reverse osmosis – Phase separator, two examples of a single process combination for increasing the water recovery rate of membrane process**”. Desalination, 72, pp. 339-349, 1989.

RITCEY, G. M.; ASHBROOK, A. W. “**Solvent extraction – Principles and applications to process metallurgy**”. New York: Elsevier Science Publishing Co., 1984.

ROCCHETTI, L., AMATO, A., FONTI, V., UBALDINI, S., MICHELIS, I., KOPACEK, B., VEGLIÒ, F., BEOLCHINI, F. “**Cross-current leaching of indium from end-of-life LCD panels**”. Waste Management, 42, pp 180-187, 2015.

RUAN, J., GUO, Y., QIAO, Q. “**Recovery of indium from scrap TFT-LCDs by solvent extraction**”. Procedia Environmental Sciences, 16, pp 545-551, 2012.

SADYRBAEVA, T. Zh., “**Recovery of Cobalt (II) by the hybrid liquid membrane – electro dialysis – electrolysis process**”. Electrochimica Acta, 133, pp 161-168, 2014.

SAFARZADEH, M. S., MORADKHANDI, D. “**The electrowinning of cadmium in the presence of zinc**”. Hydrometallurgy. 105, pp 168-171, 2010.

SAMI VIROLAINEN; DON IBANA; ERKKI PAOTENO. “**Recovery of indium from indium tin oxide by solvent extraction**”. Hidrometallurgy, 107, p.56-61, 2001.

SANTAROSA, V. E., PERETTI, F., CALDART, V., ZOPPASB, J., ZENI, M.,” **Study of ion-selective membranes from electro dialysis removal of industrial effluent metals II: Zn and Ni.**” Desalination, Brasil, Fevereiro 2002.

SCHLESINGER, M.; PAUNOVIC, M. **Modern Electroplating.** Wiley Inter-science: Fourth edition, 2000, p. 13-87.

SHAPOSHNIK, V. A., KESORE, K., “**An early history of electro dialysis with permselective membranes**”, Journal of Membrane Science, 136, pp 35-39, 1997.

SILVEIRA, A. V. M., FUCHS, M. S., PINHEIRO, D. K., TANABE, E. H., BERTUOL, D. A. “**Recovery of indium from LCD screens of discarded cell phones**”. Waste Management, 2015.

SOLT, G., “**Early days in electro dialysis**”. Desalination. 100, pp 15-19, 1995.

STRATHMANN, H., “ **Electro dialysis State of the art**”, Membrane Process, pp 25-69, 1991.

STRATHMANN, H., “**Chapter 6 – Electro dialysis and related process**”. Membrane Science and Technology, volume 2, pp 213-281, 1995.

STRATHMANN, H., GRABOWSKI, A., EIGENBERGER, G., “**Electromembrane process, efficiente and versatile tools in a sustainable industrial development**”. Germany, Desalination, 199, pp 1-3, 2006.

STRATHMANN, H., “**Electro dialysis, a mature technology with a multitude of new applications**”. Germany. Desalination, 264, pp 268-288, 2010.

TANAKA, Y., “**Mass transport and energy consumption in ion-exchange membrane electro dialysis of seawater**”. Journal of Membrane Science, 215, pp 265-279, 2003.

TORKAMAN, R., MOOSAVIAN, M. A., TORAB-MOSTAEDI, M., SAFDARI, J. **“Solvent extraction of samarium from aqueous nitrate solution by Cyanex301 and D2EHPA”**. Hydrometallurgy, pp 101-107, 2013.

USGS (*United States Geological Survey*) **“Byproduct Mineral Commodities Used for Production of Photovoltaic Cells”**. Circular 1365. 2010. Disponível em: <http://pubs.usgs.gov/circ/1365/> Acessado em: Maio de 2015.

USGS (*United States Geological Survey*) **“Commodity Indium”**. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/mcs-2015-indiu.pdf> Acessado em: Maio de 2015.

VIROLAINEN, S.; IBANA, D.; PAATERO, E. **“Recovery of indium from indium tin oxide by solvent extraction”**. Hydrometallurgy, p. 56–61, Jan. 2011.

WILLIAMS, I. D.; OGONDO, F. O.; CHERRETT, T. J. **How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes**. Waste Management, p. 714–730, Dec. 2011.

ZUO, X., WANG, L., HE, J., LI, Z., YU, S., **“SEM-EDX studies of SiO<sub>2</sub>/PVDF membranes fouling in electro dialysis of polymer produced wastewater; Diatomite, APAM and crude oil”**. Desalination, 347, pp 43-51, 2014.

ZHAO, M. e DUNCAN, J. R. **“Remove and Recovery of Nickel from aqueous solution and electroplating rinse effluent using *Azolla filiculoides*”**. Process Biochemistry, volume 33, pp 249-255, 1998.

ZHU, Z., TULPATOWICZ, K., PRANOLO, Y., CHENG, C. Y. **“Solvent extraction of molybdenum and vanadium from sulphate solutions with Cyphos IL 101”**. Hidrometallurgy, 154, pp 72-77, 2015.

ZUCCHERATTE, A. C. V., **“Recuperação de zinco e índio de monitores de computadores sucateados”** Março, 2013. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-

Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais. Comissão Nacional de Energia Nuclear.