

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

**PROCESSOS DE SEPARAÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS VALIOSOS DE
TELAS LCD DE TELEFONES CELULARES**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Míria Fuchs

**Santa Maria, RS, Brasil
2013**

PROCESSOS DE SEPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS VALIOSOS DE TELAS LCD DE TELEFONES CELULARES

Míria Fuchs

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

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Damaris Kirsch Pinheiro

Co-orientador: Prof. Dr. Daniel Assumpção Bertuol

**Santa Maria, RS, Brasil
2013**

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

Fuchs, Miria da Silva
Processos de separação de materiais valiosos de telas
LCD de telefone celular / Miria da Silva Fuchs.-2013.
93 p.; 30cm

Orientadora: Damaris Kirsch Pinheiro
Coorientador: Daniel Assumpção Bertuol
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Processos, RS, 2013

1. telas LCD 2. telefones celulares 3. elemento índio
4. óxidos 5. lixiviação I. Pinheiro, Damaris Kirsch II.
Bertuol, Daniel Assumpção 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

**PROCESSOS DE SEPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
MATERIAIS VALIOSOS DE TELAS LCD DE TELEFONES
CELULARES**

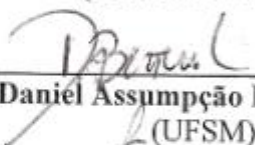
elaborada por
Míria da Silva Fuchs

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

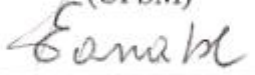
COMISSÃO EXAMINADORA:



Damaris Kirsch Pinheiro, Dr^a.
(Presidente/Orientador)



Daniel Assumpção Bertuol, Dr.
(UFSM)



Eduardo Tanabe, Dr.
(UFSM)



Franco Rico Amado, Dr.
(UESC)

Santa Maria, julho de 2013.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade da vida e ao curso de pós-graduação em Engenharia de Processos pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

Agradeço a convivência nesses dois anos e meio com pessoas ímpares que muito acrescentaram à minha formação, a orientadora professora Damaris, sempre muito compreensiva com minhas dúvidas e com palavras de otimismo.

Ao coorientador professor Daniel, sem o qual não seria possível este trabalho, seu conhecimento foi de suma importância para o desenvolvimento de todos os resultados obtidos nesta dissertação.

Aos professores com quem tive a oportunidade de conviver por algum período, pois foram meus mestres em sala de aula. O professor Ronaldo Hoffmann é de um carisma inigualável, além do conhecimento, suas aulas são inesquecíveis.

Ao professor Márcio Schwaab, obrigada pela paciência quando eu tinha dificuldades de acompanhar as aulas que faziam uso de programas computacionais.

Ao professor Márcio Mazzutti, pela sua didática e conselhos profissionais.

A técnica de laboratório Mariana pela disposição na análise de meus materiais, sempre eficiente.

Aos laboratoristas Helena, Alfeu e Gustavo pela amizade e ajuda na busca de vidrarias e materiais que necessitei durante os testes.

Ao Luiz Ferraz, o Luiz químico da química analítica, sempre disponível para tirar dúvidas quanto às análises analíticas.

Ao aluno de iniciação científica André, pela ajuda nos testes e formulação de gráficos dos resultados e todos os colegas da minha turma que tornaram a convivência neste curso mais rica e alegre.

Aos meus filhos Rodrigo e Camila, pela paciência e por crer que o estudo nos engrandece e abre horizontes, espero ter dado um bom exemplo. Amo vocês. Ao meu neto Eduardo, que nos acompanhou por 21 dias nesta vida, anjo amado por todos.

RESUMO

Dissertação de Mestrado

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos

Universidade Federal de Santa Maria

PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE MATERIAIS VALIOSOS DE TELAS LCD DE TELEFONE CELULAR

AUTOR: MÍRIA FUCHS

ORIENTADORA: DAMARIS KIRSCH PINHEIRO

Local e data de defesa: Santa Maria, 25 de julho de 2013.

A proposta deste trabalho é de separar, através de um desmantelamento manual, a tela de LCD de aparelhos celulares em desuso e, posteriormente, retirar os polímeros que ficam aderidos à superfície do vidro da tela com o uso de um solvente adequado, em seguida realizar a cominuição do vidro para a lixiviação dos óxidos metálicos que fazem parte da composição das telas de LCD de aparelhos de telefones celulares. Com estes procedimentos são separados polímeros, óxidos metálicos e o vidro, que podem ser recuperados e reutilizados, evitando o consumo de matérias-primas não renováveis. Foram testadas condições diferentes de temperatura, tempo, proporção soluto/solvente, tamanho de partículas cominuídas e concentração ácida nas lixiviações. A concentração de índio e de estanho presente nas soluções obtidas na lixiviação das telas de *liquid crystal display* (LCD) que contém óxido de estanho e índio (ITO) foi determinada pela técnica de absorção atômica (AAS). Em comparação com a quantidade de índio extraída em uma solução de água régia utilizando uma relação sólido-líquido de 1:20, considerada a condição de extração máxima dos óxidos metálicos, a quantidade de índio recuperada em solução de ácido sulfúrico 1M, na proporção 1:10, a 90°C por 2 horas e sob agitação, foi de 98,74%.

Palavras-chave: Telas LCD. Vidro. Óxidos. Índio. Lixiviação.

ABSTRACT

Master Thesis

Post-Graduation Program in Process Engineering

Federal University of Santa Maria

SEPARATION PROCESS OF VALUABLE MATERIALS FOR LCD SCREENS OF CELL PHONE

AUTHOR: MÍRIA FUCHS

ADVISOR: DAMARIS KIRSCH PINHEIRO

Place and Date: Santa Maria - RS, July 25th, 2013.

The proposal of this work is separate the liquid crystal display (LCD) screen of cell phones in disuse, removing polymers which are adhered to the glass screen by using an appropriate solvent, and then perform the glass comminution to leaching the metal oxides that form part of the composition of the LCD screens of cell phones, as well as the screens of televisions, computers, digital clocks and other devices that have liquid crystal displays. With these proceedings, the polymeres, glass and metallic oxides are separated and can be recovered and reused, avoiding the consumption of non-renewable raw materials. Several tests are made under different conditions of temperature, time, ratio solute/solvent, particle size comminution and acid concentration in the leaching. The amount of indium and tin present in LCD screens, in the form of indium tin oxide (ITO) is analyzed in an apparatus for atomic absorption flame, which provides the same amount of the leaching solution. Compared with the amount of indium extracted in a solution of aqua regia 1:20, considered the condition of maximum extraction metal oxides, the quantity of indium recovered, in 1M sulfuric acid solution in 1:10 at 90°C for 2 hours with those procedures was 98,74%.

Keywords: LCD Screens. Indium. Leaching. Oxides. Glass.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Número de anos restantes de reservas de metais raros e preciosos, se o consumo e o descarte continuar no ritmo atual.....	21
Figura 2 - Componentes principais da tela de LCD.....	25
Figura 3 - Composição dos resíduos sólidos municipais e comparação com a concentração em minério bruto de metais raros e preciosos.....	29
Figura 4 - Reserva de índio em alguns países.	33
Figura 5 - Conjunto de peneiras Tyler.....	37
Figura 6 - Principais partes de um telefone celular.....	42
Figura 7 - Diferentes tamanhos de telas usadas nos testes.....	43
Figura 8 - Principais partes da tela de LCD de um telefone celular	44
Figura 9 - Moinho de bolas utilizado na cominuição das telas de LCD.....	46
Figura 10 - Moinho de facas utilizado na cominuição das telas de LCD.....	47
Figura 11 – Moinho de sapatas utilizado na cominuição de telas LCD.....	48
Figura 12 - Conjunto de peneiras vibratórias e agitador magnético.....	49
Figura 13 - Fluxograma proposto para a recuperação de materiais valiosos de telas de LCD.....	55
Figura 14 - Principais componentes da tela de LCD de um telefone celular.....	56
Figura 15.a – Análise da superfície interna de uma tela de LCD de um telefone celular em MEV/EDS	57
Figura 15.b – Análise de destaque de parte da figura 15.a ampliado, em MEV/EDS.....	58
Figura 16 - Análise de corte lateral da tela de LCD após a lixiviação com aumento de 500 vezes. MEV/EDS.....	59
Figura 17 - Separação dos polímeros após banho com acetona.	60
Figura 18 - Fração retida em cada peneira Tyler após cominuição em moinho de sapatas das telas LCD sem polímeros.....	64
Figura 19 - Fração retida em cada peneira Tyler após cominuição em moinho de sapatas das telas LCD com polímeros.....	65
Figura 20 - Fração retida em cada peneira Tyler após cominuição em moinho de facas das telas LCD sem polímeros.....	65

Figura 21 – Classificação granulométrica da cominuição em moinho de facas com polímeros.	66
Figura 22 - Classificação granulométrica das diferentes frações das telas cominuídas em moinho de bolas sem os polímeros.....	67
Figura 23 - Telas de LCD com a presença de polímeros após cominuição em moinho de bolas.....	67
Figura 24 - Classificação granulométrica das diferentes frações das telas cominuídas em moinho de bolas com a presença de polímeros.....	68
Figura 25 - Classificação granulométrica das telas moídas em moinho de bolas por 4 horas.....	69
Figura 26 - Quantidade de índio extraído das telas de LCD em diferentes concentrações de ácido sulfúrico, na proporção 1:1000.....	72
Figura 27 - Quantidade de índio extraído das telas de LCD com ácido sulfúrico em diferentes concentrações, na proporção 1:100.....	73
Figura 28 – Quantidade de índio obtida na lixiviação com ácido sulfúrico em 3 proporções diferentes.....	74
Figura 29 – Quantidade de índio extraída na lixiviação com água régia em diferentes tamanhos de partículas.....	75
Figura 30 – Quantidade de índio extraída das telas de LCD com água régia em diferentes proporções soluto/solvente.....	76
Figura 31- Resultados obtidos da lixiviação do pó de ITO com ácido sulfúrico 1M em amostras submetidas a um quarteamento.....	78
Figura 32 - Difratograma de raios X de pó de ITO.....	82
Figura 33 - Quantidade de estanho lixiviado em diferentes soluções ácidas e em diferentes proporções soluto/solvente.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Elementos com as mais baixas reservas, seus usos principais e seu fornecimento percentual através da reciclagem.	22
Tabela 2 - Composição química do pó de LCD.....	27
Tabela 3 - Composição química do vidro de LCD descartado.	28
Tabela 4 - Composição do vidro de LCD desperdiçado.	28
Tabela 5 - Teor de índio em alguns minerais.	31
Tabela 6 - Peso total de metais no vidro de LCD descartados.	34
Tabela 7 - Conteúdo de índio em várias partes de um telefone celular	34
Tabela 8 - Composição química do pó de ITO	34
Tabela 9 - Tipos de solventes utilizados na remoção dos polímeros das telas LCD.	45
Tabela 10 – Parâmetros avaliados nos testes de lixiviação do pó de ITO com ácido sulfúrico.....	51
Tabela 11 – Parâmetros avaliados nos testes de lixiviação do pó de ITO com água régia..	51
Tabela 12 – Caracterização dos componentes da tela de LCD de um telefone celular	56
Tabela 13- Testes com diferentes proporções entre soluto e solvente, temperatura e tempo de banho em acetona das telas LCD.....	61
Tabela 14 - Tempo, massa retida e massa passante, perdas envolvidas em cada processo de cominuição das telas de LCD, com e sem polímeros.....	62
Tabela 15 – Parâmetros avaliados na escolha da melhor concentração de ácido sulfúrico para lixiviação das telas de LCD cominuídas.....	71
Tabela 16 – Condições avaliadas para definição da melhor proporção soluto/solvente.....	74
Tabela 17 - Quantidade de índio lixiviada, nas soluções lixiviadas com acido sulfúrico....	81
Tabela 18 - Quantidade de índio obtida, em mg/kg de telas de LCD, em solução de água regia, em diferentes condições.....	82
Tabela 19 - Resultados da análise de fluorescência de raios X do pó de telas LCD; (a) amostras após lixiviação. (b) pó retido no coletor e nas peneiras 100, 200 e 325 tyler.....	84

Abreviaturas, siglas e fórmulas

LCD – mostrador de cristal líquido (*liquid crystal display*)

ITO – óxido de estanho e índio

ANATEL – Agência Nacional de Telecomunicações

ABINEE – Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

PNRS – Política Nacional de Resíduos Sólidos

WEEE – resíduo de equipamento elétrico e eletrônico (*waste electrical and electronic equipment*)

ABRELPE – Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais

RoHS – restrição de certas substâncias perigosas (*restriction of certain hazardous substances*)

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

REEE – tratamento dos resíduos eletroeletrônicos ou gestão dos resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos

CEMPRE – compromisso empresarial para a reciclagem

EPA – Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (*Environmental Agency Protection*)

TFT-LCD – transistor de película fina display de cristal líquido (*thin film transistor liquid crystal display*)

USGS - *United States Geological Survey*

X_i – fração retida na peneira

m_i – massa retida na peneira

M – massa total da amostra

DEHPA – ácido di-(2-etil-hexil-fosfórico)

TBP – tributil fosfato

SFE – fluido supercrítico

MEV/EDS – microscópio eletrônico de varredura/espectroscopia de energia dispersiva

μm – micrômetro

mg – miligrama

kg – quilograma

g – grama

L – litro

ppm – partes por milhão

M – concentração molar

ma – miliampére

KV – quilovolts

KW – quilowatt

KN – quilonewtom

In_2O_3 – óxido de índio

CO_2 – gás carbônico

H_2SO_4 – ácido sulfúrico

HNO_3 – ácido nítrico

HCl – ácido clorídrico

SnO_2 – óxido de estanho

$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ – sulfato de índio

InSb – antimoneto de índio

InAs – arseneto de índio

InP – fosfeto de índio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Objetivo	16
1.1.1 Objetivo geral.....	16
1.1.2 Objetivos específicos.....	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Os resíduos eletroeletrônicos	18
2.2 Reciclagem de telefones celulares	23
2.2.1 Composição de um telefone móvel.....	24
2.2.2 A tela de LCD.....	25
2.2.2.1 Recuperação e utilização dos materiais da tela LCD.....	29
2.3 Características e propriedades do elemento químico índio	30
2.3.1 Disponibilidade e usos do elemento.....	31
2.4 Processos de extração do índio	36
2.4.1 Processos primários.....	36
2.4.2 Processos secundários.....	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 Desmantelamento do celular e separação da tela de LCD	41
3.2 Escolha do solvente ideal	43
3.3 Testes de cominuição	45
3.3.1 Cominuição em moinho de bolas.....	45
3.3.1.1 Sem polímeros.....	46
3.3.1.2 Com polímeros.....	46
3.3.2 Cominuição em moinho de facas.....	46
3.3.2.1 Sem polímeros.....	47
3.3.2.2 Com polímeros.....	47
3.3.3 Cominuição em moinho de sapatas.....	48
3.3.3.1 Sem polímeros.....	48
3.3.3.2 Com polímeros.....	48
3.4 Análise granulométrica	48
3.5 Lixiviação	49
3.5.1 Lixiviação com ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) a temperatura ambiente	50
3.5.2 Lixiviação com H ₂ SO ₄ e aquecimento.....	50
3.5.3 Lixiviação com água régia.....	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1 Fluxograma do processo	53
4.2 Caracterização da tela LCD	53
4.2.1 Análise das telas de LCD em microscópio eletrônico de varredura com espectrometria de energia dispersiva de raios X (MEV - EDS).....	54
4.2.1.1 Análise de telas por MEV-EDS antes da lixiviação em água régia.....	55
4.2.1.2 Análise das telas por MEV-EDS após os processos de lixiviação.....	56
4.3 Escolha do melhor solvente para a retirada dos polímeros aderidos ao painel de ITO	57

4.4 Escolha das melhores condições para a retirada dos polímeros em banho de acetona.....	58
4.5 Escolha do melhor moinho para a cominuição.....	58
4.5.1 Análise granulométrica da cominuição em moinho de sapatas.....	59
4.5.1.1 Sem polímeros.....	59
4.5.1.2 Com polímeros.....	60
4.5.2 Análise granulométrica da cominuição em moinho de facas.....	61
4.5.2.1 Sem polímeros.....	62
4.5.2.2 Com polímeros.....	63
4.5.3 Análise granulométrica da cominuição em moinho de bolas.....	64
4.5.3.1 Sem polímeros.....	64
4.5.3.2 Com polímeros.....	65
4.6 Cominuição e análise granulométrica do material utilizado na lixiviação.....	65
4.7 Escolha do melhor processo de lixiviação do elemento índio.....	70
4.7.1 Resultados dos processos de lixiviação das soluções.....	70
4.7.1.1 Escolha da concentração ideal de ácido sulfúrico.....	71
4.7.1.2. Escolha da proporção soluto/solvente ideal para a lixiviação do elemento índio das telas de LCD com ácido sulfúrico.....	73
4.7.2. Lixiviação com água régia.....	76
4.7.2.1 Lixiviação com água régia na proporção 1:10, 1:20, 1:40, 1:60.....	77
4.7.3 Teste com partículas obtidas após quarteamento.....	78
4.7.4 Teste com nova massa de telas LCD em água régia na proporção 1:20.....	80
4.8 Resultados obtidos da análise em aparelho de difração de raios X do material retido no papel filtro.....	83
4.7.3 Resultados obtidos da análise em aparelho de fluorescência de raios X.....	83
4.7.4 Resultados da análise de estanho nas soluções de lixiviação.....	85
5 CONCLUSÕES.....	86
5.1 Sugestões para trabalhos futuros.....	87
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88

1. INTRODUÇÃO

Devido ao grande descarte de aparelhos eletroeletrônicos gerados pela sede de inovação tecnológica aliada ao consumismo, toneladas dos mesmos são deixadas em desuso todos os anos, muitas vezes no lixo doméstico, contaminando o solo, água e o ar ao serem expostos ao meio ambiente.

Vários materiais podem ser recuperados de aparelhos eletroeletrônicos em desuso, como a tela de LCD (*liquid crystal display*), utilizada em aparelhos como televisores de alta definição, relógios, telefones celulares, computadores portáteis, leitores portáteis de CD e fax, entre outros equipamentos.

As telas de LCD consistem de multicamadas de materiais, entre as quais uma mistura de óxido de estanho e índio, chamada de ITO, composta de 80-90% de óxido de índio e 10-20% de óxido de estanho, que reveste uma das camadas de vidro. Estas telas tem uma vida útil, normalmente, de 3 a 5 anos (JINHUI LI, 2009).

O elemento químico índio (In) é um metal muito raro, obtido geralmente a partir de resíduos gerados no processamento de minérios de zinco, ferro, chumbo e cobre, através da eletrólise de seus sais, onde é o rejeito é reduzido eletrotermicamente e transformado em ânodos. Estes contém índio na forma de sal, que é recuperado por refinamento eletrolítico.

Tendo com base a quantidade disponível de minérios do qual o elemento índio é extraído e o alto consumo de produtos eletroeletrônicos, acredita-se que, em 2020, não se terá mais reservas deste elemento na crosta terrestre e ainda não foi encontrado um substituto com as características dele, como peso leve, baixo consumo de energia e alta definição na resolução de imagens, devido a sua transparência (SAMI, 2001).

De acordo com dados da Agência Nacional de Telecomunicações (ANATEL, 2012), o Brasil possui, atualmente, 250 milhões de unidades de celulares vendidas, de acordo com o número de linhas telefônicas. Em geral, entre 65 a 80% dos componentes dos aparelhos celulares podem ser reciclados, segundo Schluep (2009). No entanto, segundo dados de uma pesquisa realizada pela empresa Nokia (2008) no Brasil, somente 2% dos aparelhos são reciclados, enquanto que 32% dos aparelhos são guardados em casa, 29% são repassados para outras pessoas e outros 10% são descartados no lixo doméstico. A produção de resíduos eletroeletrônicos cresce a uma velocidade de 3 a 5 vezes maior que o lixo urbano, de acordo com a revista Química Nova na Escola (2010).

A reciclagem reduz a quantidade de resíduos e a eliminação final nos lixões, diminuindo o consumo de recursos naturais e a poluição ambiental gerada pelo descarte incorreto destes produtos. Devido a pouca disponibilidade do elemento In e a crescente geração mundial de resíduos eletroeletrônicos, cerca de 150 milhões de toneladas/ano, segundo estudos publicados por Wagner (2009), torna-se necessário a recuperação desse elemento.

Neste trabalho o desenvolvimento de uma rota de processamento deste tipo de resíduo eletroeletrônico é proposta, visando recuperar materiais das telas LCD de aparelhos de telefones celulares, como o ITO (óxido de estanho e índio), os polímeros e o vidro. Os procedimentos adotados envolvem o desmantelamento do aparelho e separação manual da tela LCD, a separação dos polímeros da tela com solventes, a cominuição da tela de vidro com a mistura ITO e posterior recuperação do metal por processos de lixiviação. Estes processos também podem ser adaptados a outros aparelhos eletroeletrônicos que contenham em sua estrutura a tela de LCD.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é a proposta de um processo de separação de materiais com valor econômico de telas LCD de telefones celulares. Este processo envolve o desmantelamento manual da tela, testes para retirar as camadas de polímeros aderidas ao vidro utilizando diferentes solventes, testes de cominuição do vidro em diferentes moinhos e a lixiviação das partículas utilizando diferentes condições para determinar as condições ideais para a extração dos óxidos que fazem parte da composição da tela de LCD.

1.1.2. Objetivos específicos

- Caracterizar a tela de LCD.

- Propor uma metodologia eficiente e prática para a extração do metal.
- Determinar as condições ideais para remoção dos polímeros das LCD.
- Determinar o tipo de moinho mais adequado para a cominuição das LCD.
- Determinar as condições ideais para lixiviação do Índio.
- Recuperar o elemento índio das telas LCD.
- Reduzir o impacto ambiental, ao recuperar o elemento índio, o vidro e os polímeros de materiais que seriam descartados no meio ambiente sem um tratamento adequado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Os resíduos eletroeletrônicos

Os produtos eletroeletrônicos têm uma participação importante no cenário econômico. O faturamento da indústria elétrica e eletrônica no Brasil teve um faturamento em 2011 de R\$ 138,1 bilhões, o que representa um crescimento de 11% em relação a 2010, segundo a Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica (ABINEE, 2012). Os aparelhos de telefones celulares tiveram um aumento de 72% na importação (atingindo US\$ 965 milhões), enquanto a exportação teve uma queda de 47%, no mesmo período (2010-2011). A participação na exportação de aparelhos de telefones celulares somava 13% do total das exportações do setor eletroeletrônico, em 2010. Os aparelhos de telefones móveis têm um crescimento muito rápido no mercado de eletroeletrônicos. (ARAÚJO, 2012). Dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2012) indicam que a quantidade de equipamentos eletroeletrônicos nos lares brasileiros, segundo pesquisa realizada entre 2001 e 2008, vem aumentando de forma acentuada. Enquanto computadores tiveram um aumento de 174% neste período, os telefones celulares aumentaram 424%, baseado no número de linhas de telefones celulares em uso fornecidos pelas operadoras (ANATEL, 2012). Em 2009, segundo pesquisa da empresa Gartner, 1,2 bilhão de telefones celulares foram vendidos no mundo, sendo 45,5 milhões desses dispositivos vendidos no Brasil (GARTNER, 2009).

