

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

**UTILIZAÇÃO DE CO₂ SUPERCRÍTICO E ÁCIDOS
ORGÂNICOS NA LIXIVIAÇÃO DE ÍNDIO PRESENTE
EM TELAS DE LCD DE TELEFONES CELULARES**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aline Brum Argenta

Santa Maria, RS, Brasil

2015

UTILIZAÇÃO DE CO₂ SUPERCRÍTICO E ÁCIDOS ORGÂNICOS NA LIXIVIAÇÃO DE ÍNDIO PRESENTE EM TELAS DE LCD DE TELEFONES CELULARES

Aline Brum Argenta

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**.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Assumpção Bertuol
Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Hiromitsu Tanabe

Santa Maria, RS, Brasil

2015

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

**UTILIZAÇÃO DE CO₂ SUPERCRÍTICO E ÁCIDOS
ORGÂNICOS NA LIXIVIAÇÃO DE ÍNDIO
PRESENTE EM TELAS DE LCD DE TELEFONES
CELULARES**

elaborada por
Aline Brum Argenta

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

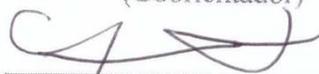
COMISSÃO EXAMINADORA:



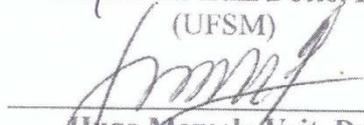
Daniel Assumpção Bertuol, Dr.
(Presidente/Orientador)



Eduardo Hiromitsu Tanabe, Dr.
(Coorientador)



Guilherme Luiz Dotto, Dr.
(UFSM)



Hugo Marcelo Veit, Dr.
(UFRGS)

Santa Maria, 15 de julho de 2015.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por esta conquista, por permitir que eu chegasse até aqui e por nunca deixar que me faltassem forças para superar os desafios que surgissem pelo caminho.

Agradeço aos meus pais, Cleber J. T. Argenta e Liane M. B. Argenta, pelo apoio incondicional, por serem minha base e minha motivação. Agradeço por estarem comigo em todos os momentos, por sempre incentivarem meus estudos e por cada esforço que fizeram para que eu pudesse hoje celebrar mais essa conquista junto a vocês.

Sou grata aos meus irmãos, Rodrigo B. Argenta e Luiza B. Argenta, que sempre torceram muito por mim, estiveram ao meu lado e me alegraram, tornando meus dias mais divertidos e especiais. Agradeço por ter vocês como irmãos, amigos e por estarem comigo neste momento de conquista.

Ao meu noivo, André I. de Lima, que sempre me apoiou na busca dos meus sonhos, que com seu carinho, suporte e compreensão me ajudou a superar os desafios e a distância. Sou grata por nunca me deixar desistir, por compartilhar comigo tua força, por me fazer acreditar no meu potencial e por estar ao meu lado em cada momento.

Agradeço aos meus orientadores, Daniel Bertuol e Eduardo Tanabe, pela oportunidade de trabalhar com vocês, por dividirem comigo seus conhecimentos, pela atenção, paciência e disponibilidade prestadas a mim. Sem a motivação de vocês e suas ideias esse trabalho não seria possível.

Aos demais professores que fizeram parte de minha formação, que contribuíram com seus ensinamentos, que foram meus exemplos e conselheiros, o meu muito obrigada. Em especial ao professor Guilherme Dotto, que sempre se fez disponível para esclarecer minhas dúvidas e que contribuiu muito com seu conhecimento para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos alunos de iniciação científica Caroline, Guilherme e Diego por me auxiliarem na realização deste trabalho, por se fazerem sempre disponíveis e prestativos. Este trabalho também é de vocês.

Agradeço à técnica do laboratório, Mariana Bassaco, por toda ajuda durante a realização deste trabalho, pela disposição, empenho e profissionalismo na realização das análises.

Aos colegas e amigos, pela convivência, pelas conversas e por dividirem suas experiências e conhecimentos. Agradeço também pelos momentos de descontração que fizeram esta caminhada mais alegre.

Ao pessoal do IFSul por disponibilizarem seu laboratório para que pudesse realizar alguns experimentos. Agradeço aos meus colegas de trabalho por sempre incentivarem meu crescimento profissional e por permitirem que fosse possível conciliar o trabalho com o mestrado.

Por último, mas não menos importante, agradeço aos meus alunos por torcerem por mim, pelas demonstrações de carinho, pelos questionamentos e trocas de conhecimento, por tornaram cada aula especial, única e divertida e por me fazerem ter a certeza da profissão que escolhi.

“Determinação, coragem e autoconfiança são fatores decisivos para o sucesso. Não importam quais sejam os obstáculos e as dificuldades. Se estivermos possuídos de uma inabalável determinação, conseguiremos superá-los.”
(Dalai Lama)

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos
Universidade Federal de Santa Maria

UTILIZAÇÃO DE CO₂ SUPERCRÍTICO E ÁCIDOS ORGÂNICOS NA LIXIVIAÇÃO DE ÍNDIO PRESENTE EM TELAS DE LCD DE TELEFONES CELULARES

Autora: Aline Brum Argenta
Orientador: Daniel Assumpção Bertuol
Coorientador: Eduardo Hiromitsu Tanabe
Data e Local da Defesa: Santa Maria, 15 de julho de 2015.

O crescimento na geração de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE) tem ganhado importância mundial e, os telefones celulares ganham destaque entre esses resíduos pelo ciclo de vida curto e quantidade de materiais perigosos que possuem. Nas telas de LCD, presentes neste tipo de resíduo, há uma mistura de óxido de estanho (10-20 %) e índio (80-90 %), denominada ITO. O índio (In) é um metal de recursos relativamente limitados e que possui ampla utilização. Assim, o presente trabalho possui como objetivo a obtenção de um método eficaz para extração de In presente em telas de LCD de telefones celulares. Para tal, após a separação manual das telas de LCD seguido de processamento mecânico, foram realizadas lixiviações sob pressão atmosférica comparando os ácidos cítrico, málico e acético, variando parâmetros como temperatura, concentração de ácido, relação sólido:líquido, volume de peróxido de hidrogênio e tempo de reação. Logo, as melhores condições estabelecidas nas lixiviações sob pressão atmosférica foram utilizadas para extração de In com CO₂ supercrítico, onde se estudou o emprego de diferentes temperaturas e pressões críticas, a fim de tornar o processo mais rápido e eficiente. A concentração de In extraída, em ambos os processos, foi determinada por absorção atômica (AAS). A extração a pressão atmosférica utilizando ácido cítrico a 1 M, 90 °C, razão sólido:líquido de 1:20, com 5 % do volume de H₂O₂ realizada durante 3 horas proporcionou a extração de 76,5 % de In das telas de LCD obtidas a partir de celulares obsoletos. O processo utilizando a lixiviação com fluido supercrítico, na presença de co-solventes, proporcionou redução no tempo de extração, além de maior percentual de extração do metal, chegando a 90,2 % de extração quando utilizado ácido cítrico a 1 M, 80 °C, razão sólido:líquido de 1:20, com 5 % do volume de H₂O₂, pressão de 150 bar e tempo de processo de 30 min. Visando a recuperação do In da fase aquosa obtida na lixiviação, realizou-se o processo de adsorção utilizando carvão ativado e *Spirulina* como adsorventes, obtendo-se remoção de 77,8 e 67,8 %, respectivamente. Assim, um novo processo de recuperação de In foi desenvolvido, que além de reduzir a poluição ambiental gerada pelo descarte incorreto de telas de LCD de telefones celulares e pelos ácidos inorgânicos convencionalmente utilizados, diminui o consumo de recursos naturais, tornando o processo promissor.

Palavras-chave: Reciclagem. Telas de LCD. Índio. Lixiviação. CO₂ supercrítico.