No Brasil, recentemente foi criada a Lei 12.305/2010 sobre a Política Nacional de Resíduos Sólidos, a PNRS, que trata da responsabilidade de coleta destes materiais, e determina que o fabricante seja o responsável pela coleta dos mesmos, mas não propõe uma política de recuperação dos materiais de alto valor agregados aos aparelhos eletroeletrônicos, bem como o tratamento de resíduos tóxicos que estes podem gerar ao serem descartados no meio ambiente. Enquanto a PNRS prevê que as indústrias do setor responsabilizem-se pela coleta, separação e destino correto dos aparelhos eletroeletrônicos descartados, as indústrias argumentam que o setor produtivo não pode ser responsabilizado pela coleta dos aparelhos, pois falta um sistema eficiente de logística reversa.

A logística reversa engloba práticas de gerenciamento de logística e atividades envolvidas na redução, gerência e disposição de resíduos. Inclui distribuição reversa, que é o processo pelo qual uma companhia coleta seus produtos usados, danificados, vencidos ou as embalagens de seus consumidores finais (BRASIL - PNRS, 2010).

As principais leis e normas que regulamentam a questão dos resíduos eletroeletrônicos no mundo são:

- A convenção de Basiléia, criada na Suíça em 1989, prevê que os resíduos perigosos (onde se enquadram os eletroeletrônicos) devem ser eliminados no país em que foram originados.
- As diretivas WEEE (*waste electrical and electronic equipment*) que atribui aos fabricantes a responsabilidade pelo recolhimento, reciclagem e/ou eliminação dos resíduos eletroeletrônicos.
- RoHS (*restriction of certain hazardous substances*) em vigor na união européia que prevê a restrição ao uso de seis substâncias perigosas na fabricação de produtos, entre os quais estão os eletroeletrônicos. Estas substâncias são o cádmio, o mercúrio, o cromo hexavalente, chumbo, bifenilos polibromados (PBB) e éteres difenil polibromados (PPDE).

No Brasil, o comércio e a eliminação de resíduos perigosos são regulados pela resolução 23 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), que incorpora as disposições da Convenção de Basiléia.

O tratamento dos resíduos eletroeletrônicos ou gestão dos resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE) envolve várias etapas, como a coleta, a desmontagem, o pré-processamento e o processamento. Também são necessários regulamentações e procedimentos que garantam a segurança tanto dos trabalhadores envolvidos na reciclagem como do meio ambiente em que estão inseridos. As substâncias tóxicas devem ser neutralizadas, através de diferentes processos físico-químicos.

Os materiais que podem ser transformados em matérias-primas devem ser encaminhados para setores específicos. Estão incluídos nesta classificação plásticos, ferro, alumínio, fios e cabos, entre outros. Algumas frações, como monitores tipo CRT (*cathodic Ray tubes*), alguns tipos de baterias, lâmpadas de mercúrio podem apresentar dificuldades

ou custos elevados para serem descontaminadas. Nesse caso, estes subprodutos devem sofrer disposição adequada.

Há pouca ou nenhuma reciclagem de elementos que são importantes para usos atuais e emergentes como, por exemplo, platina, índio, gálio e háfnio. No final da sua vida, os produtos que contém esses elementos, como telefones celulares, televisores de tela plana e computadores, estão acabando em aterros ou sendo incinerados e os elementos estão sendo perdidos. O Japão calculou que acumulou três vezes mais ouro, prata e índio em seus resíduos, devido à sua alta rotatividade de materiais eletroeletrônicos, do que o mundo consome em um ano, segundo Jung (2009). Isso enfatiza o potencial e a necessidade de uma nova abordagem aos resíduos eletroeletrônicos.

Os métodos atuais de mineração têm um impacto considerável sobre o meio ambiente e a saúde. A descarga e dispersão de resíduos de mineração levam a níveis elevados de metais no solo e em cursos de água, resultando em destruição da vegetação e culturas. Esta contaminação também pode entrar na cadeia alimentar. A recuperação e reciclagem dos metais a partir de resíduos é um custo eficaz e ambientalmente benéfico para materiais valiosos, segundo a revista Química Nova na Escola (OLIVEIRA, 2010).

A reciclagem de alumínio, por exemplo, responde por 49% do consumo de alumínio no EUA, economizando 95% da energia e gerando apenas 5% do CO₂ comparado com a mineração e eletrólise da alumina a partir da bauxita. A reciclagem de aço economiza 74% de energia, 90% de material virgem, 40% do uso da água, 76% da poluição da água, 97% dos resíduos de mineração e reduz 86% a poluição do ar e uma quantidade considerável de resíduos de consumo gerado, quando comparado com a produção a partir de matérias-primas virgens, segundo Cui J. (2003). Apesar das técnicas utilizadas serem limitadas na sua capacidade de recuperar sistematicamente todos os elementos, novos estudos estão aperfeiçoando estes processos.

Os sistemas de gestão de resíduos no Brasil são, na sua grande maioria, baseados em aterros sanitários. De acordo com dados da Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2012), em 2009, apenas 47% do total dos resíduos urbanos coletados foram depositados em aterros sanitários, o restante foi disperso em lixões a céu aberto. Há pouca informação sobre WEEE. Bandini (2009) estimou uma taxa de reciclagem de 2% para o Brasil.

Muitas das novas tecnologias de baixo carbono apontadas para o futuro, como turbinas eólicas, carros elétricos, células de combustível, requerem metais preciosos para a sua produção. E ainda não foram apresentadas alternativas para a substituição de alguns metais como índio, paládio e platina. São elementos com características única e finita que estão sendo dispersos no meio ambiente, tornando os mesmos cada vez mais caros e de difícil acesso, e suas reservas estão cada vez menos disponíveis. A figura 1 mostra a quantidade disponível de alguns metais raros, segundo J.R. Dodson *et al.* (2012).

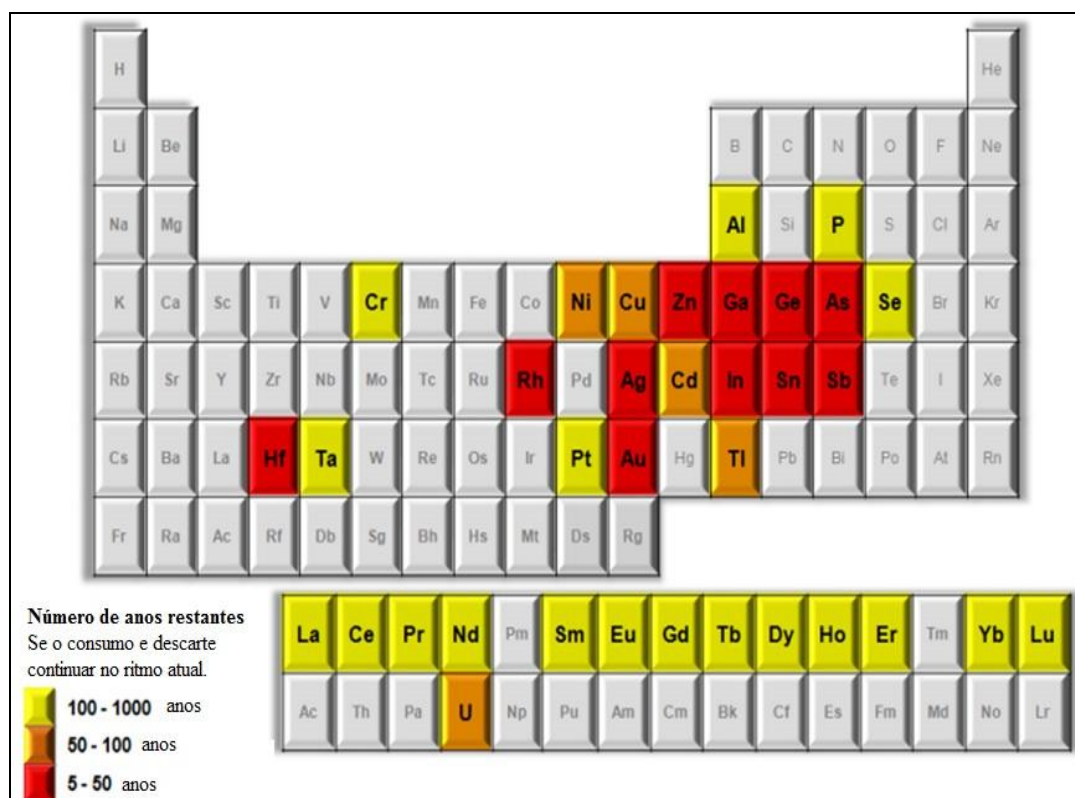


Figura 1 – Tabela periódica com os elementos químicos e número de anos restantes de reservas de metais raros e preciosos, se o consumo e o descarte continuar no ritmo atual.

Fonte: adaptado de J.R. Dodson *et al.* (2012).

O conteúdo de metal precioso dos REEE incentiva a reciclagem desses materiais, pois os resíduos eletroeletrônicos representam 8% em volume de resíduos sólidos urbanos em países ricos sendo levados para aterros ou incineração, de acordo com Widmer *et al* (2005). Isto indica que os resíduos sólidos urbanos também são um recurso potencial para a recuperação de elementos preciosos e escassos. Consequentemente, é necessário um

complexo conhecimento sobre a composição e fluxo de diferentes resíduos em aterros sanitários para permitir pesquisas direcionadas para a recuperação de todos os elementos. A tabela 1 mostra a quantidade utilizada de alguns elementos em diferentes tecnologias e a quantidade obtida dos mesmos através da reciclagem, segundo J.R. Dodson *et al.* (2012).

Tabela 1 - Elementos com as mais baixas reservas, seus usos principais e seu fornecimento percentual através da reciclagem.

Elemento	Usos e tecnologias dependentes	Porcentagem obtida por reciclagem (%)
Háfnio	Ligas, barras de controle nuclear, chips de computadores.	0%
Ródio	Ligas, catalisador, células de combustível.	0%
Prata	Catalisador, eletrônica, baterias, antimicrobiano na medicina.	16%
Ouro	Catalisadores, eletrônicos, satélites, implantes dentários e médicos, nanotecnologia.	43%
Zinco	Galvanização, pilhas.	23%
Gálio	Semicondutor, célula solar, agente de contraste na medicina.	0%
Germânio	Semicondutor, célula solar, catalisador, equipamento óptico.	35%
Arsênio	Semicondutor, célula solar.	0%
Índio	Ligas, fotocélulas, LCD e telas de toque.	0%
Antimônio	Semicondutor, ligas, baterias, produtos farmacêuticos, catalisadores.	0%
Estanho	Ligas, revestimentos de proteção.	26%

Fonte: adaptado de J.R. Dodson *et al.* (2012).

De acordo com Dodbiba *et al.* (2012), atualmente, 70% do índio é recuperado da reciclagem de sucatas contendo ITO. Durante o processo de fabricação de monitores de cristal líquido, no processo de pulverização catódica na deposição de ITO sobre a superfície do vidro de LCD, 30% do ITO é depositado sobre a superfície do vidro, sendo o restante desperdiçado pela indústria de monitores de LCD. (TOLCIN, 2009).

Um relatório recente da Universidade das Nações Unidas (*Review of Directive 2002/96, 2008*) sobre REEE, indica que na União Européia, aproximadamente, de 8,3 a 9,1 milhões de toneladas de lixo eletrônico foram gerados em 2005 e, em 2020, esse número subirá para 12,3 milhões de toneladas. Em uma estimativa grosseira realizada pelos autores do referido trabalho, a geração de lixo eletrônico global estaria entre 40 e 50 milhões de toneladas por ano. Este resíduo é um recurso de significativo potencial para o fornecimento de metais escassos e valiosos.

2.2. Reciclagem de telefones celulares

A alta rotatividade de telefones celulares ocorre devido à necessidade de acesso cada vez mais rápido a informações e inovações tecnológicas. Este fato faz com que os modelos de aparelhos móveis com pouco uso fiquem rapidamente obsoletos. Aliado a necessidade de troca por aparelhos mais sofisticados e com mais funções, faz com que o consumo destes aparelhos cresça de maneira impressionante. Em março de 2012, o Brasil atingiu a quantidade de 250 milhões de aparelhos de telefones móveis vendidos, de acordo com dados da ANATEL (2010). Segundo a revista Química Nova na Escola (2010), todos os anos, 1,5 bilhões de aparelhos de telefones celulares são substituídos. No Brasil, cerca de 10 a 20% dos celulares fabricados no país entram em inatividade a cada ano, de acordo com a Revista da Indústria (MAWAKNIYE A, 2007).

Para a produção de 1,2 bilhões de aparelhos celulares (unidades vendidas em 2007) foram utilizadas cerca de 300 toneladas de prata, 29 toneladas de ouro, 11 toneladas de paládio e 11 mil toneladas de cobre, que são extraídos de minérios onde suas concentrações são baixas, segundo Schluep *et al*, (2009).

Até 80% dos componentes dos aparelhos celulares podem e devem ser reciclados. Em 2008, somente uma empresa de telefonia coletou 130 mil aparelhos celulares no Brasil que foram enviados para processamento na Bélgica, a UMICORE, de acordo com o compromisso empresarial para a reciclagem (CEMPRE, 2011). Segundo a agência americana de proteção ambiental EPA (*Environmental Protection Agency*), um telefone móvel é mantido por usuários por cerca de 9 a 18 meses. Após este período são descartados, muitas vezes no lixo doméstico.

Kunihiko (2009), considerando o peso médio de um celular de 100g, estima que o total em peso de telefones celulares descartados anualmente (2009) é de 1500 toneladas, aproximadamente. Considerando dados deste mesmo autor, 4,4% do peso de um telefone móvel correspondem a tela de LCD, sendo que 1,2% seriam de material orgânico (filmes aderidos às telas) e 94,4% a placa de circuito e carcaça. Este percentual de telas, relacionado com a quantidade de telefones descartados anualmente, 1500 toneladas, corresponde a 66 toneladas de telas que poderiam ser reaproveitadas, separando os materiais formadores da mesma, como o vidro que pode ser totalmente recuperado e agregado a outros materiais, como o cimento; os óxidos de índio e de estanho que podem ser reutilizados e os polímeros que podem ser transformados em outros materiais.

2.2.1. Composição de um telefone móvel

Os resíduos de aparelhos eletroeletrônicos possuem uma composição variada e complexa de seus materiais e componentes. A caracterização é uma etapa essencial para o desenvolvimento de um sistema de recuperação de materiais agregados, de valor econômico, bem como a separação de substâncias que podem contaminar o meio ambiente. Todas estas substâncias devem ser quantificadas, para a execução de um procedimento economicamente viável de reciclagem.

Um telefone móvel é constituído basicamente de uma moldura polimérica, que pode ser revestida por um metal, uma placa de circuito impresso, um display de cristal líquido (LCD), uma bateria, um teclado e uma antena (que pode ser um circuito integrado) e também pode conter outros acessórios, tais como câmeras de vídeo e fones de ouvido (KASPER, 2011). O modelo de um telefone celular pode mudar algumas características como o formato e o tamanho em um ano de fabricação, mas a composição global e a porcentagem dos elementos que formam os mesmos são semelhantes. Um aparelho de telefone celular possui a seguinte composição, em média, segundo Wu *et al.* (2009):

- 45% de plásticos
- 35% de metais
- 10% de vidro e cerâmicos

- 9% de eletrodos de bateria
- 0,9% de outros não metais.

Um único telefone móvel contém mais de 40 elementos, incluindo metais, como ferro (Fe), alumínio (Al), cobre (Cu), níquel (Ni), e estanho (Sn), metais raros, tais como cobalto (Co), índio (In), e antimônio (Sb), metais preciosos, como ouro (Au), prata (Ag), platina (Pt), paládio (Pd), e substâncias tóxicas e perigosas, tais como arsênio (As), chumbo (Pb), cádmio (Cd), bromo (Br), entre outros, segundo Schluep *et al.* (2009).

2.2.2. A tela de LCD

Os componentes principais das telas de cristal líquido (*liquid crystal display*) são vidro laminado com o ITO e materiais poliméricos. As telas de LCD baseiam-se em uma tecnologia de produção de imagens sobre uma superfície plana composta de cristal líquido e filtros coloridos. O cristal líquido que fica entre as camadas de vidro laminado direciona o feixe de luz para formação da imagem na tela e o óxido de estanho e índio-ITO conduz a corrente elétrica. Um eletrodo e um polímero condutor fixado na parte superior do vidro definem os “*pixels*” da tela, que são responsáveis pela transmissão das cores para a tela. A figura 2 mostra os componentes principais de uma tela de LCD:

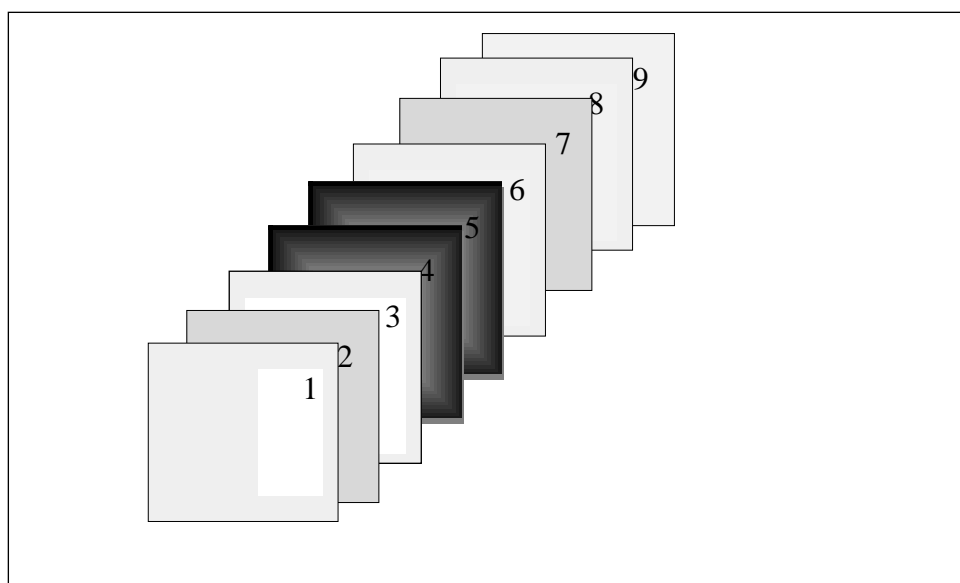


Figura 2 - componentes principais da tela de LCD

Fonte: adaptado de TAVARES (2006)

As numerações nas telas apresentadas na figura 2 correspondem aos seguintes materiais:

1. Polímero transparente: triacetato de celulose
2. Polímero acinzentado: polivinil álcool dopado com iodo
3. Polímero transparente: triacetato de celulose
4. Vidro com cristal líquido
5. Vidro com ITO
6. Polímero transparente: triacetato de celulose
7. Polímero acinzentado: polivinil álcool dopado com iodo
8. Polímero transparente: triacetato de celulose
9. Polímero com mica (perolado)

Os polímeros 1, 2 e 3 constituem o polarizador e os polímeros 6, 7, 8, 9 constituem o analisador das telas, que são filtros de luz que selecionam os comprimentos de onda emitidos pela tela e impedem que a radiação ultravioleta faça a degradação do cristal líquido existente entre as telas, de acordo com Tavares (2006). Estes polímeros possuem alta resistência mecânica e flexibilidade, aderência, transparência e a característica de não sofrer alteração pela luz solar.

O triacetato de celulose é um termoplástico resistente a óleos, graxas, hidrocarbonetos aromáticos e solventes. Apresenta brilho e ótima transparência, e tem a função de proteção da tela.

O polivinil álcool dopado com iodo é cristalino e polar, resistente a óleos, graxas, hidrocarbonetos aromáticos e solventes apolares. Sua importância na estrutura da tela deve-se as suas características de adesão, flexibilidade, resistência à abrasão, permeabilidade a gases e biodegradabilidade. Tem a função de evitar a passagem dos raios ultravioleta para a tela de LCD e evitar a degradação do cristal líquido presente nas telas (BRYDSON, 1995).

O cristal líquido que fica entre as camadas de vidro é formado por uma mistura de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. São moléculas que se encontram em um estado da matéria intermediário entre o sólido e o líquido, chamado estado mesomórfico, que guarda as características do sólido (ordem) e do líquido (fluidez e tensão superficial) (Gallardo, 2006). Tem a função de direcionar os feixes de luz que passam nas telas com o objetivo de

formar imagens. Ele degrada-se quando exposto ao ambiente e radiação ultravioleta, por isso o mesmo não é caracterizado, além de corresponder a 0,001 % da massa total da tela de LCD, segundo Martin (2004).

O vidro laminado é constituído, principalmente, de dióxido de silício (71 a 73%), óxido de sódio ou carbonato de sódio (12 a 14%), óxido de cálcio ou carbonato de cálcio (10 a 12%), óxido de magnésio (1 a 4%) e óxido de alumínio (0,5 a 1,5%), conhecido como vidro soda-cal. Estas camadas de vidro apresentam a espessura de 0,2 a 0,25 cm, (TAVARES, 2006).

A mistura ITO (óxido de estanho e índio) que se encontra entre as camadas de vidro é formada por 90% de óxido de índio, In_2O_3 e 10% de óxido de estanho, SnO_2 , segundo Jinhui Li *et al.* (2009), e possui as características de um sólido bom condutor de eletricidade com baixo consumo de energia, resistente a radiação ultravioleta e com transparência de até 90% (dependendo da quantidade de óxido de estanho na mistura).

O vidro ideal é o de borossilicato. Outros tipos de vidro são geralmente revestidos com dióxido de silício para melhorar o alinhamento do cristal líquido e não alterar o padrão do campo elétrico, pois o dióxido de silício previne os íons alcalinos ou o sódio, de se moverem para a superfície do vidro, combinando-se com a umidade que pode estar lá, alterando a resolução da tela. Em todas as telas de LCD o cristal líquido é encaixado entre dois pedaços de vidro chamado de substrato.

Toshiaki Y. (2009), estudando a recuperação de índio de telas de LCD moídas, através de um processo de volatilização de cloreto, considerou a seguinte composição para as telas moídas, de acordo com a tabela 2.

Tabela 2 - Composição química do pó de LCD

Óxido	Al_2O_3	In_2O_3	Fe_2O_3	SnO_2	TiO_2	Cr_2O_3	SiO_2	NiO	CuO	Outros
Porcentagem (%)	75,6	12	4,5	1,6	0,8	1,0	0,8	0,4	0,2	3,1

Fonte: adaptado de TOSHIAKI Y., (2009)

Wang (2009), com o objetivo de determinar o efeito da adição do vidro de LCD no concreto, determinou a composição química do vidro de LCD, conforme a tabela 3.

Tabela 3 - composição química do vidro de LCD descartado

Componentes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO
Porcentagem (%)	6,040	1,620	0,910	0,261	0,132	0,0614	0,0196

Fonte: adaptado de WANG, 2009

Li, K. L. *et al.* (2009), estudando a adição de resíduos de vidro de TFT-LCD (*tin film transistor liquid crystal display*) ao cimento Portland, determinou a composição do vidro, de acordo com a tabela 4.

Tabela 4- Composição do vidro de LCD

Composição (%)	TFT-LCD
SiO ₂	64,74
CaO	20,19
Al ₂ O ₃	0,016
Fe ₂ O ₃	0,014
MgO	0,014
Na ₂ O	0,30
K ₂ O	0,23

Fonte: adaptado de LIN K. L. *et al.*, 2009

2.2.2.1. Recuperação e utilização dos materiais da tela LCD

A tela de LCD é um dos resíduos eletroeletrônicos que mais cresce na região da União Europeia. De acordo com a diretiva WEEE do parlamento europeu e o Conselho sobre Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos, somente as telas de televisores com mais de 1m² de tamanho é que devem ser recicladas, devido à quantidade de mercúrio existente nas mesmas, na luz de fundo. Uma vez retirado este elemento as mesmas podem ser encaminhadas para incineração ou aterro. Ou seja, a cada 10.000 toneladas métricas de

LCD (quantidade descartada em 2010 no reino unido), 900 kg de índio e 8.000 toneladas de vidro de qualidade óptica deixam de ser recuperados (MARTIN, 2004).

De acordo com Hnat *et al* (1993), o vidro é considerado um material que não sofre degradação na natureza, e os polímeros podem demorar muitos anos para se degradar. Os óxidos de estanho e índio são de origem mineral finita. Portanto, a separação e o posterior reaproveitamento destes materiais são fundamentais para evitar a obtenção dos mesmos através da extração de materiais do meio ambiente.

Wang (2009), estudando os efeitos da adição do vidro de LCD descartados, em uma mistura de concreto, substituiu uma parte da areia utilizada em concreto por pó de vidro de LCD. De acordo com os resultados dos testes, a adição de vidro de LCD na mistura de concreto indica que a adição de 20% de areia de vidro LCD em concreto melhora a resistência e a durabilidade do concreto. Isto indica que o vidro moído, de telas de LCD, pode ser utilizado para substituir a areia em blocos de alvenaria e até 30% do cimento, de acordo com Wang (2009).

Halada *et al* (2009), estudando a mineração urbana, determinou que a quantidade do elemento índio disponível no minério bruto é semelhante à quantidade do elemento presente em cinzas de resíduos incinerados, conforme a figura 3.

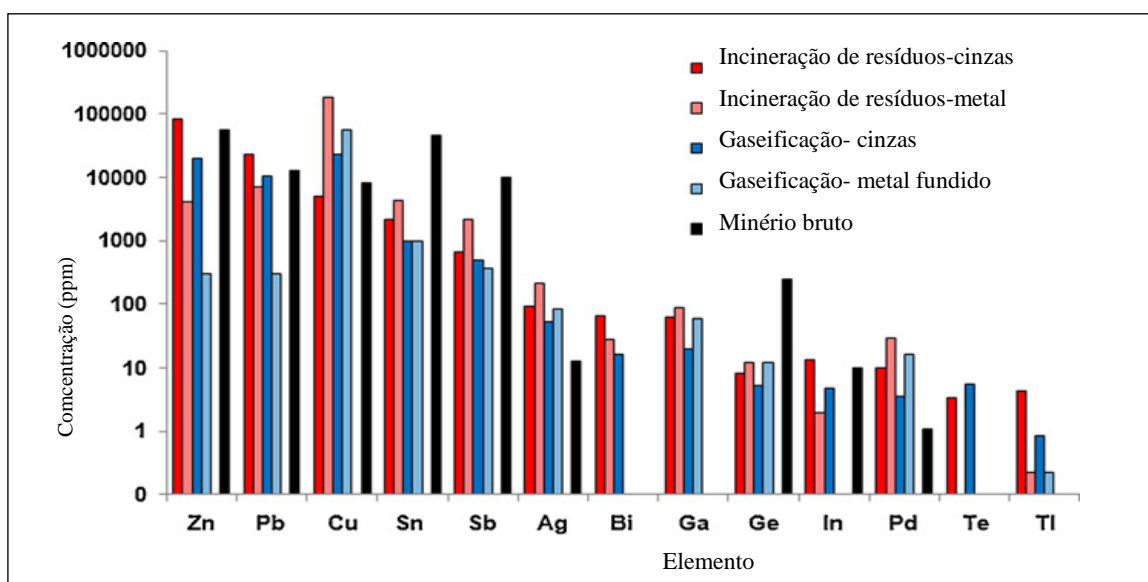


Figura 3 - composição dos resíduos sólidos municipais e comparação com a concentração em minério bruto de metais raros e preciosos.

Fonte: adaptado de J.R. Dodson *et al.* (2012).

2.3. Características e propriedades do elemento químico índio

O Índio (In) é um metal situado no grupo 13 da tabela periódica, de número atômico 49 e massa atômica 114,82, formado por seus isótopos 115 (96%) e 113(4%). O nome "índio" foi atribuído a cor azul indigo de seu espectro atômico. Apresenta baixo ponto de fusão (156,7°C) e elevado ponto de ebulição (2080°C). Possui coloração branca prateada, é brilhante, maleável, dúctil e cristalino. Encontra-se distribuído em pequenas quantidades em muitos minerais na crosta terrestre e sua abundância, semelhante à da prata, é de 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, segundo Alfantazi (2003) e pode ser refinado com pureza de até 99,9999%. O índio é trivalente na maior parte de seus compostos. A maioria dos sais de índio III é incolor. Os sais derivados dos ácidos comuns, exceto o sulfeto, o fosfato e o oxalato, são solúveis em água.

As propriedades químicas dos elementos do grupo 13 são determinadas pelo comportamento da camada eletrônica externa incompleta, consistindo de dois elétrons "s" e um elétron "p". Sendo assim, as valências de 1 e 3 podem ser previstas como as principais. A crescente estabilidade dos dois elétrons "s" nos átomos de maior número atômico deste subgrupo indica a valência característica 1 e para elementos de menor número atômico, a valência 3 (FERREIRA, 2003).

O índio metálico não é atacado por soluções alcalinas cáusticas. É dissolvido lentamente em ácidos minerais diluídos a frio e rapidamente quando aquecido, com liberação de hidrogênio e formação do sal. Ácido sulfúrico concentrado, a frio, dissolve o metal com liberação de hidrogênio e formação de sulfato de índio (anidro) e a quente, com liberação de dióxido de enxofre. Ácido clorídrico concentrado dissolve o metal rapidamente com evolução de hidrogênio. É também dissolvido por ácido nítrico a quente, com formação de óxidos de nitrogênio. O índio forma amálgama com mercúrio e ligas com ouro, prata, paládio platina, cobre e chumbo, entre outros metais, e forma complexos com halogênios e ácidos orgânicos em meio aquoso. Ele pode ser evaporado sobre vidro e revestido em metal, formando um espelho de prata, mas com maior resistência à corrosão atmosférica (FERREIRA, 2003).

O índio possui propriedades físico-químicas distintas de qualquer outro metal. A capacidade do índio não oxidado ou de ligas de alto teor de índio, de aderir a si mesmo ou soldar a frio permite que materiais revestidos com índio sejam instantaneamente unidos.

Possui também, a propriedade de revestir por fricção do metal ou liga fundida, a superfície de vidros, micas, quartzo, cerâmicas vítreas e certos óxidos metálicos. Retém a sua flexibilidade e maleabilidade até temperaturas próximas do zero absoluto (ALFANTAZI, 2003).

2.3.1. Disponibilidade e usos do elemento

Segundo Alfantazi (2003), os primeiros minerais de índio foram só foram descobertos em 1863, na Alemanha, durante a análise do minério esfalerita, na escola de Freiberg, mas só foi utilizado comercialmente a partir de 1934. Entretanto, o índio é recuperado, principalmente, como subproduto do processamento de minérios de zinco, onde sua concentração pode variar de 1 a 100 ppm, de acordo com Alfanzati.

Kunihiko (2009) considera que a quantidade disponível do elemento índio, em minérios de zinco, varia de 10 a 20 g/ton., enquanto que nas telas de LCD a quantidade disponível do mesmo é de aproximadamente 1400 g/ ton. A tabela 5 apresenta o teor de índio encontrado em alguns minerais, onde as maiores concentrações são observadas para a esfalerita e a cassiterita, (FERREIRA, 2003).

Tabela 5 - Teor de índio em alguns minerais.

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

Fonte: adaptado de FERREIRA (2003)

Da produção mundial de índio, 45% são utilizados em filmes contendo óxido de índio ou óxido de índio e estanho (ITO) para revestimentos sobre vidros. No setor eletroeletrônico, estes filmes são usados em visores de cristal líquido (LCD's) de relógios, telas de televisão, monitores de vídeo e computadores portáteis. São usados também como refletores de raios infravermelhos sobre vidro comum. O uso em ligas e soldas corresponde a 35% do consumo. A adição de índio em ligas contendo bismuto, chumbo, estanho e cádmio diminuem seus pontos de fusão, sendo utilizadas, entre outras aplicações, em dispositivos de segurança contra incêndio e reguladores de temperatura (ALFANZATI, 2003).

Uma melhor resistência à corrosão e propriedade anti-atritante ocorre com a adição de índio de grau padrão nos materiais, por isso são usados em motores de aviões, de automóveis de alto desempenho e em motores a diesel. Soldas à base de índio são utilizadas em computadores onde a alta qualidade é essencial. Uso em eletrônica corresponde a 15% de seu consumo, destacando-se a manufatura de transistores com germânio, em que é adicionado como agente dopante para alterar a condutividade do cristal. Outra importante utilização seria na fabricação de semicondutores como antimoneto de índio (InSb), arseneto de índio (InAs) e fosfeto de índio (InP), devido ao comportamento óptico-eletrônico desses materiais, isto é, a capacidade de emitir ou absorver radiação eletromagnética na parte próxima ou mediana do espectro infravermelho; são por isso, usados nos alvos de imagens de câmaras de vídeo para infravermelho (FEREIRA, 2003).

O índio pode substituir o mercúrio em baterias alcalinas (baterias verdes). Os restantes 5% são utilizados em pesquisas na área de diodos a laser e fotodetectores a base de índio, para sistemas de telecomunicações a longa distância usando fibras óticas; células solares, etc. Outras utilizações incluem barras de controle de reatores nucleares (possuem alta seção de choque para nêutrons térmicos) e também na medicina nuclear, onde os isótopos de meia-vida curta, In 111 (2,8 dias) e 113 (1,7 horas) são utilizados para rastreamento de tumores e localização de abscessos (FEREIRA, 2003).

Segundo Fishbein (2002), a placa de circuito impresso e a tela de cristal líquido respondem por aproximadamente 98% do impacto ambiental gerado pela produção e reciclagem dos aparelhos eletroeletrônicos. Foi estimado, com base em reservas de zinco, que reservas de índio no mundo são de 2600 toneladas. Estas se esgotarão inevitavelmente

com aumentos na produção de LCDs. É um metal de importância estratégica devido ao seu uso em componentes eletrônicos. O preço do índio aumentou 800% em 6 anos (2002 a 2008), de acordo com estudos de Dodson (2012).

A figura 4 a seguir, indica a quantidade de índio disponível em alguns países, segundo a USGS (*United States Geological Survey*), baseada na extração do elemento em minérios de zinco, de acordo com Candelise (2008).

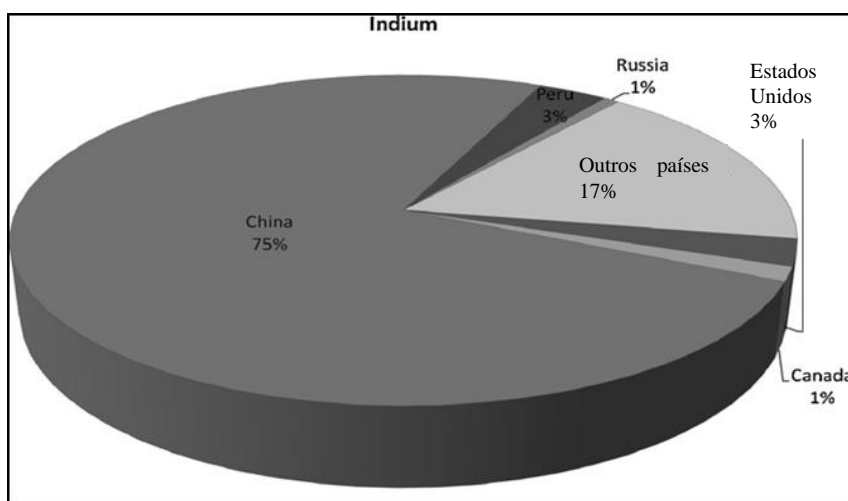


Figura 4 - reserva de índio em alguns países

Fonte: adaptado de USGS, (2008)

Wang (2008), ao analisar a composição química de telas LCD descartadas, visando a adição das mesmas em concreto, substituindo a areia, determinou a quantidade de metais presentes nas telas de LCD, onde a maior quantidade de metal corresponde ao índio: 102 mg/kg de telas de LCD, de acordo com a tabela 6.

Tabela 6- Peso total de metais no vidro de LCD descartados

Componentes	In	Zn	Sn	Cu	Hg	Cr	Ni	Pb
Quantidade (mg/kg)	102	17,8	14,2	9,14	6,057	5,56	4,69	0,167
Percentual (%)	0,010	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0	0

Fonte: adaptado de WANG (2008)

Kunihiko (2009), estudando um novo processo para recuperar o elemento índio de telefones celulares descartados por meio de cloreto induzido por vaporização a baixas temperaturas, determinou que as telas de LCD contém aproximadamente, 1400 g de índio/ton de LCD, se o material orgânico aderido às mesmas for removido antes dos processos de separação do elemento. O autor também considera que existe o elemento índio em outras partes do telefone celular, conforme a tabela 7, a seguir.

Tabela 7 - Conteúdo de índio em várias partes de um telefone celular

Partes de um telefone celular	Conteúdo de índio (g/t)
Todo o telefone (sem a tela)	6,2
Display de cristal líquido (tela de LCD)	1102
Display de cristal líquido (LCD), depois do material orgânico removido.	1400

Fonte: adaptado de KUNIHICO, (2009)

Yuhu Li (2011), estudando a composição química do pó de ITO para a posterior recuperação de índio de pedaços de ITO, através de processos hidrometalúrgicos, determinou a seguinte composição para o pó de ITO, conforme a tabela 8.

Tabela 8 - composição química do pó de ITO

Composição	In	Sn	Cu	Pb
Massa (%)	71,21	7,65	≤ 0,01	≤ 0,001

Fonte: adaptado de YUHU LI, *et al.*(2011)

2.4. Processos de extração do índio

2.4.1. Processos primários

Os materiais dos quais o índio é extraído são resíduos e fuligens, recuperados durante a fusão e o refino dos minérios de zinco e concentrados durante o beneficiamento. Os resíduos podem ser provenientes das retortas de zinco, da recuperação de cádmio, ou podem ser rejeitos de soluções de sulfato de zinco ou ainda, escória do forno para fundição de chumbo. As fuligens podem ser provenientes da fusão ou coletadas em precipitadores *cottrell*, que foi a primeira fonte comercial de índio, em 1929. Índio é também extraído da escória do metal fundido e da lama anódica, recuperadas durante o refino do chumbo e zinco não refinado.

Os métodos de extração do índio variam, dependendo da natureza do minério ou resíduo. A purificação final e recuperação como metal são realizadas geralmente por métodos eletrolíticos. A impureza mais difícil de separar por precipitação é o ferro, o que explica o uso de métodos eletrolíticos na etapa final de purificação. Outras impurezas possivelmente presentes são: zinco, chumbo, cobre, cádmio, manganês, alumínio, estanho e níquel. Metais raros, como gálio e germânio, podem também ser concentrados com o índio.

Um procedimento típico para recuperação de In, a partir dos resíduos da fabricação de zinco eletrolítico, pode ser descrito através das seguintes etapas: os resíduos são enviados para a fundição de chumbo, visando a recuperação do chumbo e zinco residual. Após a fundição do chumbo e zinco, o índio, concentrado na escória do metal fundido, é levado novamente ao forno para recuperar cobre. A escória formada contém de 2,5 a 3,0 % de In, com quantidades substanciais de chumbo, estanho e cobre. O cobre é recuperado na sua maior parte por flotação. O rejeito da flotação é reduzido eletrotermicamente e transformado em ânodos. Chumbo e estanho são depositados como uma liga no cátodo e o índio é recuperado na lama anódica na forma de antimoniato de índio, contendo cerca de 20 a 30 % de índio. A lama anódica e o eletrólito formam o material de alimentação para a recuperação do índio. Este material é tratado com ácido sulfúrico, formando sulfato de índio. A lixiviação com água solubiliza o sulfato de índio, separando-o da maior parte de

estanho, chumbo e antimônio, por filtração. Cobre é separado posteriormente do índio por cementação e o índio, após refinamento eletrolítico, é recuperado com pureza de 99,97 % a 99,9999 % (FERREIRA, 2003).

2.4.2. Processos secundários

Envolvem a reciclagem de materiais a partir de sucata eletrônica em geral, utilizando como um pré-tratamento o processamento mecânico (VEIT *et al.*, 2002). A cominuição, a classificação e a separação de materiais por diferença de densidade, tamanho das partículas, propriedades magnéticas e elétricas, estão incluídas no processamento mecânico.

O tamanho das partículas da alimentação e do produto é o principal critério para classificar qual equipamento deve ser usado para fragmentar um sólido. A cominuição consiste de métodos específicos para redução de tamanho de partículas através da aplicação de pressão (compressão), criação de impacto cinético entre minério e corpo moedor (impacto), ou através de atrito da superfície de partículas do minério com a superfície dos corpos moedores (abrasão). O objetivo da cominuição é aumentar a superfície de contato do material, aumentando a velocidade da reação, através do aumento do grau de liberação dos diferentes materiais em estudo. As máquinas que efetuam uma fragmentação grosseira são chamadas de britadores enquanto que as que produzem produtos finos são chamadas de moinhos. Para materiais frágeis e de tamanho reduzido, como as telas de LCD, o moinho ideal é o giratório, que consiste de um material cilíndrico e um eixo giratório usado junto com meios de fratura, como bolas de porcelana (FREIRE, *et al.*, 2011)

Quando o material é heterogêneo, o método mais prático para separar as frações de materiais com partículas uniformes é o peneiramento. Este método consiste em passar o material por uma série de peneiras com malhas progressivamente menores, onde cada uma destas retém uma das partes da amostra. Esta operação, chamada análise granulométrica, é aplicável a partículas de diâmetros compreendidos entre 7 cm e 40 μm . A análise granulométrica é realizada com peneiras padronizadas quanto à abertura das malhas e à espessura dos fios de que são feitas. A Série *Tyler* é a mais comumente utilizada no Brasil.

É constituída de quatorze peneiras e tem como base uma peneira de 200 malhas por polegada (200 *mesh*), feita com fios de 0,053 mm de espessura, o que dá uma abertura livre de 0,074 mm. As demais peneiras apresentam 150, 100, 65, 48, 35, 28, 20, 14, 10, 8, 6, 4 e 3 *mesh* (GOMIDE, 1980). Mas existem peneiras de até 400 malhas por polegada. O procedimento de uso consiste em colocar a amostra sobre a peneira mais grossa a ser utilizada e agitar o conjunto de peneiras colocadas umas sobre as outras na ordem decrescente da abertura das malhas. Abaixo da última peneira há uma panela que recolhe a fração contendo as partículas mais finas do material e que conseguem passar através de todas as peneiras da série, conforme se pode observar na figura 5. As quantidades retidas nas diversas peneiras e na panela são determinadas por pesagem e as diversas frações retidas podem ser calculadas dividindo-se as diversas massas retidas pela massa total da amostra, conforme equação 1 a seguir:

$$X^i = \frac{m^i}{M} \quad [1]$$

Onde:

X^i = fração retida na peneira

m^i = Massa retida na peneira

M = Massa total da amostra



Figura 5- Conjunto de peneiras Tyler.

Fonte: MEILI e BERTUOL (2012)

Após a cominuição, os métodos mais utilizados para a reciclagem de resíduos tecnológicos são as rotas pirometalúrgica, hidrometalúrgica e eletrometalúrgica. Os processos pirometalúrgicos incluem incineração, fusão, pirólise, sinterização, reações da fase gasosa em alta temperatura, entre outros (VEIT, 2005). Os processos hidrometalúrgicos consistem em numa lixiviação ácida ou básica do material com o intuito de que os metais passem para a solução para que, posteriormente, sejam recuperados via precipitação, eletro-obtenção, troca iônica, filtração ou extração por solventes (BERTUOL, 2008). Já o processo de eletrometalurgia consiste em séries de processamentos eletroquímicos com o intuito de se obter ao final o metal puro, utilizando-se eletrólitos aquosos ou sais fundidos.

A extração líquido-líquido é um método comumente usado para a purificação de índio em metalurgia, processo que ocorre em especial nas refinarias de zinco, onde o índio é geralmente recuperado de soluções de sulfato (ALFANTAZI E MOSKALYK, 2003). A pesquisa na extração por solvente de índio começou no início dos anos 1960 (PAIVA, 2001). As primeiras patentes e artigos sobre o uso de extração de solvente na hidrometalurgia e na recuperação de índio foram publicados no início de 1980 (TOMII E TSUCHIDA, 1981). Vários tipos de extratores têm sido utilizados na extração de índio, incluindo ácidos carboxílicos, derivados do ácido fosfórico, quelantes e extratores de diluição, como tributil fosfato (TBP), óxido trioctilfosfina (TOPO) e metil isobutil cetona (MIBK) (SAMI, 2011).

O bis (2-etil-hexil) fosfato, geralmente conhecido como ácido di-(2-etil-hexil-fosfórico (DEHPA), é o extrator orgânico mais conhecido e é utilizado em várias aplicações, uma vez que tem uma alta capacidade de carga e boa seletividade para o índio em íons metálicos (FOSSI E SAMBARINO, 1983). Embora existam vários artigos sobre a extração de índio com DEHPA, poucos consideram o efeito de estanho quando presente em solução com o índio. Nikov *et al.* (1994) que tentou recuperar o índio de resíduos de fundição, descobriu que o estanho é co-extraído com índio ao utilizar DEHPA e que era necessário a utilização de TBP para separá-los. Levin *et al* (1967), por outro lado, indica que a extração de estanho é muito mais lenta do que a extração de índio, sugerindo que cinéticas diferentes podem ser exploradas na separação destes metais.

Jang C. (2007) apresenta uma alternativa de extração com fluidos supercríticos, que são considerados como solventes. A combinação da capacidade de dissolução do líquido

associado a capacidade de difusão do gás como transporte, resulta em fluidos com transferência de massa melhores e com menor tempo de extração. Além disso, o poder de dissolução de fluidos supercríticos pode ser modificado alterando a pressão de extração ou temperatura. Extração com fluido supercrítico (SFE) pode substituir os solventes orgânicos convencionais devido às propriedades dos fluidos supercríticos, tais como maior difusividade e baixa viscosidade.

Entre os fluidos supercríticos, dióxido de carbono (CO_2) é o mais favorecido devido à sua não toxicidade, não inflamabilidade, boas propriedades de transporte (densidade, viscosidade e difusividade), minimização da geração de resíduos de solventes e remoção direta de analitos de substratos. Uma abordagem para SFE de metais é através da conversão de íons metálicos usando agentes quelantes adequados dissolvidos em CO_2 supercrítico. Quando íons metálicos são quelados com ligantes orgânicos adequados, sua solubilidade em CO_2 supercrítico pode ser significativamente aumentada.

Kunihiko *et al* (2009) propõe recuperar índio de telefones celulares descartados através de um processo de tratamento com ácido clorídrico HCl para alterar a estrutura do composto de índio em um cloreto de índio, a fim de facilitar a vaporização do índio a uma baixa temperatura, o qual posteriormente é condensado e recuperado com taxas em torno de 83%.

Sami (2001) estudou a influência da concentração dos ácidos clorídrico, nítrico e sulfúrico, utilizados na lixiviação da mistura ITO, e verificou que a concentração dos mesmos influencia na extração seletiva de índio e estanho. A extração com o uso de DEHPA e TBP também é seletiva para o ITO. Estes extratores orgânicos devem ser combinados para uma extração seletiva de índio. Com a concentração adequada de ácido, tempo e extração com solventes em proporções adequadas, a recuperação de índio chegou a uma concentração de 12,2 g/L em uma solução de HCl.

Kang *et al.* (2011) propôs a recuperação de índio de ITO por meio de extração com solventes em um sistema de funcionamento contínuo e refino eletrolítico usando o extrator comercial ácido 2-etil-fosfônico-mono-2-etil éter (PC88A). As impurezas das amostras foram precipitadas com hidróxido de sódio e a proporção da fase orgânica/aquosa da extração foram avaliadas. Com estes procedimentos, o autor conseguiu recuperar índio na forma metálica com pureza de 99,99%.