ABSTRACT

Thesis for the degree of Master of Science
Post-Graduation Program in Process Engineering
Federal University of Santa Maria

USE OF SUPERCRITICAL CO₂ AND ORGANIC ACIDS IN INDIUM LEACHING PRESENT IN MOBILE PHONES LCD SCREENS

Author: Aline Brum Argenta

Advisor: Daniel Assumpção Bertuol

Co advisor: Eduardo Hiromitsu Tanabe

Date and Place of Defense: Santa Maria, July 15th, 2015.

The growth in the generation of electrical and electronic equipment waste (WEEE) has won global importance and cell phones are highlighted between these wastes because of short life cycle and its amounts of hazardous materials. In LCD screens, there is a mixture of indium tin oxide (ITO), typically tin oxide (10-20 %) and indium oxide (80-90 %). The indium (In) is a metal of relatively limited resources and has extensive use. Thus, this work aims to obtain an effective method for extraction of In from LCD screens of mobile phones. To this purpose, after manual separation of LCD screens followed by mechanical treatment, leaching at atmospheric pressure comparing the citric, malic and acetic acids, were carried out varying parameters like temperature, concentration of acid, solid:liquid ratio, volume peroxide hydrogen and reaction time. Therefore, the best conditions set out in the leaching at atmospheric pressure were used for extraction in supercritical CO₂, where the employment of different temperatures and critical pressures were studied, in order to make the process faster and more efficient. The In concentration extracted in both cases was determined by atomic absorption (AAS). The extraction using 1M citric acid, 90 °C, 1:20 solid:liquid ratio with 5 % of the volume of H₂O₂ performed for 3 hours resulted in extraction of 76.5 % of In present in the LCD screens from obsolete cell phones. The leaching process using supercritical fluid in the presence of co-solvents, provided reduction in extraction time and higher percentage of metal extraction, reaching 90.2 % when were used 1 M citric acid, 80 °C, 1:20 ratio solid:liquid with 5 % v/v of H₂O₂, pressure of 150 bar and 30 minutes of process time. In order to transfer the obtained In in solution to a solid phase, the adsorption process was carried out with activated carbon and Spirulina as adsorbent, yielding removal 77.8 and 67.8 %, respectively. Thus, a new process for In recovery was developed, which in addition to reducing environmental pollution generated by the incorrect disposal of LCD screens of mobile phones and the employment of inorganic acids conventionally used, reduces the consumption of natural resources, making the promising process.

Keywords: Recycle. LCD screens. Indium. Leaching. Supercritical CO₂.

LISTA DE TABELAS

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Comparação das propriedades físicas do gás, líquido e fluido supercrítico..... | 32 |
| Tabela 2 - Propriedades críticas de solventes utilizados na extração supercrítica. | 35 |
| Tabela 3 - Condições utilizadas nos experimentos de lixiviação. | 52 |
| Tabela 4 - Condições utilizadas nos experimentos de EFS. | 54 |
| Tabela 5 - Condições dos experimentos de EFS variando Tc e Pc. | 55 |
| Tabela 6 - Resultado da análise de fluorescência de raio-X..... | 70 |
| Tabela 7 - Parâmetros de equilíbrio para a adsorção de In por carvão ativado e <i>Spirulina</i> | 77 |