Um processo hidrometalúrgico para melhorar a recuperação e pureza de índio utilizado em telas de LCD, concentra-se na precipitação seletiva de sulfeto de estanho através de lixiviação ácida do ITO e recuperação do índio através de cementação em chapa de zinco, com perda mínima de índio, proposto por Yuhu Li, *et al.* (2011). A taxa de lixiviação de índio chegou a 99%, usando ITO em pó com tamanho inferior a 75µm e concentração ácida inicial de 100g/L de H₂SO₄, proporção de L/S 8:12, a 90°C por 2 h. Uma mistura de DEHPA e TBP foi utilizado na extração. Uma solução esponjosa de sulfato de índio In₂(SO₄)₃, foi obtida e purificada através do processo de cementação com zinco.

Xiong (2010) relata a investigação sobre a recuperação de Índio a partir da solução aquosa por sorção. Uma resina de permuta catiônica carboxílica (D155 resina) foi utilizada como sorvente para índio na pesquisa. Os fatores de parâmetros, tais como o pH, cinética, temperatura e isoterma de sorção foram analisados em sistema de lotes. Índio trivalente pode ser eluído com uma solução 0,5 mol de HCl/L. Os dados experimentais foram obtidos a partir de experiências de adsorção de coluna das soluções aquosas do processo de separação.

Trabalhos sobre métodos de separação e enriquecimento de íons metálicos (incluindo índio) apresentam técnicas de co-precipitação, extração com solvente, técnicas eletroanalíticas e troca iônica, mas a metodologia de troca iônica é a mais comum para a pré-concentração e separação de vestígios de elementos. Vários adsorventes, tais como a espuma de poliuretano, polímeros sintéticos, naftaleno, resinas de quelação, carvão ativado, e sílica gel foram utilizados na extração de íons de índio. Resinas de troca iônica têm sido utilizadas em análise química por mais de 50 anos. Elas são polieletrólitos de elevado peso molecular que podem trocar seus íons móveis por outros íons de carga igual (FERREIRA, 2003).

Neste trabalho, é analisada a influência de diferentes moinhos no processo de cominuição das partículas de pó de ITO obtidas de aparelhos de telefones celulares descartados, antes e após a retirada dos polímeros aderidos ao vidro. A relação soluto/solvente ideal para lixiviação do elemento índio presente nas telas de LCD cominuídas, bem como o tempo e a temperatura mais favorável para a recuperação do índio do pó de ITO das telas nas soluções de lixiviação, serão estudados.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nas análises experimentais desenvolvidas neste trabalho, foram utilizados para os testes, aparelhos de telefones celulares descartados, das 10 marcas mais comercializada no país, de diferentes tamanhos e modelos. Estes celulares foram obtidos em lojas de consertos de aparelhos eletroeletrônicos na cidade de Santa Maria, os quais não tinham um destino certo e não seriam mais (re) aproveitados pela loja, pois não tinham conserto.

Após o desmantelamento manual dos mesmos para a separação da tela de LCD, foram utilizadas as telas de LCD de cinco tamanhos diferentes encontrados entre as amostras de telefones celulares. Foi estimada uma quantidade de telas suficiente para todos os testes que foram realizados, desde a separação dos polímeros da tela até a lixiviação dos óxidos que formam a mistura ITO.

3.1. Desmantelamento manual do celular e separação da tela de LCD

Os aparelhos de telefone celulares foram desmantelados manualmente, com o uso de um jogo de chaves de diversos tamanhos, nas seguintes partes principais: carcaça polimérica, placa de circuito impressa, teclado, bateria e tela de LCD, conforme apresentado na figura 6.

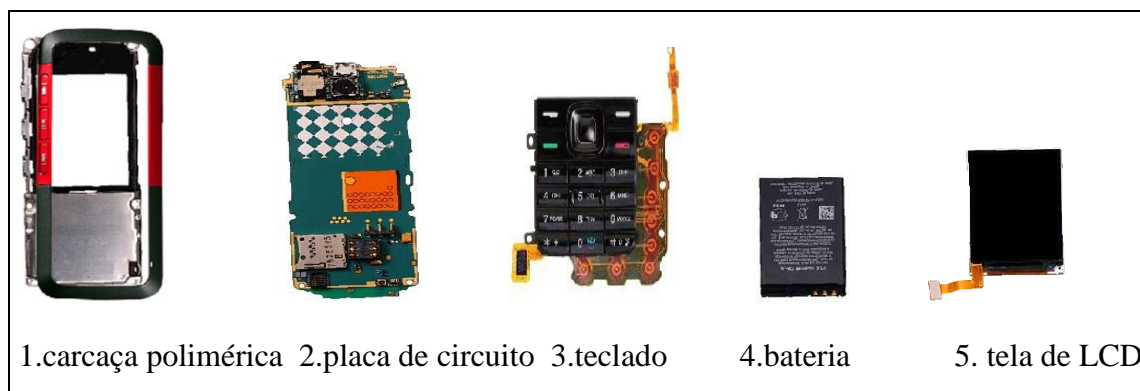


Figura 6- Principais partes de um telefone celular.

A carcaça polimérica e o teclado foram enviados ao setor de reciclagem para serem recuperados de forma ambientalmente correta. A placa de circuito impressa está sendo estudada por alunos do curso de Engenharia Química da UFSM, bem como a bateria, para posterior recuperação dos diferentes materiais que compõem estas partes.

O objeto de estudo a que se refere este trabalho é somente a tela de LCD (parte 5 da figura 6). Após este desmantelamento, foram utilizados cinco tamanhos diferentes de telas LCD, disponíveis em maior quantidade entre as amostras desmanteladas, conforme mostra a figura 7.



Figura 7- Diferentes tamanhos de telas usadas nos testes

O tamanho menor de tela mede 3,0 x 4,0 cm e o tamanho maior mede 5,5 X 7,5 cm. Inicialmente é retirada a carcaça polimérica que protege a estrutura da tela com o auxílio de um material pontiagudo. Alguns polímeros que fazem parte da estrutura da tela, que não estão aderidos com adesivos às telas, soltam-se no momento da retirada da estrutura plástica, e outros materiais que a tela apresenta em sua estrutura, como conectores, adesivos e polímeros aderidos ao painel de ITO, são retirados com o auxílio de um material pontiagudo. Todas estas partes estão caracterizadas na figura 8.

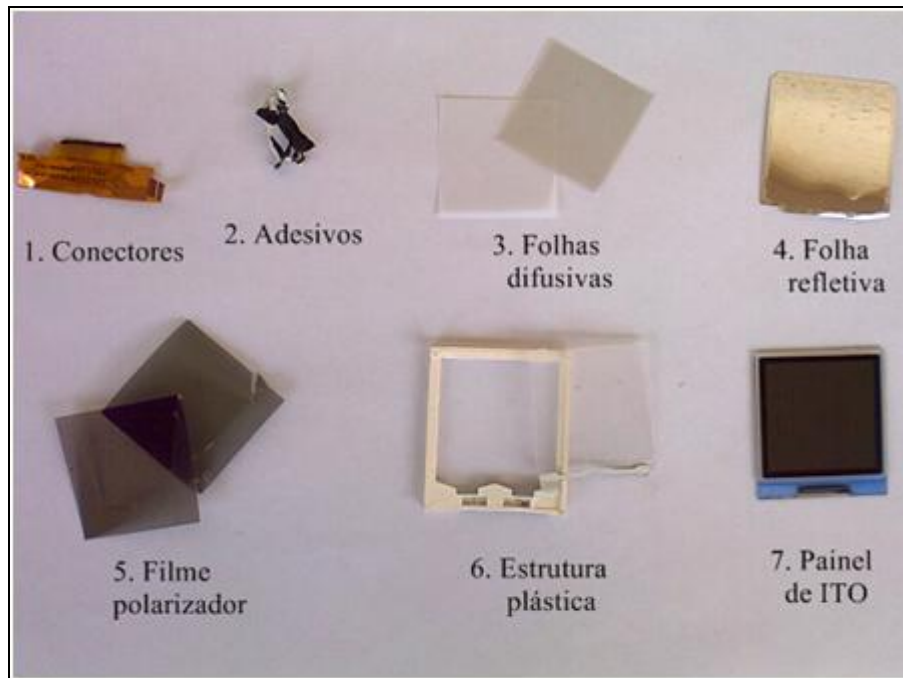


Figura 8: Principais partes da tela de LCD de um telefone celular

As telas de LCD possuem camadas de polímeros que revestem o vidro, algumas são retiradas facilmente sem auxílio de qualquer aparato, mas outras ficam fortemente aderidas à superfície do vidro. Estes polímeros aderidos são retirados com o uso de um solvente adequado.

3.2. Escolha do solvente ideal

Após o desmantelamento, a tela de LCD foi submetida a testes com diferentes tipos de solventes para verificar qual o mais eficiente para a remoção dos polímeros que revestem o vidro. Os testes foram realizados em um béquer de 500 ml, coberto com papel alumínio para evitar a evaporação do solvente. A tabela 9 apresenta os solventes utilizados, todos com agitação magnética, por 20 horas e a temperatura ambiente. Todos os solventes utilizados são de pureza analítica.

Tabela 9- Tipos de solventes utilizados na remoção dos polímeros das telas LCD

Solvente utilizado no banho	Massa média de painel ITO(g)	Volume de solvente (ml)	Outros
Acetona	5	250	
Tolueno	5	250	
Hexano	5	250	
Querosene	5	250	
Álcool etílico	5	250	
Etil metil cetona	5	250	
Clorofórmio	5	250	
Meio básico (solução aquosa de NaOH)	5	250	pH=12
Meio ácido (solução aquosa de H ₃ CCOOH)	5	250	pH=2

Após a definição do solvente, vários testes foram realizados para verificar qual a melhor relação soluto/solvente, temperatura e tempo ideal para a separação dos polímeros que ficam aderidos à superfície das telas.

Foram utilizadas 5 unidades de telas em cada teste. Como as telas de LCD não possuem um padrão e foram utilizados vários tipos de celulares diferentes, não foi possível utilizar a mesma massa para todos os testes, mas as devidas proporções entre as telas e o volume de solvente foram mantidas. Após a escolha do solvente ideal, da proporção soluto/solvente e do tempo necessário para a separação dos polímeros das telas, as mesmas foram submetidas a testes de cominuição.

3.3. Testes de cominuição

Foram realizados diferentes testes para a verificação de qual moinho é mais eficiente na obtenção do menor tamanho possível de partículas, para a posterior separação dos óxidos e do vidro.

Estes testes foram realizados em três tipos de moinhos:

- de bolas (de porcelana),

- de facas,
- de sapatas.

A cominuição foi realizada nas telas de LCD com e sem polímeros, para comparação do efeito da retirada dos polímeros no tamanho final das partículas.

3.3.1. Cominuição em moinho de bolas

3.3.1.1. Sem polímeros

As telas de LCD, livres dos polímeros devido ao tratamento prévio com solvente, foram submetidas a cominuição em um moinho de bolas da marca Marconi, a uma frequência de 60 Hz (rpm) por 2 horas e com o preenchimento de 40% do volume do recipiente com bolas, pois, segundo Gomide (1980), a proporção ideal é 30 a 50% do volume total do moinho preenchido com bolas. A quantidade inicial de telas foi de 59,1315 g (20 telas), e a quantidade final obtida foi de 59,0512 g de massa de telas cominuída. A figura 9 mostra o moinho de bolas utilizado na cominuição das telas.



Figura 9 - Moinho de bolas utilizado na cominuição das telas de LCD

3.3.1.2. Com polímeros

Foram utilizadas 20 telas de LCD, com uma massa total de 77,5702 g, que permaneceram no moinho de bolas por 2 horas. Após este período, foram obtidos 77,3902 g de material, o qual não sofreu cominuição devido aos polímeros aderidos nas telas.

3.3.2. Cominuição em moinho de facas

3.3.2.1. Sem polímeros

O moinho utilizado é da marca Rone, modelo 150, com uma tela de 2 mm de abertura, conforme mostra a figura 10. Foram pesadas 66,3085 g de telas de LCD (20 unidades) que permaneceram no moinho por 10 minutos, sendo que 28,2140 g do material ficaram retidas no aparelho e 36,8506 g passaram pela peneira de tamanho médio (2 mm) do moinho.



Figura 10 - Moinho de facas utilizado na cominuição das telas de LCD

3.3.2.2. Com polímeros

Foram pesadas 20 telas de LCD, com uma massa de 78,0976 g, que permaneceram sob cominuição no moinho de facas por 10 minutos, após este período o material passante foi de 44,1385 g e o material retido foi de 30,7015 g.

3.3.3. Cominuição em moinho de sapatas

3.3.3.1. Sem polímeros

Foi utilizado um moinho de sapatas da marca Marconi, modelo MA 880, de 1500 watts de potência, com uma tela de abertura de 1mm, apresentado na figura 11.

Foram utilizadas 63,2100g de telas de LCD (20 unidades) que permaneceram no moinho por 15 minutos, sendo que 55,5666 g de telas passaram pela peneira do moinho e 7,7017 g do material ficaram retidos no moinho.

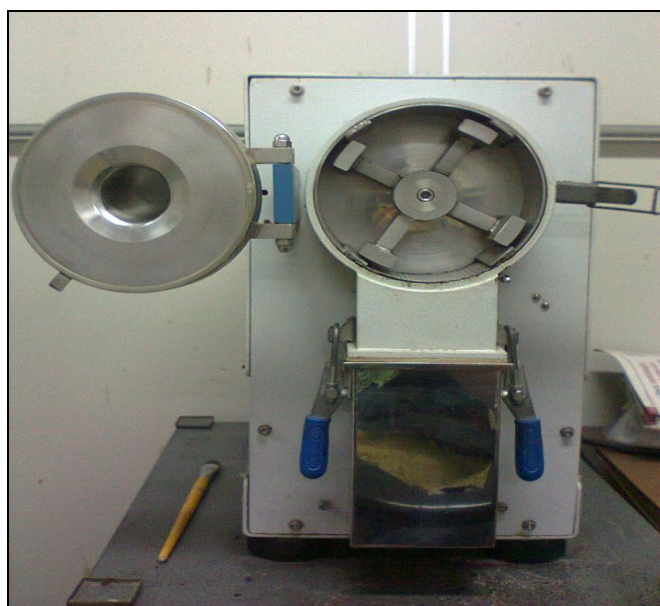


Figura 11- Moinho de sapatas utilizado na cominuição de telas LCD

3.3.3.2. Com polímeros

Foram pesadas 73,8330 g de telas de LCD (20 unidades), as quais permaneceram no moinho por 15 minutos, findos os quais, a quantidade de material retido foi de 12,4048 g e o material passante foi de 60,7222 g.

Após a cominuição, foi realizada a análise granulométrica do material.

3.4. Análise granulométrica

O material passante, cominuído nos moinhos de facas, de sapatas e de bolas, passou por peneiras vibratórias (Tyler), de diferentes tamanhos (8, 16, 20, 24, 35 e 48 *mesh*) por 30 min.

Após a separação das partículas por peneiras, foi realizada a análise granulométrica de cada cominuição, para verificar qual a maior fração de partículas com o menor tamanho. Estas peneiras vibratórias são acopladas em um agitador magnético, conforme mostra a figura 12.



Figura 12- conjunto de peneiras vibratórias e agitador magnético

Após a análise granulométrica foi observado que o moinho de bolas forneceu os melhores resultados, pois neste a quantidade de material cominuído obtida foi maior, e com o menor diâmetro, além de resultar em menor perda de material. Após os testes de cominuição, uma nova massa de telas sem a presença de polímeros foi cominuída no moinho de bolas por um tempo maior (4 horas), e separadas por peneiras de diâmetro menor (35, 65, 100, 200 e 325 *mesh*), por 30 minutos. Todas as amostras de pó de ITO foram levadas para análise em um aparelho de Fluorescência de raios X modelo S8 Tiger, da marca Bruker, com tubo de rhódio e potência de 4 Kw de energia. As amostras foram prensadas em um prensa a 150 KN antes de serem analisadas no aparelho, sob a forma de pastilhas.

3.5. Lixiviação

Após a obtenção das partículas com diâmetro médio igual ou menor a 212 μm , das peneiras de 65, 100, 200 e 325 *mesh* e do coletor, da nova cominuição no moinho de bolas, estas foram submetidas uma lixiviação ácida com diferentes concentrações de ácido sulfúrico e água régia a diferentes temperaturas e proporção soluto/solvente, para a escolha da melhor condição experimental para a separação dos óxidos metálicos e do vidro que compõe a tela de LCD.

A tabela 10 apresenta os parâmetros avaliados, nos testes de lixiviação com ácido sulfúrico (H_2SO_4). Foram utilizados 2 tamanhos de partículas nos testes. O diâmetro menor que 212 μm corresponde a mistura de todas as frações obtidas na análise granulométrica. O diâmetro de 177,5 μm corresponde a mistura das partículas das peneiras 65 e 100 tyler, obtidas em maior quantidade, na análise granulométrica.

Tabela 10 – Parâmetros avaliados nos testes de lixiviação do pó de ITO com ácido sulfúrico.

Proporção soluto/solvente	Concentração ácida (M)	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Tamanho das partículas (μm)
1:100	1, 0,5 e 0,1	Ambiente	24	177,5
1:1000	1, 0,5 e 0,1	Ambiente	24	177,5
1:10	1	90	2	≤ 212
1:100	1	90	2	≤ 212
1:1000	1	90	2	≤ 212
1:10	1	90	2	177,5
1:100	1	90	2	177,5
1:1000	1	90	2	177,5

Inicialmente, foi avaliada qual a concentração ácida mais eficiente entre concentrações 1, 0,1 e 0,5 M de ácido sulfúrico, nas proporções 1:100 e 1:1000 de soluto/solvente, a temperatura ambiente por 24 horas, sob agitação. Após a escolha da concentração ácida mais eficiente, foi estudada a melhor proporção soluto/solvente, em condições mais brandas de tempo e temperatura, para os dois diâmetros de pó de ITO, de 177,5 μm e $\leq 212\mu\text{m}$, para avaliar a influência do tamanho das partículas cominuídas no processo de lixiviação.

A tabela 11 apresenta os parâmetros analisados nos testes de lixiviação do pó de ITO com água régia (HCl+ HNO₃ 3:1)

Tabela 11 – Parâmetros avaliados nos testes de lixiviação do pó de ITO com água régia

Proporção soluto/solvente	Temperatura (°C)	Tempo	Tamanho das partículas (μm)
1:10	60	40 min	177,5
1:10	60	40 min	≤ 212
1:10	90	3 hs	≤ 212 com quarteamento
1:20	90	3 hs	≤ 212 com quarteamento
1:40	90	3 hs	≤ 212 com quarteamento
1:60	90	3 hs	≤ 212 com quarteamento

Inicialmente foi avaliada a influência do tamanho das partículas na lixiviação com água régia, em dois diâmetros diferentes, 177,5 μm e $\leq 212\mu\text{m}$, a 60°C e por 40 minutos,

sob agitação. Após a escolha do tamanho mais favorável à lixiviação, a temperatura e o tempo tiveram um acréscimo, para otimizar o processo de lixiviação. As proporções soluto/solvente sofreram uma variação, para a escolha de um procedimento que lixiviasse todo o índio das telas de LCD.

3.5.1. Lixiviação com ácido sulfúrico (H_2SO_4) a temperatura ambiente

Foram utilizadas 3 concentrações diferentes do ácido sulfúrico: 1M, 0,5M e 0,1M, e 3 relações soluto/solvente: 1:10, 1:100 e 1:1000, à temperatura ambiente, por 24 horas e sob agitação magnética, em um balão de 250 ml de 3 bocas. Neste teste foram utilizadas as partículas de tamanho 175 μm , que ficaram retidas na peneira de malha 100 e 65, em maior quantidade. Após este período as soluções foram filtradas e armazenadas para análise. O ácido utilizado em todas as diluições é da marca Vetec, de pureza analítica. A água utilizada é tratada em um aparelho de osmose reversa que garante a pureza da água em 99,99%.

3.5.2. Lixiviação com H_2SO_4 e aquecimento

Foram utilizadas 3 concentrações diferentes de ácido: 1M, 0,5M e 0,1M, e 3 relações diferentes de proporção soluto/solvente: 1:10, 1:100, 1:1000, com aquecimento a 90°C e sob agitação magnética, por 2 horas, em um balão de 250 ml de 3 bocas, onde em uma das bocas foi colocado o termômetro e em outra um condensador acoplado a um sistema de resfriamento usando um banho termostático a uma temperatura de 5°C. Após este período as soluções foram filtradas e armazenadas para posterior análise. As partículas usadas na lixiviação foram as de tamanho inferior a 175 μm , correspondente a mistura das partículas obtidas nas peneiras 65 e 100 tyler, na análise granulométrica, em maior quantidade. Também foram realizados os testes com as partículas menores que 212 μm , que correspondem a mistura de todos os tamanhos de partículas obtidas na análise granulométrica, para verificar a influência do tamanho das partículas na lixiviação.

3.5.3. Lixiviação com água régia

A proporção utilizada entre os ácidos foi de 3:1 (HCl/HNO₃), e a relação soluto/solvente foi de 1:10. O material sólido permaneceu na solução ácida a temperatura de 60°C e sob agitação magnética por 40 minutos, em um balão de 250 ml, de 3 bocas, onde em uma das bocas foi colocado um termômetro e em outra boca o condensador ligado a um sistema de resfriamento a uma temperatura de 5°C. Todos os ácidos são de pureza analítica.

Este procedimento foi realizado com as partículas de tamanho inferior a 177,5 µm obtidas da mistura das partículas das peneiras 100 e 65 *mesh* e também com uma mistura de partículas de cinco diferentes granulometrias, obtidos na análise granulométrica da cominuição em moinho de bolas, para verificar a influência do tamanho das partículas na lixiviação. Foram misturadas quantidades iguais de partículas de tamanhos 212, 150, 75 e 45 µm e do coletor, obtidas na análise granulométrica do material cominuído no moinho de bolas das peneiras de abertura 65, 100, 200, 325 *mesh* e do coletor. Foram pesadas 10 g de material que permaneceram na solução ácida HCl/HNO₃ 3:1, a uma proporção 1:10 e a uma temperatura de 60°C sob agitação, em um balão de 3 bocas de 250 ml de volume por 40 minutos. Após este período, a solução da extração foi filtrada e armazenada para análise da quantidade de material extraído.

Também foi realizada a lixiviação com a proporção 1:20, 1:40 e 1:60 da mistura de diferentes tamanhos de partículas, por um tempo de lixiviação em HCl/HNO₃ de 3 horas e a 90°C, sob agitação.

O material lixiviado, sólido, retido no papel filtro, foi levado ao aparelho de difração de raios X modelo Rigaku Miniflex 300, 30 kV, 10 mA, Cu-K_a ($\lambda = 0,154056$ nm), bem como as amostras de pó de ITO antes da lixiviação, para análise da sua composição.

Algumas telas de LCD, as camadas de vidro separaram-se no momento da retirada dos polímeros e outras quebravam, pois são camadas de vidro de pequena espessura (0,2 cm). Estes pedaços de telas foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura com espectrometria de energia dispersiva de raios X (MEV - EDS), antes e depois do processo de lixiviação. A superfície interna destas camadas de vidro das telas foi analisada

no MEV/EDS, para confirmação da presença do ITO, bem como a face lateral interna de encontro das duas camadas de vidro.

Todo material retido no papel filtro após a lixiviação e todas as amostras obtidas na análise granulométrica foram analisadas em um aparelho de Fluorescência de raios X modelo S8 tiger, da marca Bruker, com tubo de rhódio e potência de 4 KW de energia, para identificação dos materiais que compõem o pó de ITO. As amostras foram prensadas em um aparelho a 150 KN e foram analisadas sob a forma de pastilhas, que são fixadas em um recipiente que se encaixa no aparelho.

O material filtrado contendo a solução ácida foi analisado por espectrofotometria, em um aparelho de absorção atômica de chama série 240FS AA, da marca Agilent.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Fluxograma do processo

O fluxograma proposto para o processo de separação e caracterização dos materiais valiosos e recuperação dos óxidos e do vidro que compõem a tela de LCD dos telefones celulares é apresentado na figura 13. Cada etapa é descrita posteriormente.

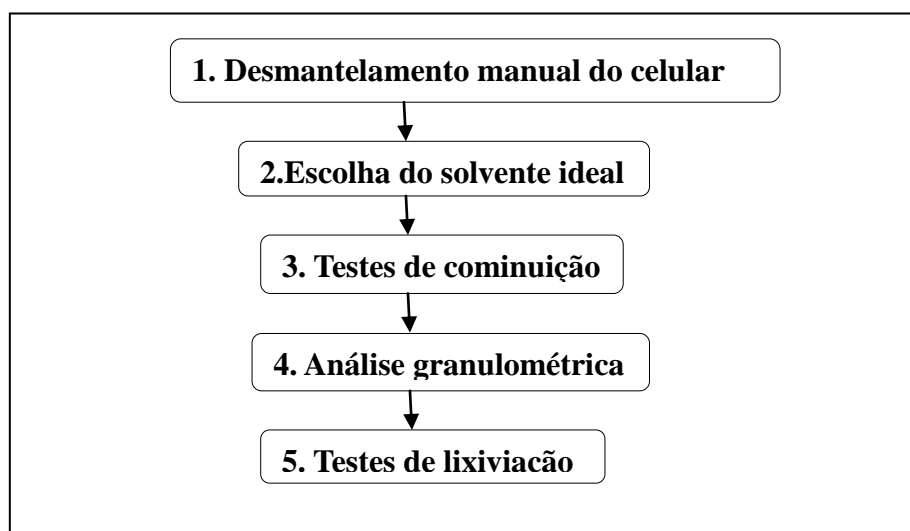


Figura 13 - Fluxograma proposto para a recuperação de materiais valiosos de telas de LCD

4.2. Caracterização da tela LCD

A tabela 12 apresenta os resultados obtidos na caracterização de uma tela de LCD de um aparelho de telefonia móvel (celular), de tamanho 4 cm x 7 cm. Como podemos observar na tabela 12, a maior massa da tela de LCD corresponde ao painel de ITO, onde se encontram os óxidos metálicos que possuem grande valor agregado, além do vidro que pode ser recuperado.

Tabela 12 - Caracterização dos componentes da tela de LCD de um telefone celular

Componentes	Massa(g)	Porcentagem(%)
1-Estrutura metálica	4,42	33,51
2-Tela LCD	4,92	37,30
3-Conectores	0,74	5,61
4-Polímeros	3,11	23,58
4.a- folha refletiva	0,24	1,82
4.b-estrutura externa da tela	0,23	1,74
4.c-folha transparente flexível	0,41	3,10
4.d-folha transparente rígida	1,80	13,65
4.e-folha branca opaca	0,42	3,18
Total	13,19	100

A figura 14 apresenta os componentes das telas LCD de um telefone celular de acordo com a caracterização da tabela 12.

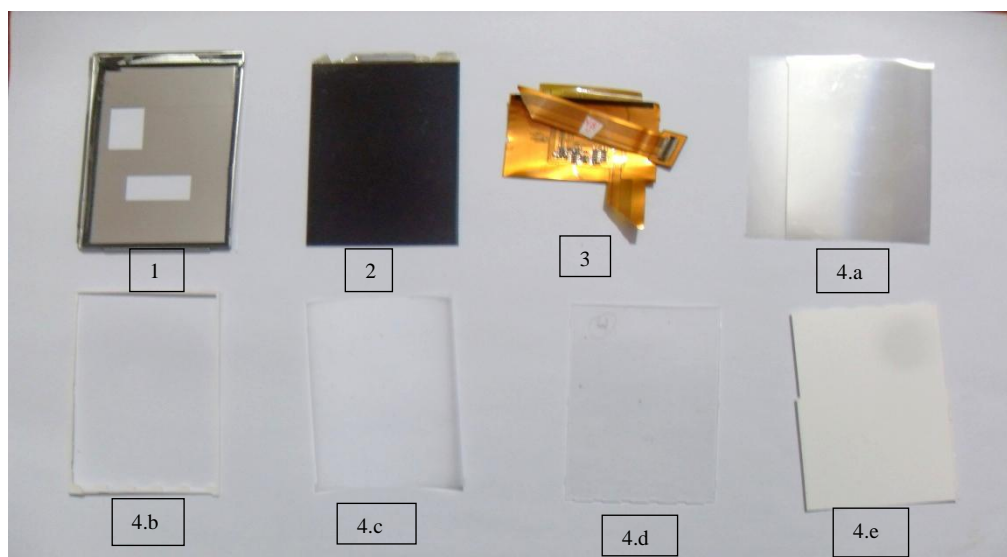


Figura 14- Principais componentes da tela de LCD de um telefone celular

4.2.1. Análise das telas de LCD em microscópio eletrônico de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Foram analisadas, em microscópio de varredura eletrônico (MEV - EDS), telas LCD de telefones celulares que se quebraram ou se separaram as camadas de vidro, no momento da retirada dos polímeros, para determinação da composição da tela, antes e após a lixiviação com água régia.

4.2.1.1. Análise das telas no MEV antes dos processos de lixiviação

Foram analisadas a parte central, do lado interno da tela de LCD, pois algumas telas, no momento do desmantelamento manual se separam sem o auxílio de qualquer material. A figura 15(a) mostra a composição interna da tela de LCD, entre as duas camadas de vidro que formam a estrutura da tela. A presença de índio e estanho ocorre entre as duas placas de vidro. A figura 15(b) corresponde ao aumento de 9000 vezes do material presente nas telas, destacado na figura 15, para análise do mesmo. Este material destacado na figura 15.b corresponde a cola que fica aderida as telas, mesmo após a retirada dos polímeros. Nota-se a presença de silício, magnésio e alumínio neste material, além de índio e estanho.

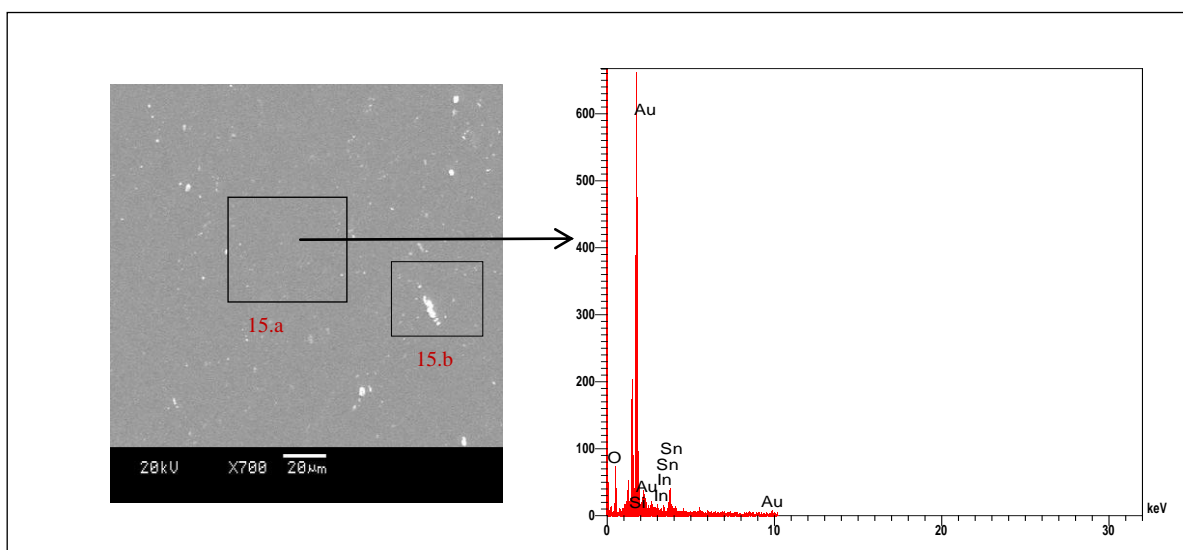


Figura 15.a – Análise da superfície interna de uma tela de LCD de um telefone celular em MEV/EDS.

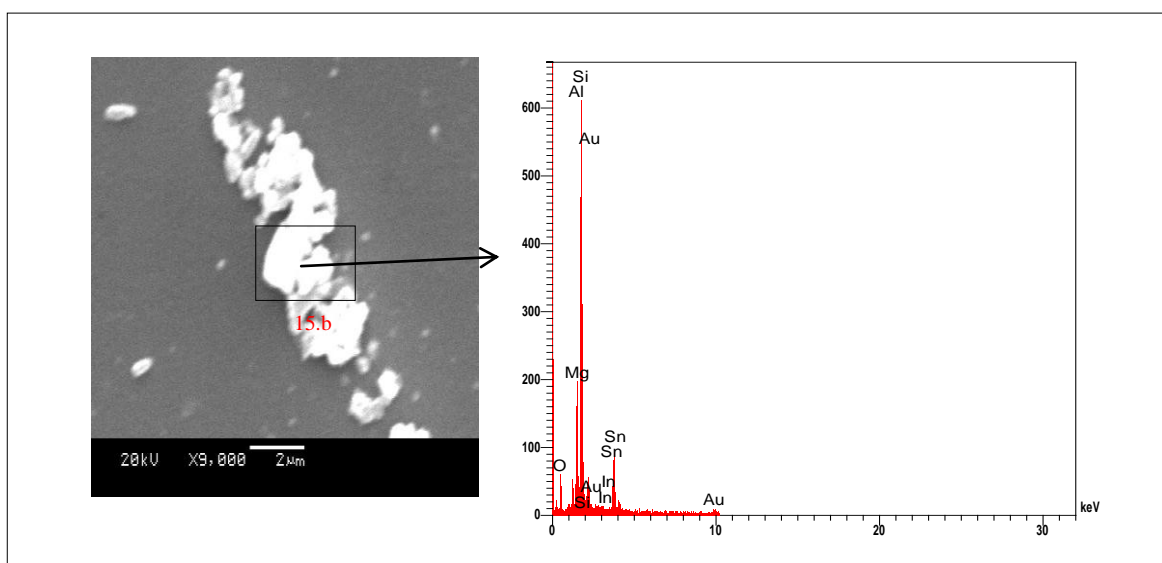


Figura 15.b – Análise de destaque de parte da figura 15.a ampliado, em MEV/EDS.

4.2.1.2. Análise do corte lateral das telas no MEV-EDS após lixiviação em água régia

A figura 16 mostra o corte lateral de uma tela e a presença de estanho, silício e índio na mesma. A presença de ouro é devido ao processo de preparação da amostra (*sputtering*), que é utilizado para análise no aparelho. Provavelmente devido a tela não estar cominuída em partículas pequenas, existe a presença de índio no material, mesmo após a lixiviação com água régia a 90°C, por 2 horas. A parte central da tela encontra-se entre as camadas de vidro da tela de LCD, que corresponde a figura 16.b. Nota-se a presença de silício, cromo e alumínio, entre as camadas de vidro. A figura 16.a corresponde ao vidro da tela de LCD, com um aumento de 500 vezes. A análise do mesmo, após a lixiviação com água régia, mostra a presença de índio e estanho, provavelmente devido a mesma não ter sido cominuída, o que dificulta o processo de extração desses materiais.

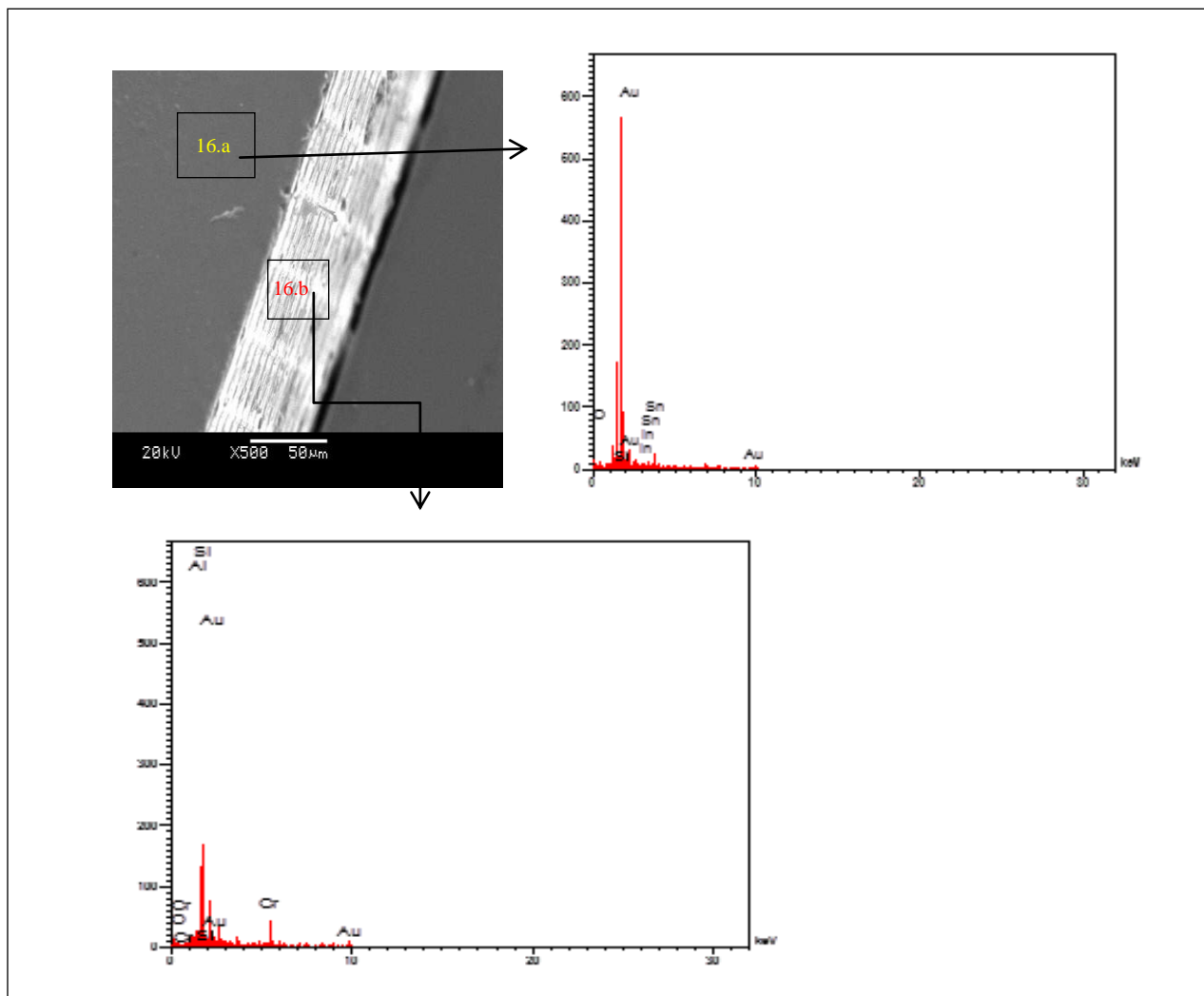


Figura 16 - Análise de corte lateral da tela de LCD após a lixiviação com aumento de 500 vezes. MEV/EDS

4.3. Escolha do melhor solvente para a retirada dos polímeros aderidos ao painel de ITO

O solvente que apresentou o melhor resultado na remoção dos polímeros foi a acetona, a temperatura ambiente e por 20 horas. Neste teste o filme polarizador se desgrudou totalmente do painel de ITO, ficando no final somente o painel contendo vidro e o óxido de estanho e índio, conforme ilustração apresentada na figura 17.



Figura 17- Separação dos polímeros após banho com acetona.

O teste realizado com metil etil cetona também apresentou um resultado satisfatório, porém esse solvente é muito volátil, inviabilizando o seu uso como solvente em processos industriais. Os demais testes realizados com tolueno, hexano, querosene, álcool etílico e água em meio ácido e básico, não se mostraram eficientes. O filme polarizador não foi separado do painel de ITO, este se desgrudou parcialmente ou permaneceu totalmente colado ao painel, não sendo possível a retirada dos polímeros das telas de LCD. No teste com clorofórmio, os polímeros dissolveram-se no mesmo, dificultando a recuperação do solvente para reutilização, o que encarece o processo, além do mesmo ser tóxico o que não favorece seu uso como solvente. A acetona, além de conseguir separar os polímeros, tem a vantagem de apresentar baixa toxicidade, em relação aos outros solventes utilizados, e poder ser reutilizada várias vezes no processo.

4.4. Escolha das melhores condições para a retirada dos polímeros em banho de acetona

Foram realizados testes com proporções entre soluto e solvente 1:5, 1:10 e 1:15, sendo que a relação que apresentou menor perda de solvente foi a 1:10, por 20 horas e a temperatura ambiente. A separação efetiva dos polímeros e da cola adesiva das telas não muda muito entre as diferentes proporções soluto/solvente analisada, mas o volume de solvente evaporado com o aquecimento é grande. Apesar de o aquecimento diminuir o tempo de retirada dos polímeros das telas, a perda de solvente não favorece o processo. O

principal cuidado no momento da separação dos polímeros é deixar a maior superfície de contato possível do solvente com o material sob agitação constante, além do que a temperatura ambiente facilita a retirada dos polímeros, pois um aquecimento do solvente com um posterior resfriamento natural faz com que os polímeros fiquem aderidos novamente no vidro, dificultando a retirada dos mesmos. Em todos os testes foram utilizadas 5 unidades de telas LCD de telefones celulares. Como estas telas não possuem um padrão, a massa de telas muda de um teste para outro, mas a relação soluto/solvente é mantida. A tabela 13 mostra os resultados dos testes com acetona, sendo o resultado mais satisfatório o do experimento 2, que teve a menor perda de solvente.

Tabela 13 - Testes com diferentes proporções entre soluto e solvente, temperatura e tempo de banho em acetona das telas LCD.

Experi Mento	Massa inicial de telas LCD(g)	Proporção Massa (tela LCD):Volume de solvente	Tempe ratura(°C)	Tempo de agitação (h)	Volume de solvente evaporado	Massa de polímeros separada (g)	Massa final de telas LCD(g)
1	20,52	1:05	Ambiente	20	12,6	5,01	15,47
2	29,42	1:10	Ambiente	20	0,2	5,10	24,20
3	19,52	1:15	Ambiente	20	10	3,22	16,28
4	26,43	1:05	50	4	32	3,88	22,23
5	27,13	1:10	50	4	21,3	4,98	22,10
6	25,7	1:15	50	4	17	2,56	23,09
10	19,71	1:05	60	4	8,5	3,58	16,12
11	28,15	1:10	60	4	31,5	4,48	23,35
12	27,48	1:15	60	4	22,22	5,56	21,67

4.5. Escolha do melhor moinho para a cominuição

Foram utilizadas 20 telas de LCD que permaneceram por 15 minutos no moinho de sapatas, 10 minutos no moinho de facas e 120 minutos no moinho de bolas. O tempo é diferente para cada moinho, pois todos envolvem processos diferentes de cominuição.

Ainda foi analisada a moagem das telas com e sem polímeros aderidos, para comparar o efeito da retirada dos mesmos no tamanho final das partículas cominuídas. O tempo de cominuição envolvido, a quantidade de telas que foram cominuídas e as perdas envolvidas em cada processo encontram-se na tabela 14.

Tabela 14 – Tempo, massa retida e massa passante, perdas envolvidas em cada processo de cominuição das telas de LCD, com e sem polímeros.

Moinho	Tempo de cominuição (min)	Massa inicial de 20 telas (g)	Massa passante (g)	Massa retida (g)	Massa final total (g)	Perdas do Processo(g)
Moinho de sapatas com polímeros	15	73,80 100%	60,72 82,27%	12,40 16,80%	73,13 99,09%	0,68 0,92%
Moinho de sapatas sem polímeros	15	63,21 100%	56,67 89,65%	7,70 12,18%	62,21 98,41%	1,00 1,58%
Moinho de facas com polímeros	10	78,10 100%	44,14 56,51%	30,70 39,30%	74,84 95,82%	3,26 4,17%
Moinho de facas sem polímeros	10	66,31 100%	36,85 55,57%	28,21 42,54%	65,06 98,11%	1,25 1,88%
Moinho de bolas com polímeros	120	77,57 100%	---	---	77,39 99,76%	0,18 0,23%
Moinho de bolas sem polímeros	120	59,13 100%	---	---	59,05 99,86%	0,08 0,13%

Como se pode observar nos resultados da tabela 14, o moinho de bolas apresentou o melhor resultado na cominuição das telas de LCD, pois teve menor perda de material, comparado com os outros moinhos, além de obter a menor granulometria. O moinho de facas reteve uma grande porcentagem do material, o que não é favorável para a obtenção do pó de ITO. O moinho de sapatas obteve um resultado mais satisfatório para a cominuição, comparando com o moinho de facas, e nas telas que foram cominuídas sem a

presença de polímeros resultou em uma maior fração de massa passante, mas maior perda no processo do que nas amostras de telas com polímeros, o que pode ser observado nos resultados da tabela 14. A presença dos polímeros dificulta os processos de cominuição, devido a estes estarem colados ao vidro, reduzindo a quantidade final de material obtido e a obtenção de partículas de menor diâmetro, o que prejudica o processo posterior de lixiviação e a obtenção dos óxidos metálicos. Os ensaios realizados com as telas contendo o filme polarizador não obtiveram bons resultados, pois o diâmetro médio de partícula obtido foi maior que 0,57 mm para mais do que 65% do material analisado.

Os testes realizados com as telas sem o filme polarizador obtiveram os melhores resultados, o que comprova a necessidade da retirada do mesmo para a cominuição. O melhor resultado foi o teste realizado em moinho de bolas com duração de 2 horas. Neste, mais de 92% do material analisado ficou no coletor, ou seja, com um diâmetro de partícula médio menor do que 0,3625 mm.

Na sequência foi realizada a análise granulométrica de todo o material (passante e retido) que foi levado para as peneiras vibratórias Tyler de diferentes tamanhos (8, 16, 20, 24, 35 e 48 mesh) por 40 minutos, para separação das diferentes granulometrias.

4.5.1. Análise granulométrica da cominuição em moinho de sapatas

4.5.1.1. Sem polímeros

De acordo com a figura 18, o moinho de sapatas obteve uma granulometria homogênea e de tamanho médio inferior a 5 mm, o que indica que o mesmo pode ser usado para a cominuição das telas, pois de acordo com Jinhui Li (2009), a lixiviação de partículas é efetivada com uma granulometria média de 5 mm. A maior quantidade de material retido foi da peneira de malha 16, que equivale a 1,6 mm de diâmetro médio das partículas cominuídas.

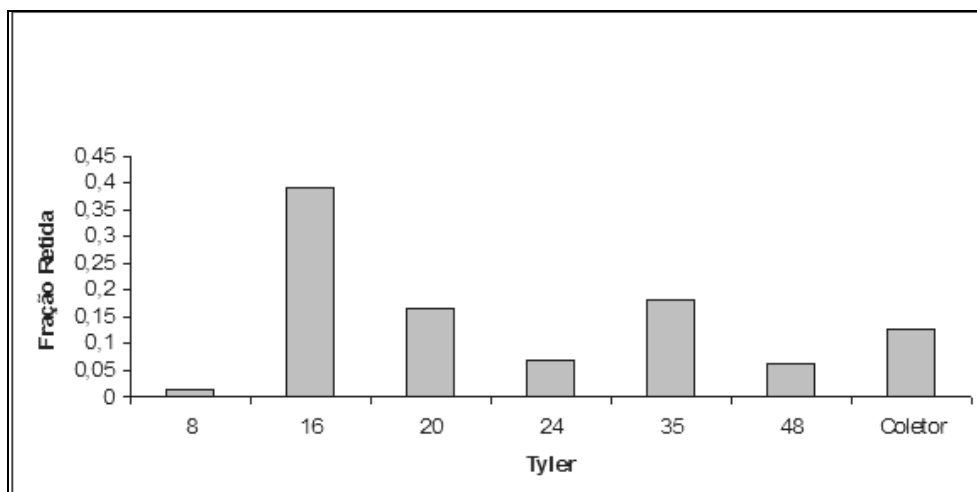


Figura 18 – Fração retida em cada peneira Tyler após cominuição em moinho de sapatas das telas LCD após a retirada dos polímeros

4.5.1.2. Com polímeros

Foram utilizadas também as telas de LCD com polímeros, para analisar se as peneiras vibratórias conseguiram separar os polímeros das telas cominuídas. Esta análise também forneceu um resultado satisfatório para separação de partículas, pois a maior quantidade de material ficou retido nas peneiras de malha 35 e 16, que correspondem a um diâmetro médio de 0,5 e 1,6 mm, respectivamente, além de uma boa quantidade no coletor, que corresponde a um diâmetro médio menor que 0,3 mm, conforme é apresentado na figura 19.

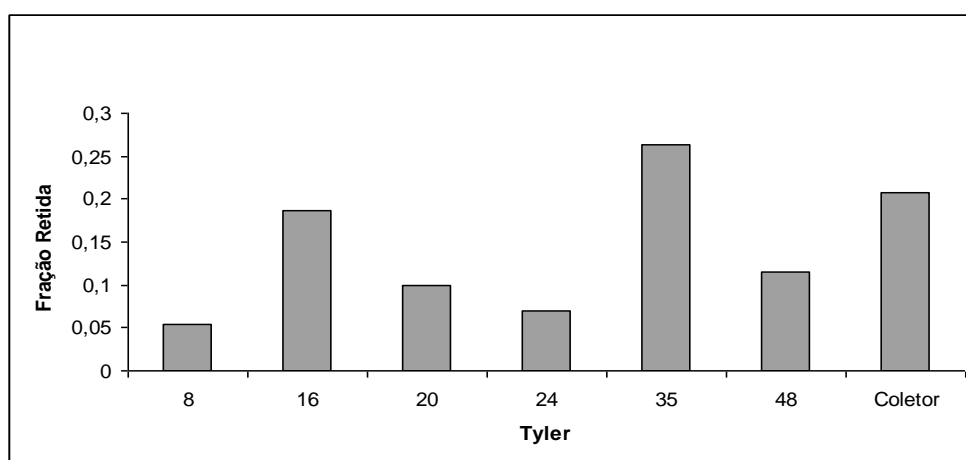


Figura 19 - Fração retida em cada peneira Tyler após cominuição em moinho de sapatas das telas LCD sem a retirada dos polímeros

4.5.2. Análise granulométrica da cominuição em moinho de facas

4.5.2.1. Sem polímeros

Nesta análise do material cominuído, com o uso de peneiras vibratórias, a quantidade de material maior obtida foi na peneira de malha 16 tyler, que corresponde ao diâmetro médio de 1,6 mm das partículas, conforme podemos observar na figura 20. Este resultado é satisfatório para a análise granulométrica do material.

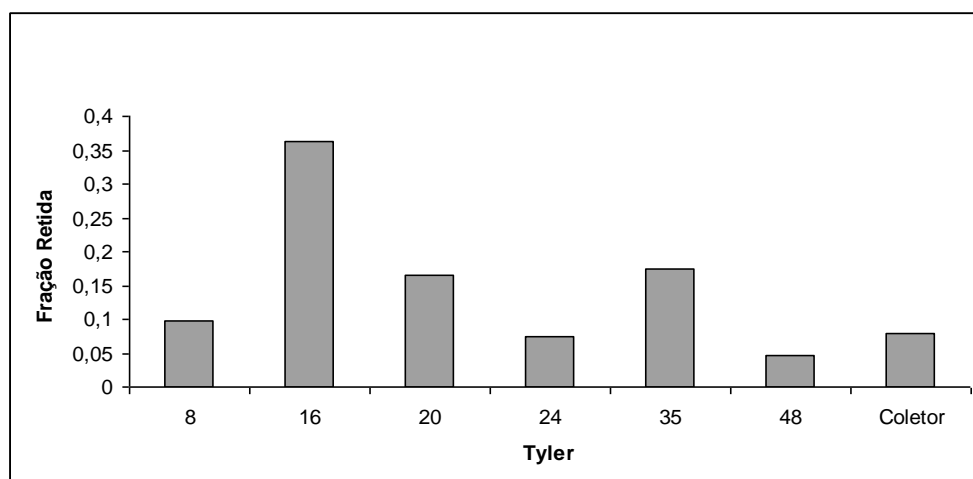


Figura 20 - Fração retida em cada peneira Tyler após cominuição em moinho de facas das telas LCD após a retirada dos polímeros

4.5.2.2. Com polímeros

De acordo com os dados da figura 21, a cominuição em moinho de facas com a presença de polímeros nas telas resultou em um material com uma granulometria de vários tamanhos diferentes, variando o diâmetro médio das partículas obtidas entre 3,2 mm e 0,3 mm, das peneiras de malha 8 Tyler e do coletor, conforme a análise granulométrica realizada nas diferentes peneiras. É um resultado satisfatório, mas o ideal é obter a maior

quantidade de material com uma granulometria pequena e homogênea, para facilitar as próximas etapas de extração dos óxidos.

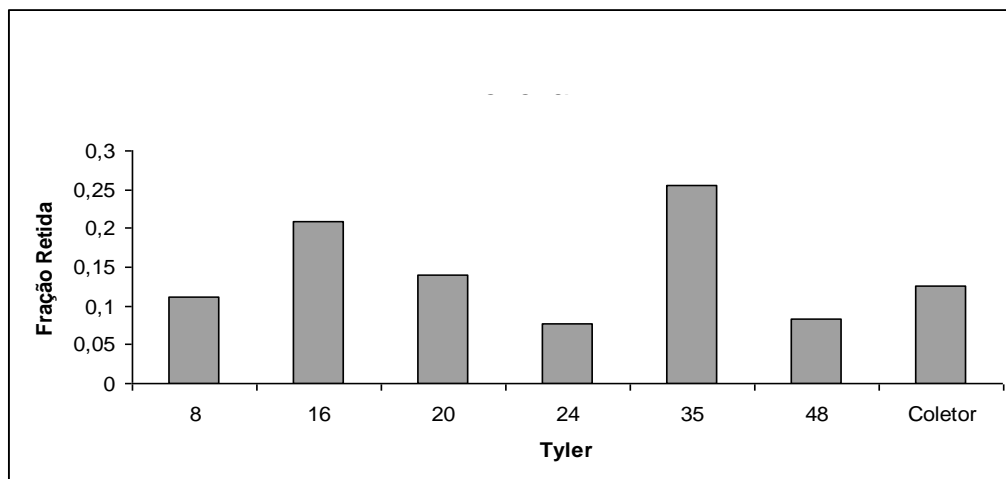


Figura 21 - Análise granulométrica da cominuição em moinho de facas com polímeros

4.5.3. Análise granulométrica da cominuição em moinho de bolas

4.5.3.1. Sem polímeros

De acordo com os dados da figura 22, o moinho de bolas forneceu a maior quantidade de material retido no coletor, que correspondem às partículas de menor tamanho ($360\mu\text{m}$), o que facilita o processo de lixiviação, além de ser o processo que resultou em menor perda de material.

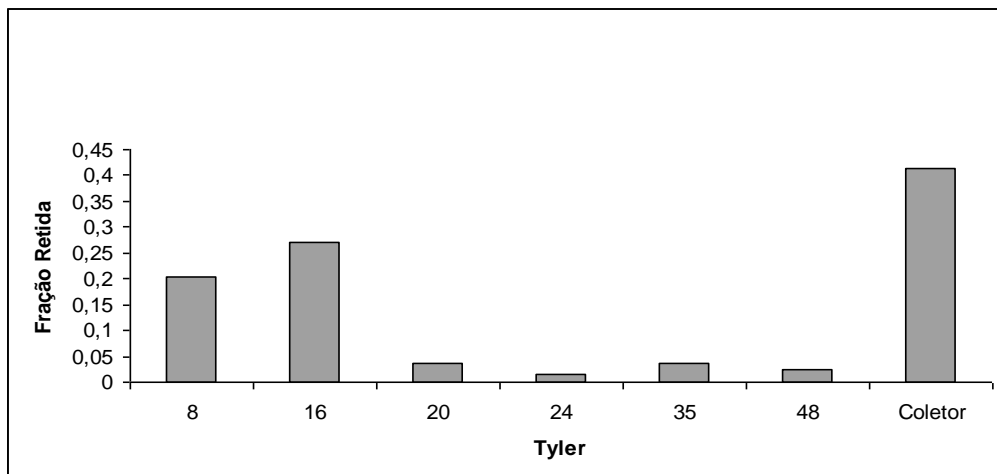


Figura 22 - Análise granulométrica das diferentes frações das telas cominuídas em moinho de bolas sem os polímeros, no primeiro teste com 20 telas, por 2 horas.

4.5.3.2. Com polímeros

De acordo com os dados da figura 23, a cominuição em moinho de bolas com a presença de polímeros nas telas de LCD não foi satisfatória, a fração obtida no coletor foi insignificante, o que indica que os polímeros devem ser retirados antes da cominuição para facilitar a lixiviação dos óxidos presentes nas telas, para a cominuição em moinho de bolas.

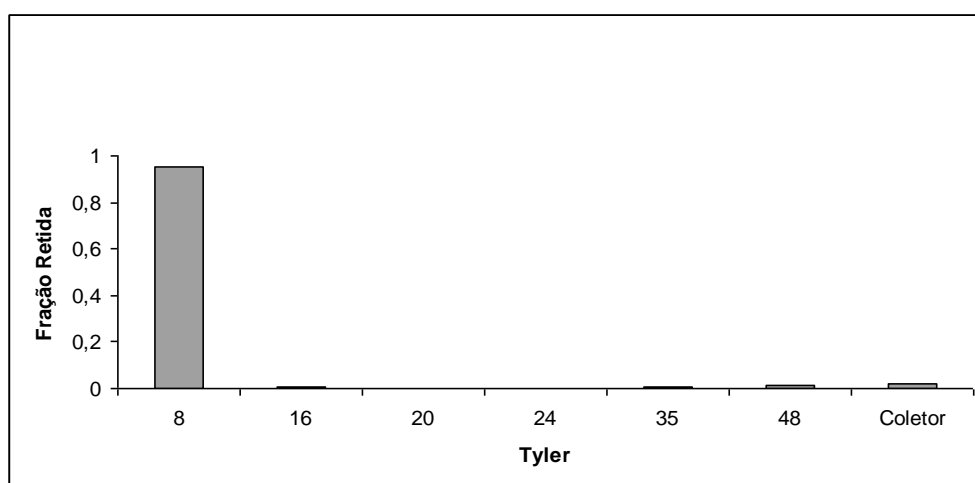


Figura 23 – Análise granulométrica das diferentes frações das telas cominuídas em moinho de bolas com a presença de polímeros.

A figura 24 a seguir mostra as telas de LCD após a cominuição no moinho de bolas com a presença de polímeros.

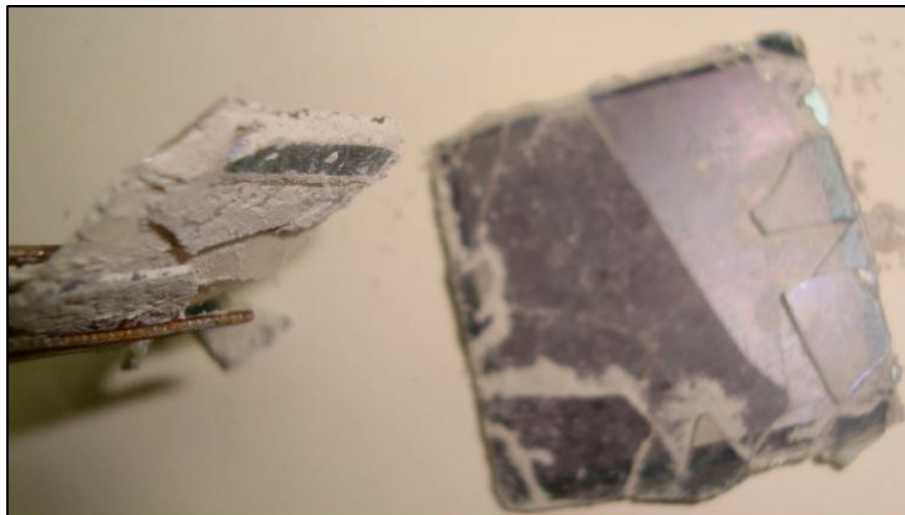


Figura 24- telas de LCD com a presença de polímeros após cominuição em moinho de bolas.

Depois de realizadas todas as análises granulométricas das cominuições, pode-se observar que o melhor resultado obtido foi na cominuição realizada em moinho de bolas com as telas de LCD sem os polímeros, pois foi a que obteve a maior quantidade de material com o menor diâmetro possível, na análise, além de ter menor perda de material. A cominuição realizada em moinho de bolas com as telas de LCD com os polímeros obteve o pior resultado dos experimentos, pois o vidro continuou aderido aos plásticos, dificultando a cominuição e fazendo com que quase todo o material obtivesse uma granulometria com diâmetro maior que o desejado.

4.6. Cominuição e análise granulométrica do material utilizado na lixiviação

Após a escolha do moinho de bolas como mais eficiente, pois foi o moinho que realizou uma cominuição em que as partículas obtidas foram menores que os outros moinhos e a acetona como melhor solvente para a retirada dos polímeros, uma nova massa

de telas foi cominuída para que se tenha uma massa suficiente de telas para os processos de lixiviação.

Foi estimada uma quantidade de telas suficiente para a análise completa do material, desde a separação dos polímeros e cominuição, até a análise da quantidade de óxidos extraída. Uma massa de 300,86 g de telas de LCD permaneceu em um banho em acetona, por 24 horas, a temperatura ambiente, na proporção 1:10, para a retirada dos polímeros aderidos às mesmas. Após a retirada manual dos polímeros, a massa de telas obtida foi de 251,50 g. Este material foi levado ao moinho de bolas, por 4 horas, a 60 rpm. Esta nova massa passou por peneiras vibratórias de menor diâmetro que os testes anteriores, resultando em partículas menores que serão utilizadas nos processos de lixiviação. As peneiras utilizadas foram de Tyler 35, 65, 100, 200 e 325, que fornecem partículas de 425, 212, 150, 75 e 45 μm , respectivamente. Após 20 minutos em que o material permaneceu nas peneiras vibratórias, foram pesadas as diferentes frações de material retido em cada peneira e no coletor. Observa-se que a quantidade de material retido foi maior na peneira de Tyler 100, que corresponde a um diâmetro de 150 μm das partículas de telas cominuídas, conforme a figura 25.

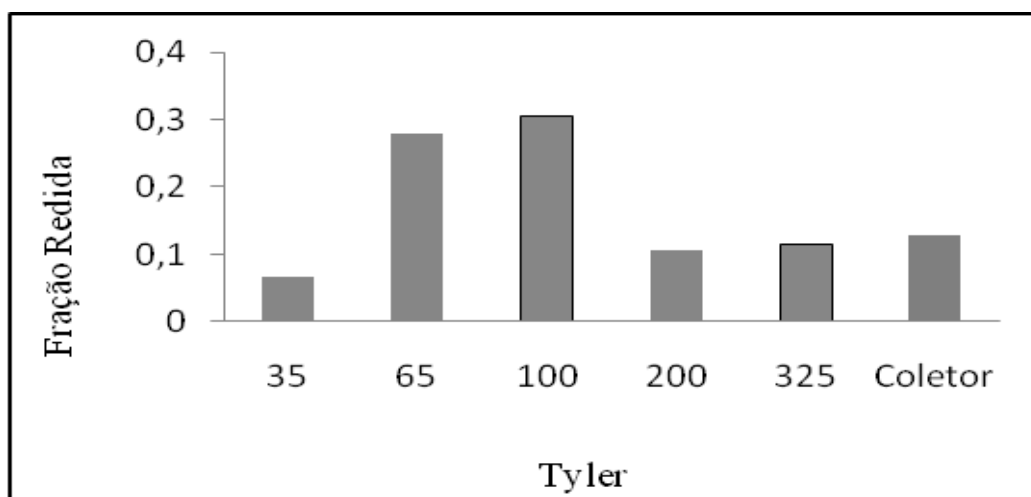


Figura 25 - Classificação granulométrica das telas moídas em moinho de bolas por 4 horas.

Yuhu Li (2011) considerou que as partículas menores que 75 μm possuem uma densidade menor, o que facilita o processo de lixiviação. Enquanto as partículas de 5 mm tem uma densidade aparente de $6,87\text{g}/\text{cm}^3$, partículas com tamanho entre 75 e 150 μm

possuem densidade aparente de $2,95 \text{ g/cm}^3$, e valores menores de densidade facilitam a dissolução das partículas nas soluções de extração.

Foram utilizadas para os ensaios de lixiviação as partículas resultantes da mistura das peneiras de 65 e 100 tyler, o que resulta em um diâmetro médio de $177,5 \mu\text{m}$ de tamanho das partículas obtidas, devido a estas peneiras reterem a maior quantidade de material. Também foram realizados testes com a mistura e quarteamento das partículas obtidas em todas as peneiras, na análise granulométrica.

Nos testes iniciais de cominuição, para a escolha do moinho, as telas permaneceram por 2 horas no processo. Posteriormente, em um tempo maior, as partículas obtidas foram menores. O cuidado no preenchimento do volume do recipiente com bolas também influencia na moagem. Quando o volume do material a ser cominuído é pequeno, o volume a ser preenchido com as bolas de porcelana deve ser o máximo (50%), para a eficácia da cominuição (GOMIDE, 1980).

4.7. Escolha do melhor processo de lixiviação

Após os testes de cominuição e separação granulométrica das telas de LCD, foram efetuados os testes de lixiviação. As diferentes soluções ácidas obtidas nos processos de lixiviação, contendo os óxidos, foram analisadas por espectrofotometria em um aparelho de absorção atômica. O material sólido retido no papel filtro foi analisado em um aparelho de fluorescência de raios X e em um aparelho de difração de raios X, após os processos de lixiviação e anteriormente a este, para comparação dos valores obtidos.

4.7.1. Resultados dos processos de lixiviação das soluções

A quantidade de índio extraída nos processos de lixiviação é expressa em ppm, devido à quantidade do mesmo nas telas ser muito pequena. Os resultados são analisados em diferentes proporções soluto/solvente, temperatura, tempo, concentração ácida e tamanho de partículas de pó de ITO.

Todos os testes foram realizados em triplicata e os valor das tabelas com os

resultado em ppm e em mg/kg de telas LCD, da quantidade de índio lixiviada, corresponde a média dos valores obtidos na análise do aparelho de absorção atômica por chama, com o respectivo desvio-padrão.

4.7.1.1. Escolha da concentração ideal de ácido sulfúrico

Inicialmente foi realizada a lixiviação das telas cominuídas, sem a presença de polímeros, com 3 concentrações de ácido sulfúrico: 0,1 , 0, 5 e 1M, em duas proporções soluto/solvente, de 1:100 e 1:1000, a temperatura ambiente por 24 horas e sob agitação, conforme descrito na tabela 15.

Tabela 15 – Parâmetros avaliados na escolha da melhor concentração de ácido sulfúrico para lixiviação das telas de LCD cominuídas.

Proporção soluto/solvente	Concentração ácida (M)	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Tamanho das partículas (μm)
1:100	1, 0,5 e 0,1	Ambiente	24	177,5
1:1000	1, 0,5 e 0,1	Ambiente	24	177,5

O tamanho das partículas analisadas foi de 177,5 μm , que corresponde a mistura das partículas de pó de ITO obtidas nas peneiras 65 e 100 *Tyler*, em maior quantidade.

A análise da lixiviação da solução com os óxidos, na proporção 1:1000, resultou em diferentes concentrações de índio obtidas. A solução que apresentou a melhor lixiviação para o elemento índio foi a concentração de ácido sulfúrico 0,5 M, que forneceu 1,54 ppm do índio em solução, o que corresponde a quantidade de 618 mg/kg de índio presente em telas LCD de telefones celulares. Este resultado indica que não é necessário que a concentração do ácido sulfúrico seja de 1M, como citado por Sami (2011). A proporção de 1:1000 não foi a mais favorável para a concentração da solução ácida 1M, pois forneceu 1,1 ppm, o que equivale a 450 mg/kg de índio em telas de LCD, a temperatura ambiente por um tempo de 24 horas. Foram utilizadas 0,25 g de amostra de pó de ITO e 250 ml de ácido nos testes, e a solução foi concentrada, no final, para ficar na mesma concentração

que as outras amostras, de 2,5 g/L, para análise no aparelho de absorção atômica. A figura 26 apresenta os resultados da lixiviação em ácido sulfúrico na proporção 1:1000.

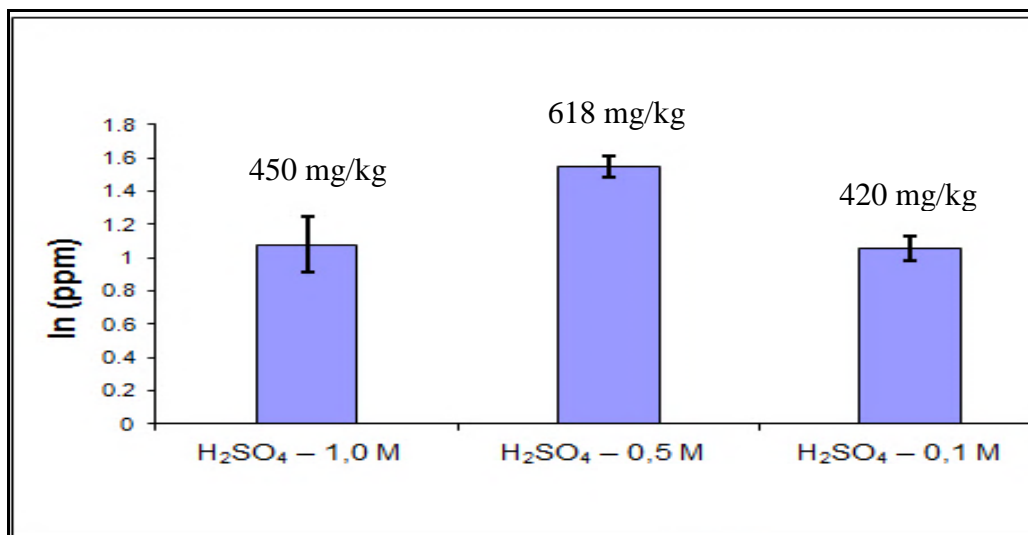


Figura 26 – Quantidade de índio obtida (mg/kg de tela LCD) na lixiviação com ácido sulfúrico em diferentes concentrações, na proporção 1:1000.

Foi realizada também a lixiviação das partículas na proporção 1:100 com o ácido sulfúrico em diferentes concentrações, para analisar o efeito da concentração deste na lixiviação dos óxidos e comparar com a proporção soluto/solvente de 1:1000.

A lixiviação com ácido sulfúrico na proporção 1:100 foi testada nas concentrações 1, 0,5 e 0,1 M, a temperatura ambiente por 24 horas e sob agitação. O tamanho das partículas de pó de ITO é de $177,5\mu m$. A quantidade de índio extraída foi menor na concentração ácida 0,1 M, que resultou em 250 mg/kg de índio em telas LCD. O melhor resultado foi com a concentração ácida 1 M e a temperatura ambiente, por 24 horas. A quantidade de índio extraída foi de 1,38 ppm, nesta condição, o que equivale a quantidade de 554 mg/kg de índio presente em telas LCD de telefones celulares. Em todos os testes foram utilizados 1 grama de telas cominuídas e 100 ml de ácido sulfúrico. A figura 27 apresenta os resultados da lixiviação 1:100.

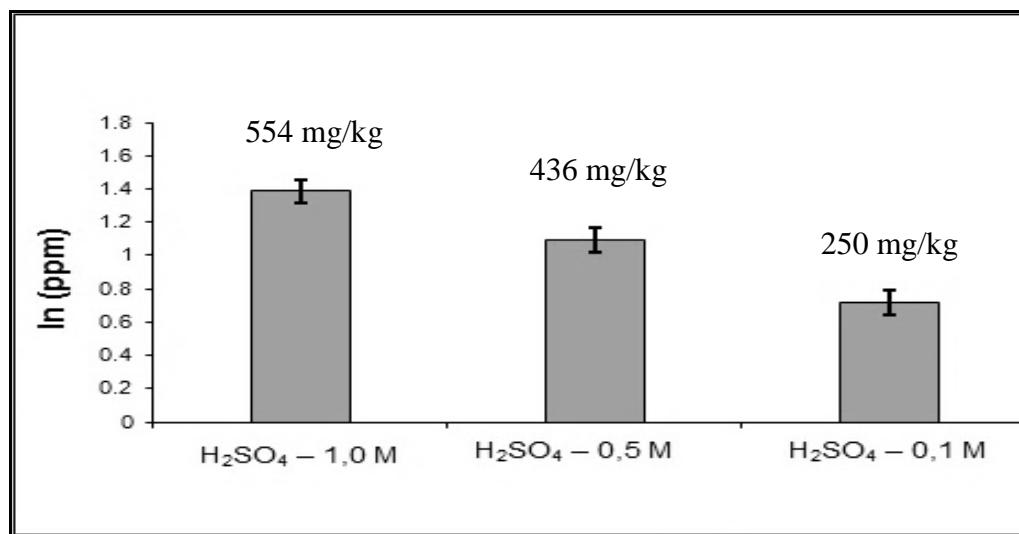


Figura 27 – Quantidade de índio obtida (mg/kg de telas) na lixiviação com ácido sulfúrico em diferentes concentrações, na proporção 1:100.

Apesar da quantidade de índio lixiviada ser maior na proporção 1:1000 (618 mg/kg de tela), com a concentração de ácido sulfúrico 0,5 M, foi escolhida a concentração ácida de 1M para os próximos testes, devido a esta ser a concentração ácida mais favorável citada por outros autores (SAMI, 2011, JINHUI LI, 2009).

A lixiviação com ácido sulfúrico 1:10 não foi realizada nas condições dos testes anteriores. Devido a grande quantidade de pó de ITO que deve ser utilizada na solução de proporção 1:10, dificultando o processo de agitação magnética, os testes com esta proporção serão avaliados com outros parâmetros de temperatura e tempo.

4.7.1.2. Escolha da proporção soluto/solvente ideal para a lixiviação do elemento índio das telas de LCD com ácido sulfúrico.

A partir da definição da concentração ácida dos testes anteriores, novos testes foram realizados para definir a melhor proporção soluto/solvente para a lixiviação do pó de ITO das telas de LCD. Foram realizados testes com as proporções 1:10, 1:100 e 1:1000 de soluto/solvente, a uma temperatura de 90°C e por 2 horas, sob agitação. Os parâmetros envolvidos nos testes estão na tabela 16.

Tabela 16 – Condições avaliadas para definição da melhor proporção soluto/solvente

Proporção soluto/solvente	Concentração ácida (M)	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Tamanho das partículas (µm)
1:10	1	90	2	177,5
1:100	1	90	2	177,5
1:1000	1	90	2	177,5

Considerando as mesmas condições nos testes para a escolha da melhor proporção soluto/solvente, a proporção que apresentou o melhor resultado foi a 1:10, que forneceu a quantidade de 1,57 ppm de índio na solução lixiviada, o que corresponde a 628 mg/kg de índio nas telas de LCD. A figura 28 apresenta estes resultados.

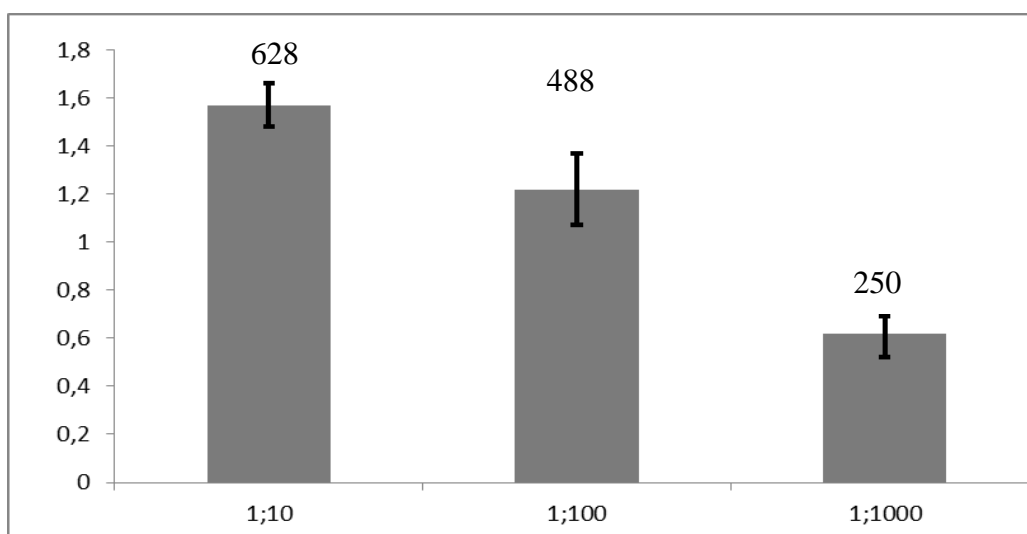


Figura 28 – Quantidade de índio (mg/kg de telas) obtida na lixiviação com ácido sulfúrico a 90°C por 2 horas, em 3 proporções diferentes.

Comparando as três concentrações ácidas e as três proporções soluto/solvente utilizadas, com amostras de pó de ITO com diâmetro de 177,5 µm, a lixiviação do pó de ITO forneceu um resultado melhor na proporção soluto/solvente 1:10, com ácido sulfúrico 1M e aquecimento a 90°C por 2 horas e agitação magnética, que corresponde a 628 mg/kg de índio em telas LCD. Este resultado está de acordo com Yuhu Li (2011), que cita as

mesmas condições de tempo, temperatura e concentração ácida em seu trabalho de lixiviação de pó de ITO, somente o tamanho das partículas utilizadas pelo mesmo é diferente, inferior a 75 μm e a proporção soluto/solvente, de 8:12.

4.7.2. Lixiviação com água régia

Na lixiviação com ácido clorídrico e nítrico, chamada de água régia, inicialmente a influência do tamanho das partículas foi analisada. Utilizando o material obtido após o uso de acetona para remoção dos polímeros, seguido de cominuição em moinho de bolas, foram misturadas quantidade iguais de todas as peneiras, exceto o material da peneira 35 tyler o qual não entrou em nenhuma análise devido à presença de polímeros nesta fração que permaneceram aderidos às telas, e a quantidade de pó de ITO ser muito pequena. Esta mistura de partículas resulta em um diâmetro menor que 212 μm . Outro teste com as mesmas condições de lixiviação foi realizado com partículas de diâmetro 177,5 μm , resultantes da mistura das amostras de pó de ITO das peneiras 65 e 100 *mesh*, pois estas reteram a maior quantidade de material na análise granulométrica realizada com as telas de LCD cominuídas.

A quantidade de telas cominuída utilizada nesta lixiviação foi de 10g em cada teste, e o volume de ácido foi de 100 ml. O tempo de extração foi de 40 minutos a temperatura de 60°C, sob agitação. As soluções foram diluídas a concentração de 2,5 g de telas/L, para análise no aparelho de absorção atômica. A quantidade de índio lixiviada com água régia com as partículas de 177,5 μm de diâmetro resultou em 550 mg de índio por kg de telas de LCD e a lixiviação com água régia com partículas de diâmetro menor ou igual a 212 μm resultou em 420 mg de índio por kg de telas cominuídas de LCD, sem a presença de polímeros. A lixiviação com água régia com partículas de diâmetros diferentes forneceu o melhor resultado no teste em que as partículas utilizadas tinham o diâmetro de 177,5 μm . Este resultado indica que a mistura de todas as partículas obtidas na análise granulométrica não favorece a lixiviação em água régia, conforme pode ser observado na figura 29.

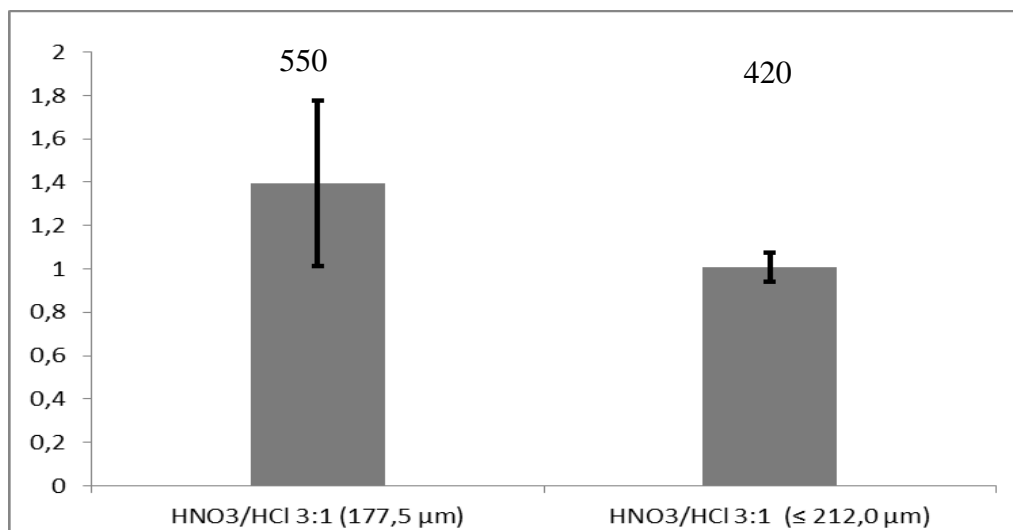


Figura 29 - Quantidade de índio lixiviada com água régia (mg/kg de telas) com diferentes tamanhos de partículas de pó de ITO, a 60°C por 40 minutos.

4.7.2.1. Lixiviação com água régia na proporção 1:10, 1:20, 1:40, 1:60

Foi realizada a lixiviação das partículas de telas de LCD na proporção 1:10, 1:20, 1:40 e 1:60, em água régia, por 3 horas a 90°C, para ser utilizada como referência de extração, pois nestas condições a extração dos óxidos deve ser máxima. As partículas utilizadas neste teste são menores que 212µm, provenientes da mistura de todas as peneiras utilizadas na análise granulométrica, após quarteamento do material. As extrações foram realizadas para verificar em qual proporção não se altera mais a quantidade de material extraído. Os resultados destas lixiviações encontram-se na figura 30.

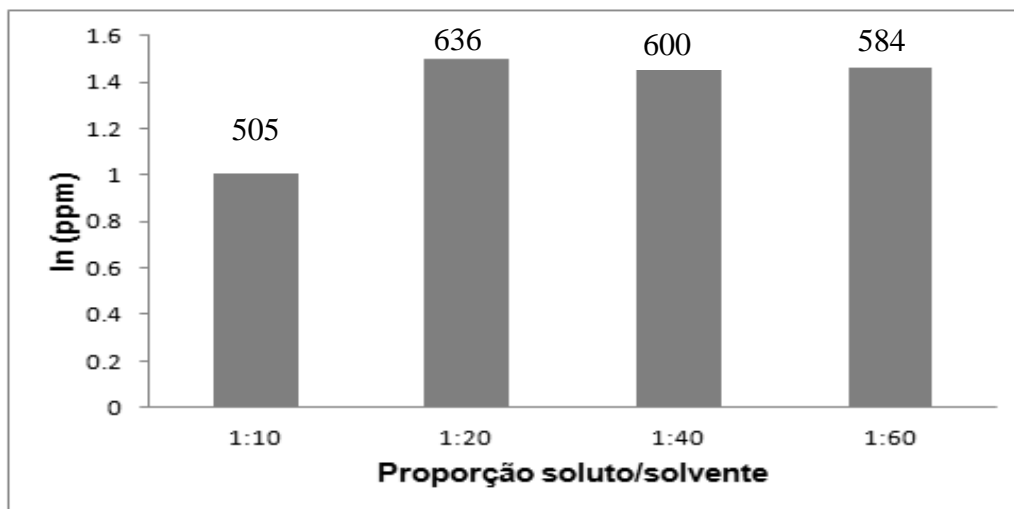


Figura 30 – Quantidade de índio extraída das telas de LCD (mg/kg de telas) com água régia em diferentes proporções soluto/solvente

Como se pode observar no gráfico 30, a partir da proporção 1:20, a quantidade de material extraída não se altera mais, o que indica que não é necessário utilizar uma proporção maior para a lixiviação máxima dos óxidos metálicos. Esta proporção de 1:20 resultou em 1,59 ppm de índio extraído das telas de LCD, que corresponde a quantidade de 636 mg/kg de índio em telas de LCD. Este resultado vai ser utilizado como padrão de extração para avaliarmos a quantidade de índio extraída das telas de LCD, devido a grande variação de quantidade de um autor para outro, quando as telas LCD são provenientes de telefones celulares. Wang (2008) considera que a quantidade de índio em telas LCD descartadas apresentam 102 mg/kg de telas, enquanto que Kunihiko (2009) considera que a quantidade de índio, em telas LCD de telefones celulares, é de 1400 mg/kg de índio em telas LCD, após a retirada dos polímeros aderidos.

4.7.3. Teste com partículas obtidas após quarteamento

Foram realizados testes com uma nova massa de telas LCD de telefones celulares, para avaliar a influência do quarteamento nas amostras de pó de ITO, pois nos testes anteriores as amostras eram misturadas em quantidade iguais, obtidas das peneiras 65 e 100 tyler, as quais forneceram uma maior quantidade na análise granulométrica. Ou foram utilizadas partículas resultantes da mistura de todas as frações obtidas na análise

granulométrica, sem o quarteamento. As partículas de pó de ITO utilizadas nas lixiviações com ácido sulfúrico nos testes anteriores, das peneiras de 65 e 100 *mesh*, foram misturadas ao pó de ITO das outras peneiras utilizadas na análise granulométrica, de abertura 200, 325 e do coletor. Obteve-se então uma mistura de partículas de diâmetro inferior a 212 μm . Essa mistura sofreu um quarteamento e novos testes de lixiviação foram realizados com esta amostra de pó de ITO para avaliar a influência do quarteamento no processo de lixiviação das partículas. Os testes de lixiviação com ácido sulfúrico nas concentrações 1M foram realizados nas 3 proporções soluto/solvente já estudadas: 1:10, 1:100 e 1:1000, a 90°C por 2 horas, com agitação. Esta concentração ácida foi escolhida devido a ser mencionada como a mais favorável para lixiviação do índio, por outros autores (SAMI, 2011). As soluções obtidas foram concentradas a 20g/L para posterior análise do elemento estanho, devido ao mesmo encontrar-se associado ao índio, no pó de ITO. A concentração dessas soluções foi mais elevada que nos testes anteriores, onde a concentração das soluções era de 2,5 g/L de pó de ITO para que se obtenha um resultado mais representativo, pois as quantidades de estanho e de índio nas telas de LCD é muito pequena, em ppm, nas amostras.

A figura 31 mostra os resultados destas lixiviações, após análise das soluções em aparelho de absorção atômica.

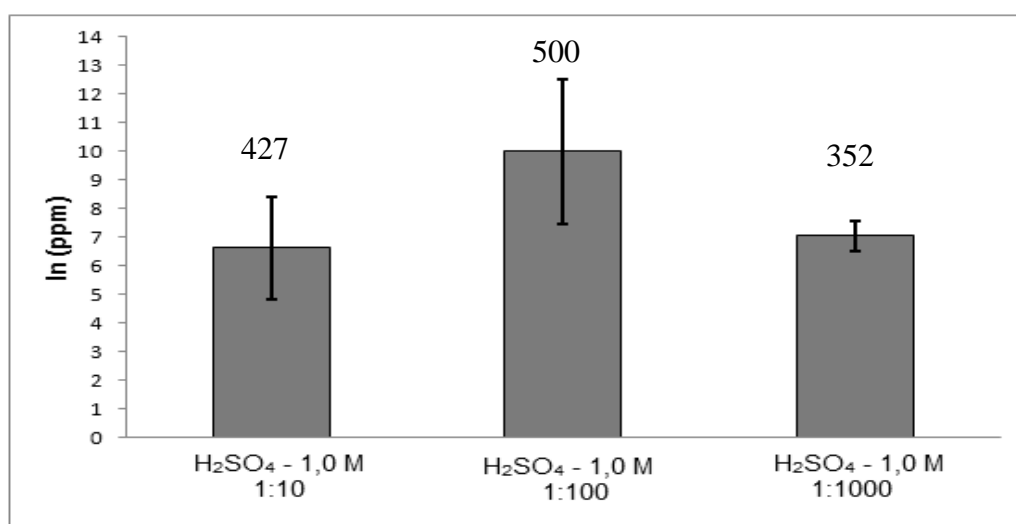


Figura 31 – Resultados obtidos da lixiviação do pó de ITO com ácido sulfúrico 1M em amostras submetidas a um quarteamento (mg/kg de telas LCD).

A quantidade maior de índio obtida foi de 10 ppm, da proporção 1:100, o que corresponde a quantidade de 500 mg/kg de índio nas telas LCD. Comparando o resultado deste teste, com o resultado do teste anterior, em que as amostras tinham um tamanho de 177,5 µm, nota-se que a diferença na quantidade de material obtido é pequena, pois no teste anterior a quantidade obtida foi de 488 mg/kg de índio nas telas de LCD, nas mesmas condições de temperatura, tempo e proporção soluto/solvente.

A proporção 1:1000, que no teste anterior havia obtido 0,625 ppm que equivalem a 250 mg/kg de índio nas telas, com a amostra do quarteamento, nas mesmas condições de lixiviação, foi de 7,07 ppm, o que corresponde a 352 mg/kg de índio nas telas de LCD.

A proporção 1:10, que no teste anterior havia obtido 628 mg/kg de índio em telas de LCD, forneceu a quantidade de 6,88 ppm, o que corresponde a quantidade de 427 mg/kg de índio nas telas, nas mesmas condições de lixiviação, com as amostras que sofreram quarteamento.

Verifica-se que o processo de quarteamento das partículas forneceu um resultado melhor nas proporções 1:100 e 1:1000, pois a quantidade de índio obtida foi maior nestes testes com as amostras quarteadas. Entretanto, na proporção 1:10, a quantidade de índio obtida foi menor em comparação com outros testes em que as amostras não sofreram quarteamento. Alguns fatores podem ter influenciado nestes resultados, como a agitação utilizada. Nos testes iniciais, a agitação foi magnética, a 500 rpm e nos testes com as amostras quarteadas, foi utilizado um aparelho de banho-maria com agitação. Provavelmente devido ao sistema de rotação em presença de água do aparelho de banho maria não ser eficiente como a agitação magnética, a mistura das partículas de pó de ITO ao ácido, na solução de lixiviação, pode não ter sido eficiente, influenciando assim a dispersão das partículas de pó de ITO quando as mesmas estavam presentes em maior quantidade, ou seja, na proporção 1:10 onde foram utilizadas 10 g de amostra de pó de ITO em 100 ml de ácido.

4.7.4. Teste com nova massa de telas LCD em água régia na proporção 1:20

Uma massa de telas de 128,45 g foi utilizada para este teste, no qual estas telas foram submetidas a todos os processos de separação citados anteriormente, desde a

separação dos polímeros com acetona até a lixiviação ácida, levando em conta as melhores condições obtidas nos testes anteriores. Estas telas permaneceram em um banho de acetona, na proporção 1:10, por 24 horas e a temperatura ambiente. Após este período, foram retirados os polímeros aderidos às telas, sendo a massa das telas, sem a presença de polímeros, de 110,40 g. Esta massa de telas de LCD sofreu cominuição em um moinho de bolas, por 5 horas. O tempo de cominuição foi maior que o teste anterior, para se obter uma granulometria menor e mais homogêna. Pois segundo Yuhu Li (2011), partículas de pó de ITO com diâmetro entre 75 e 150 μm possuem uma densidade menor, o que facilita o processo de dissolução das partículas.

A massa obtida após a cominuição resultou em 90 g. Foi realizada então a análise granulométrica deste material, sendo que 2,05 g ficaram retidas na peneira de tyler 100, 3,33 g ficaram retidas na peneira de tyler 200 e o restante do material correspondente a massa de 83,71 g ficaram retidas na peneira 325 tyler e no coletor, o que corresponde a maior porcentagem do pó de ITO com o diâmetro menor que 75 μm (92%).

Foi então realizado o teste com água régia, na proporção 1:20, a 90°C por 3 horas com as partículas de diâmetro menor que 75 μm , da peneira 325 tyler e do coletor, que resultou na quantidade de 7,77 ppm, na concentração de 20 g/L da amostra analisada no aparelho de absorção atômica, o que corresponde a quantidade de 388 mg/kg de índio em telas LCD de telefones celulares. O teste anterior da lixiviação 1:20,(3 horas, 90°C ,) com as amostras de pó de ITO com diâmetro menor que 212 μm , forneceram a quantidade de 1,59 ppm na solução de concentração 2,5 g/L, o que corresponde a quantidade de 636 mg/kg de telas LCD. O resultado da lixiviação com as partículas de diâmetro menor que 75 μm não forneceu o melhor resultado, mesmo considerando a perda de material na cominuição.

A tabela 17 a seguir apresenta os todos os resultados obtidos, da quantidade de índio lixiviada resultante, em mg/kg de tela de LCD, nos diferentes testes realizados com ácido sulfúrico. O símbolo (*) corresponde as amostras que sofreram quarteamento.

Tabela 17 – Quantidade de índio lixiviada, em mg por kg de telas de LCD de telefones celulares, nas soluções lixiviadas com ácido sulfúrico.

Solução	Concentração ácida (H ₂ SO ₄)	Proporção soluto/solvente	Temperatura(°C)	Tempo	Tamanho das partículas (µm)	Quantidade de índio na solução (mg/kg)
1	1M	1:10	90	2 hs	177,5	628
2	1M	1:100	90	2 hs	177,5	488
3	1M	1:1000	90	2 hs	177,5	250
4	1M	1:1000	Ambiente	24 hs	177,5	450
5	1M	1:100	Ambiente	24 hs	177,5	554
6	0,1M	1:100	Ambiente	24 hs	177,5	250
7	0,1M	1:1000	Ambiente	24 hs	177,5	420
8	0,5M	1:100	Ambiente	24 hs	177,5	436
9	0,5M	1:1000	Ambiente	24 hs	177,5	618
10	1M	1:10	90	3 hs	≤ 212*	427
11	1M	1:100	90	3 hs	≤ 212*	500
12	1M	1:1000	90	3 hs	≤ 212*	352

Como pode ser observado na tabela 17, a melhor condição para a lixiviação do índio com ácido sulfúrico com aquecimento a 90°C corresponde a proporção 1:10, por 2 horas. A temperatura ambiente, a melhor condição para lixiviação do índio é na concentração ácida 0,5M, na proporção 1:1000 e por 24 horas. A condição com aquecimento possibilita que a lixiviação ocorra em um tempo muito menor que a temperatura ambiente, o que favorece sua aplicação, além da quantidade de solvente utilizada ser menor na proporção 1:10.

A tabela 18 apresenta os resultados obtidos na lixiviação do pó de ITO com água regia, de todos os testes realizados.

Tabela 18 – Quantidade de índio obtida, em mg/kg de telas de LCD, em solução de água regia, em diferentes condições.

Solução	Concentração ácida	Proporção soluto/solvente	Temperatura(°C)	Tempo	Tamanho das partículas(μm)	Quantidade de índio na solução(mg/kg)
13	HCl/HNO ₃	1:10	60	40 min	177,5	550
14	HCl/HNO ₃	1:10	60	40 min	≤ 212	420
15	HCl/HNO ₃	1:10	90	3 hs	$\leq 212^*$	505
16	HCl/HNO₃	1:20	90	3 hs	$\leq 212^*$	636
17	HCl/HNO ₃	1:20	90	3 hs	≤ 75	388
18	HCl/HNO ₃	1:40	90	3 hs	$\leq 212^*$	600
19	HCl/HNO ₃	1:60	90	3 hs	$\leq 212^*$	584

A tabela 18 nos informa que a lixiviação com água regia forneceu o melhor resultado na proporção 1:20, a 90°C e por 3 horas, que vai ser utilizada com referência de extração máxima, devido a capacidade de lixiviação dos metais na água régia ser considerada mais efetiva, para calcular o rendimento do melhor processo de lixiviação com ácido sulfúrico. As mesmas condições foram utilizadas com partículas de tamanho inferior a 75 μm , que não forneceram um resultado esperado, pois de acordo com Yuhu Li (2011), um tamanho menor de partícula facilita o processo de lixiviação. Este resultado indica que as partículas de pó de ITO das telas LCD não necessitam de uma cominuição em partículas menores que 212 μm para uma extração efetiva.

4.8. Resultados obtidos da análise em aparelho de difração de raios X do material retido no papel filtro

Amostras de pó de ITO retidas no papel filtro após as lixiviações e o pó de ITO antes do processo de lixiviação foram analisadas em um aparelho de difração de raios X (DRX), que indicou que o material que compõem o pó de ITO é amorfo, devido a banda característica deste material, sílica amorfa, que faz parte da composição do vidro, conforme apresenta a figura 32. Este tipo de análise não detectou a presença de índio e

estanho nas amostras, devido à presença dos mesmos ser pequena (ppm).

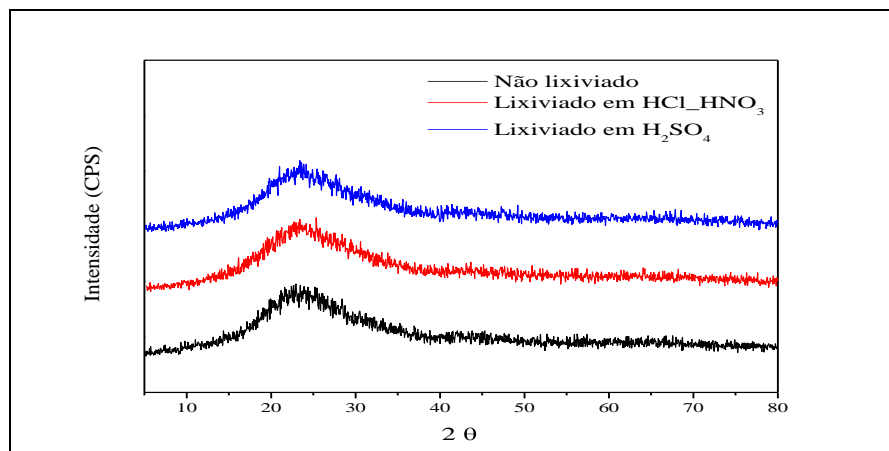


Figura 32 - Difratograma de raios X de pó de ITO

4.9. Resultados obtidos da análise em aparelho de fluorescência de raios X

As amostras de pó de ITO obtidas na análise granulométrica e as amostras de pó de ITO retidas no papel filtro após a lixiviação foram levadas para análise no aparelho de fluorescência de raios X. As mesmas foram prensadas e misturadas com ácido bórico para uma melhor compactação do material e posterior análise. As amostras que foram lixiviadas com água régia e com ácido sulfúrico apresentaram os mesmos resultados na composição dos óxidos de índio e de estanho. Não foi detectado o elemento índio nas amostras que foram lixiviadas, mas o óxido de estanho permaneceu nas amostras analisadas, após a lixiviação ácida. A quantidade de óxido de índio variou entre 0,04% e 0,07%, sendo a menor quantidade detectada nas amostras das peneiras 100, 200 e 325 *tyler* e o maior valor detectado no coletor, que contém as partículas de menor diâmetro (45 μ m). Os resultados encontram-se na tabela 19. A coluna (a) corresponde à análise das amostras após lixiviação com ácido sulfúrico e com água régia no aparelho de fluorescência de raios X. A coluna (b) corresponde ao diâmetro médio das amostras do pó de telas LCD obtidas no coletor e nas peneiras 100, 200 e 325 *tyler*, após a análise granulométrica.

Tabela 19 – Resultados da análise de fluorescência de raios X do pó de telas LCD; (a) amostras após lixiviação. (b) pó retido no coletor e nas peneiras 100, 200 e 325 tyler antes da lixiviação.

(a)		(b)	
Fórmula	Concentração	Fórmula	Concentração
SiO ₂	70,40 %	SiO ₂	67,16 %
O	48,18 %	O	47,80 %
Al ₂ O ₃	13,38 %	Al ₂ O ₃	16,26 %
CaO	7,00 %	CaO	7,46 %
Na ₂ O	3,61 %	SrO	3,17 %
SrO	1,65 %	Na ₂ O	2,41 %
MgO	1,61 %	MgO	2,18 %
SnO₂	0,07 %	SnO₂	0,09 %
In₂O₃	0 ppm	In₂O₃	0,05 %
Outros	2,28%	Outros	1,38%

Estes resultados confirmam a lixiviação do óxido de índio no pó de ITO, pois na coluna (a) da tabela 19 a quantidade de índio na amostra é de 0 ppm, onde as amostras foram lixiviadas com ácido sulfúrico 1M ou com água régia, fornecendo os mesmos valores. O óxido de estanho permanece nas amostras, mesmo após a lixiviação ácida, o que indica que deve ser utilizado outro processo para a lixiviação do estanho.

4.10. Resultados da análise de estanho nas soluções de lixiviação

O pó de ITO é composto de 90% de óxido de índio e 10% de óxido de estanho, segundo Hammarberg (2008). Nas amostras em que foram analisadas a presença de índio, cuja concentração da solução de lixiviação foi de 2,5 g/L, só foi possível detectar a presença de estanho em algumas delas, devido a presença do mesmo nas amostras ser muito pequena, abaixo do nível de detecção do aparelho. Ocorre uma dificuldade de analisar o estanho no aparelho de absorção por chama devido à chama de acetileno utilizada na análise deste elemento atingir uma temperatura muito elevada, e a amostra sofre um depósito no queimador, dificultando a análise. Os valores sofreram uma variação,

na repetição das análises das amostras, provavelmente devido ao material que fica impregnado na placa no momento da queima da amostra. Foram analisadas soluções na concentração de 20g/L de pó de ITO, devido a quantidade de estanho ser menor nas telas de LCD. O tempo de lixiviação destas soluções foi de 2 horas a 90°C, com ácido sulfúrico 1M e sob agitação, nas proporções 1:10, 1:100 e 1:1000 de soluto/solvente. O gráfico 33 apresenta os resultados da análise da presença de estanho nas telas LCD de telefones celulares.

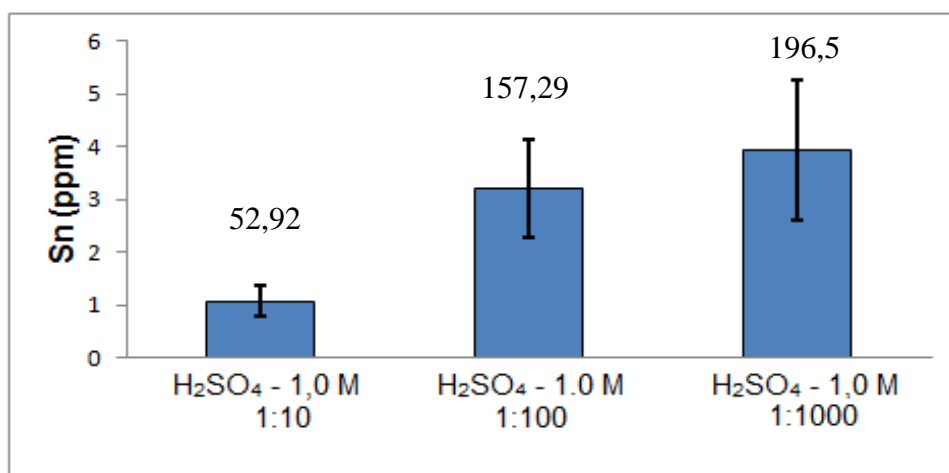


Figura 33 - Quantidade de estanho lixiviada (mg/kg de telas) em diferentes soluções ácidas e em diferentes proporções soluto/solvente.

A quantidade de estanho lixiviada em maior quantidade foi na lixiviação com ácido sulfúrico 1M na proporção 1:1000, fornecendo o resultado de 3,93 ppm, o que corresponde a quantidade de 196,5 mg/kg de telas LCD. Segundo Levin *et al.* (1967), a extração de estanho apresenta uma velocidade de extração mais lenta que a de índio, o que poderia justificar a pequena quantidade obtida do mesmo, nas amostras analisadas. O estanho permaneceu na solução de lixiviação, pois apresenta uma cinética diferente de extração nas soluções. Segundo Sami (2011) a lixiviação de estanho é mais efetiva em ácido clorídrico 1M. Não existe uma necessidade de recuperar o elemento estanho do pó de ITO, o mesmo pode permanecer no vidro para posterior reutilização do mesmo, pois confere qualidade ao vidro das telas de LCD, que é de material amorfo. Os materiais mais importantes para recuperar das telas são o elemento índio, que está sendo exaurido, o vidro que é de alta qualidade óptica, pois a maior porcentagem do mesmo é de dióxido de silício, e os

polímeros que podem ser reutilizados, ao serem removidos das telas com o uso do solvente adequado.

5. CONCLUSÕES

Diversas combinações dos parâmetros analisados nos testes de concentração ácida, proporção soluto/solvente, tempo, temperatura e o tamanho das partículas de pó de ITO foram avaliados neste trabalho. Foi verificado que estes fatores combinados proporcionam uma lixiviação mais efetiva dos óxidos que fazem parte da composição da tela LCD de telefones celulares.

A retirada dos polímeros antes do processo de cominuição facilita a obtenção de partículas de diâmetro menor, o que ficou comprovado com testes nos diferentes moinhos.

O moinho de bolas é o mais indicado para a cominuição das telas de LCD de telefones celulares, sem a presença de polímeros, pois resulta na obtenção de partículas de menor diâmetro e em menor perda de material.

Nos testes em que foram analisadas a influência da proporção soluto/solvente e concentração ácida, temos que o pó de ITO fornece uma quantidade maior de índio na proporção 1:10, com ácido sulfúrico 1 M e com partículas de diâmetro 177,5 μm , as quais correspondem às partículas obtidas em maior quantidade, na análise granulométrica.

A lixiviação com água régia forneceu o melhor resultado na proporção 1:20, com amostras de pó de ITO que sofreram quarteamento.

Conclui-se então que a quantidade de óxido de índio nas telas cominuídas é distribuída de maneira heterogênea, pois a quantidade de índio obtida foi maior na lixiviação com água régia em que o tamanho das partículas foi menor que 212 μm , obtidas a partir da mistura do pó de ITO de todas as peneiras utilizadas na análise granulométrica e que sofreram quarteamento. Enquanto que na lixiviação com ácido sulfúrico a melhor condição de extração foi com a mistura de partículas retidas somente em duas peneiras (212 e 150 μm), que corresponde a um diâmetro médio de 177,7 μm .

A temperatura de 90°C e o tempo de 2 horas são as melhores condições para as lixiviações com água régia ou com ácido sulfúrico, sob agitação constante.

Considerando a lixiviação de índio com água régia 1:20, onde a quantidade de índio lixiviada foi de 636 mg/kg de tela LCD de telefones celulares, como referência de extração máxima, e comparando este resultado com o mais eficiente da lixiviação ácida 1:10, que

forneceu a quantidade de 628 mg/kg de índio em telas LCD, o rendimento da lixiviação de índio foi de 98,74% em telas LCD de telefones celulares, combinando as melhores condições analisadas nos testes.

5.1. Sugestões para trabalhos futuros

- Desenvolver processos de cominuição para as telas de LCD que resultem em partículas uniformes e homogêneas, para facilitar o processo de lixiviação.
- Testar procedimentos para a retirada dos polímeros aderidos às telas em grande escala.
- Propor uma metodologia para recuperar o vidro das telas.
- Precipitar o elemento índio da solução de lixiviação.
- Otimizar os parâmetros utilizados para a lixiviação dos óxidos metálicos das telas de LCD de telefones celulares.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica. ABINEE. Disponível em: <<http://www.abinee.org.br/>>. Acesso em 30 nov.2012.

Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. ABRELPE. Disponível em:<<http://www.abrelpe.org.br/>>. Acesso em 12 ago.2012.

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

Agência Nacional de Telecomunicações. ANATEL: Disponível em: <<http://www.anatel.gov.br/>>. Acesso em 12 out. 2012.

ARAÚJO, M. G. et al. **A model for estimation of potential generation of waste electrical and electronic equipment in Brazil**. Waste Management, v. 32, p. 335-342, 2012.

BANDINI, MARCOS. Seminário internacional de Resíduos Eletroeletrônicos. Minas Gerais, 2009. Disponível em: <<http://www.logisticareversa.net.br/.../2009/.../seminario-internacional-de-residuos-eletroeletronicos>>. Acesso em 20 mar. 2012.

BERTUOL, D. A. **Recuperação de níquel, cobalto e terras raras de baterias de níquel metal hidreto – NiMH**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre-RS, 178 p. (tese de doutorado), 2008.

BRASIL, República Federativa. PNRS. Lei 12305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9605 de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Diário Oficial da União, nº 147. Brasília. 3 de agosto de 2010.

BRYDSON J. A. **Plastic materials**. 6ª Ed, Oxford, Butterworth Heinemann. P 594-615, 1995.

CANDELISE C., et al. **Materials availability for thin film (TF) PV technologies development: A real concern?** Renewable and Sustainable Energy Reviews. Pages 10, 2011.

Compromisso empresarial para a reciclagem. CEMPRE. Disponível em: <<http://www.cempre.org.br/>>. Acesso em out. 2011.

CONVENÇÃO DA BASILÉIA. Disponível em: <<http://basel.int/>> Acesso em out. 2011.

CUI J.; ERIC FORSSBERG. **Mechanical Recycling of waste electric and electronic equipment: a review**. Journal of Hazardous Materials, B99, p. 243-263, 2003.

DODBIDA G., HIROKI NAGAI, LI PANG WANG, KATSUNORI OKAYA, TOYOHISA FUJITA **Leaching of indium from obsolete liquid crystal displays: Comparing grinding with electrical disintegration in context of LCA**. Waste Management, 2012.

DODSON J.R., et al. **Elemental sustainability: Towards the total recovery of scarce metals**. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. Engineering and Processing 51, p. 69–78, 2012.

EPA (United States Environmental Protection Agency). **The life cycle of a mobile phone, solid waste and emergency response**, 2004.

FERREIRA, ELIZABETH DE MAGALHÃES. **Uso de espuma de poliuretano na extração de índio de meio iodeto**. Tese de doutorado. Rio de Janeiro. PUC, Departamento de Química, 2003.

FISHBEIN B.K., 2002. **Waste in the wireless world, the challenge of cell phones**. New York:INFORM Inc;2002.

FOSSI P.; SAMBARINO E.. Process for the Recovery of Indium, U.S. Patent 4372922, 1983.

FREIRE, et al. **Aplicações tecnológicas em sistemas particulados**. São Carlos: ANIMERIS, 317 p., 2011.

GALLARDO H. **Cristais líquidos**. Universidade Federal de Santa Catarina. Disponível em: <www.qmc.ufsc.br/qmcweb>. Acesso em out. 2012.

GARTNER. Gartner says worldwide mobile phone sales to end users grew 8 per cent in fourth quarter 2009. Disponível em: <<http://www.gartner.com>>. Acesso em nov. 2012.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias: Separações Mecânicas**. Ed. Autor, v.3, 197 p., 1980.

HALADA K., et al., A possibility of urban mining in Japan, Jpn. Inst. Metals. J. 73 p.151-160, 2009

HAMMARBERG, E., PRODI-SCHWAB, A., FELDMANN, C. **Microwave-assisted synthesis of indium tin oxide nanocrystals in polyol media and transparent, conductive layers thereof**. Thin Solid Films 516 ,21, p.7437–7442, 2008.

HNAT J.G.; MYLES, P.T; ZIENTEK,M.J. **Advances technology for the recycling of contaminated glass wastes**. Glass Production Technology International, p. 69-73, 1993.

How liquid crystal display (lcd) is made - material, manufacture, making, used,components, procedure, steps, machine, Raw Materials Disponível em: <<http://www.madehow.com/Volume-1/Liquid-Crystal-Display-LCD>>. Acesso em 18 jul. 2011

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<http://www.ibge.com.br/>>. Acesso em set. 2012.

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.

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

KANG HEE NAM, JIN-YOUNG LEE, JONG-YOUNG KIM. **Recovery of indium from etching waste by solvent extraction and electrolytic refining**. Hydrometallurgy, 110 , p.120–127, 2011.

KASPER A.C., et al. **Printed wiring boards for mobile phones: Characterization and recycling of copper**. Waste Management, 30 (2011)

KUNIHICO T., et al: **Recovering indium from the liquid crystal display of discarded cellular phones by means of chloride-induced vaporization at relatively low temperature**. Metallurgical and materials transactions A. Volume 40A, p 891-899, april 2009.

LEVIN I. et al. **Concentration and separation of indium, gallium, thallium, antimony and bismuth by extraction with alkylphosphoric acids.** Talanta 14, 801–808, 1967.

LIN K. L., et al. **The utilization of thin film transistor liquid crystal display waste glass as a pozzolanic material.** Journal of Hazardous Materials 163, p.916-921, 2009.

LIXO ELETRÔNICO. Disponível em: <<http://www.lixoeletronico.org>> Acesso em 30 out. 2012.

MARTIN R.; HETTICH B.S., BECKER, W. **Safety of liquid crystal (LCs) and recycling of liquid crystal display (LCDs) in compliance with WEEE.** USA: Ed. MERCK, 2004.

MAWAKNIYE A (2007). **Meio ambiente- poluição eletrônica.** Revista da Indústria, 129(7), p. 50-53, junho de 2007.

MEILI, L.; D. A. BERTUOL. **Aplicação de processamento mecânico na reciclagem de resíduos tecnológicos,** 2010.

MSDS, Material Safety Data Sheet. Production of Indium Metal, 4 pp, 2002.

NIKOV B.; STOJANOV P.; STOJADINOVIC T. **Production of indium from imperial smelting process residues.** Proceedings of Hydrometallurgy '94. Chapman and Hall, Cambridge, p. 1153–1164, 1994.

NOKIA Brasil (2008). **Reciclagem de telefones celulares.** Disponível em:<<http://www.nokia.com.br/a-nokia/meio-ambiente/we-recicle/por-que-reciclar>>. Acesso em out. 2011.

PAIVA A. **Recovery of indium from aqueous solutions by solvent extraction.** Sep.Sci. Technol. 36, 1395–1419, 2001.

RAFAEL S. OLIVEIRA; ELISA S. GOMES; JÚLIO CARLOS AFONSO. O lixo eletrônico: uma abordagem para o ensino fundamental e médio. **Revista Química Nova na Escola.** Volume 32, nº 4, páginas 240 a 248, novembro de 2010.

RHODES C. Short on reserves: the planet's metal reserves could be running out sooner than we think. We need to start recycling them urgently, **Chem. Ind.** 16(2008).

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

SCHLUEP M.; HAGELUEKEN C.; KUSCHR R., MAGALINI F.; MAURER C.; MESKERS C.; MUELLER E WANG, F.. Recycling-from-waste to resources, final report. United Nations Environment Programme e United Nations University, July 2009.

SHAND E. B. **Glass Engineering Handbook.** 2^a Ed. New York, Mc-Graw-Hill, p.4-6, 1958.

TAVARES V. **Caracterização e processamento de telas de cristal líquido visando a reciclagem.** Dissertação de mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia metalúrgica e de materiais. 90p. São Paulo, 2006.

TOLCIN A.C. **Indium 2008.** U.S. Geological Survey, 2008.

TOMII K.; H. TSUCHIDA. United States Patent: 4292284—Solvent extraction recovery process for indium, U.S. Patent 4292284, 1981.

TOSHIAKI Y., et al. **Recovery of indium from In₂O₃ and liquid crystal display powder via a chloride volatilization process using polyvinyl chloride.** Thermochemica Acta 493 p. 105-108, 2009.

United Nations University, Review of Directive 2002/96 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE): Final Report, 2008.

USGS. Mineral Commodity Summaries, Available from: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/>; 2008 Acessado em janeiro de 2011.

VEIT, H. M., PEREIRA, C. C., HÖRLLE, L. F., BERNARDES, A. M. **Recycling of metals from PCB by dense medium separation processes. In: Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects,** p. 16-20, junho, Lulea, Suécia, 2002.

VEIT, H. M. **Reciclagem de cobre de sucatas de placas de circuito impresso.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre-RS, 115 p.(tese), 2005.

XIONG C.; XIAO X. HAN; CAIPING YAO. **Sorption Behavior of In(III) Ions onto Cation-Exchange Carboxylic Resin in Aqueous Solutions: Batch and Column Studies** Separation Science and Technology, 45: 2368–2375, 2010

YUHU LI, et al. **Recovery of indium from used indium–tin oxide (ITO) targets.** Hydrometallurgy 105 , p.207–212, 2011

WAGNER T.P. Shared responsibility for managing electronic waste: A case study of Maine, USA. **Waste Management** n. 29, p. 3014-3021, 2009.

WANG H., Y. **A study of the effects of LCD glass sand on the properties of concrete.** Waste Management 29 (1), p. 335-341, 2008.

WEEE:Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council, EU, 2007.

WIDMER R. H.; OSWALD-KRAPF; D. SINHA-KHETRIWAL; M. SCHNELLMAN; H. BONI. **Global perspectives on e-waste, Environ. Impact Asses.** 25, p. 436–458, 2005.

WU, B. Y. et al. Assessment of toxicity potential of metallic elements indiscanded eletrronics: A case study of mobile phones in China. **Journal of Environmetal Science**, 20,p. 1403-1408, 2008.