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Materiais presentes em um telefone celular..... | 20 |
| Figura 2 - Composição de um telefone celular..... | 21 |
| Figura 3 - Principais componentes de uma tela de LCD..... | 22 |
| Figura 4 - Fluxograma esquemático do processo de recuperação de metais a partir de REEE. | 26 |
| Figura 5 - Diagrama de fases do dióxido de carbono (CO ₂). | 34 |
| Figura 6 - Esquema da operação de adsorção..... | 37 |
| Figura 7 - Representação dos tipos de isotermas..... | 39 |
| Figura 8 - Tipos de isotermas de adsorção. | 40 |
| Figura 9 - Alguns modelos de aparelhos celulares utilizados na pesquisa..... | 43 |
| Figura 10 - Fluxograma do processo proposto para extração de In a partir de telas de LCD. . | 45 |
| Figura 11 - Moinho de bolas utilizado para cominuição. | 47 |
| Figura 12 - Conjunto de peneiras no agitador magnético..... | 48 |
| Figura 13 - Sistema utilizado para o processo de lixiviação. | 49 |
| Figura 14 - Sistema utilizado para extração supercrítica..... | 53 |
| Figura 15 - Processo de adsorção realizado em incubadora shaker. | 56 |
| Figura 16 - Tela de LCD utilizada na pesquisa. | 58 |
| Figura 17 - Principais partes da tela de LCD de um telefone celular..... | 59 |
| Figura 18 - Separação dos polímeros após aplicação do solvente..... | 60 |
| Figura 19 - Efeito da temperatura no processo de lixiviação das telas de LCD processadas, utilizando ácido 1 M, razão S:L de 1:20, vol. H ₂ O ₂ de 10 %, durante 60 min..... | 62 |
| Figura 20 - Efeito da concentração de ácido no processo de lixiviação das telas de LCD processadas, utilizando razão S:L de 1:20, a 90 °C, vol. H ₂ O ₂ de 10 %, durante 60 min..... | 64 |
| Figura 21 - Efeito da razão sólido:líquido no processo de lixiviação das telas de LCD processadas, utilizando temperatura de 90 °C, ácido 1 M, vol. H ₂ O ₂ de 10 %, durante 60 min. | 65 |
| Figura 22 - Efeito do volume de H ₂ O ₂ no processo de lixiviação das telas de LCD processadas, utilizando temperatura de 90 °C, ácido 1 M, razão S:L de 1:20, durante 60 min. | 67 |
| Figura 23 - Efeito do tempo no processo de lixiviação das telas de LCD processadas, utilizando temperatura de 90 °C, com ácido 1M, razão S:L de 1:20 e vol. H ₂ O ₂ de 5 % | 68 |
| Figura 24 - Efeito do tempo no processo de EFS realizado a 35 °C, 80 bar, com ácido cítrico 1 M, razão S:L de 1:20 e vol. H ₂ O ₂ de 5 %..... | 71 |
| Figura 25 - Efeito da temperatura e pressão no processo de EFS realizado com ácido cítrico 1 M, razão S:L de 1:20, vol. H ₂ O ₂ de 5 %, durante 30 min. | 72 |
| Figura 26 - Efeito da temperatura no processo de EFS realizado à pressão de 80 bar, com ácido cítrico 1 M, razão S:L de 1:20, vol. H ₂ O ₂ de 5 %, durante 30 min..... | 73 |
| Figura 27 - Efeito do volume de H ₂ O ₂ no processo de EFS realizado a 80 °C, pressão de 150 bar, ácido cítrico 1 M, razão S:L de 1:20 durante 30 min. | 75 |
| Figura 28 - Efeito de diferentes adsorventes na isoterma de adsorção de In em solução a 30mg/L, temperatura ambiente, agitação de 250 rpm, pH = 0, durante 4 h. | 76 |
| Figura 29 - Influência da quantidade de adsorvente no processo de recuperação de In em solução a 30mg/L, temperatura ambiente, agitação de 250 rpm, pH = 0, durante 4 h. | 78 |

SUMÁRIO

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 - INTRODUÇÃO | 13 |
| 2 - OBJETIVOS | 15 |
| 2.1 - Objetivo geral | 15 |
| 2.2 - Objetivos específicos | 15 |
| 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 17 |
| 3.1 - Resíduos eletrônicos | 17 |
| 3.2 - Telefones celulares | 18 |
| 3.2.1 - Composição dos telefones celulares | 19 |
| 3.2.2 - Telas de LCD | 21 |
| 3.3 - Índio | 24 |
| 3.4 - Reciclagem de resíduos eletroeletrônicos | 25 |
| 3.4.1 - Lixiviação de metais a partir de resíduos eletroeletrônicos | 27 |
| 3.4.1.1 - Lixiviação com ácidos orgânicos..... | 29 |
| 3.4.2 - Extração com fluido supercrítico | 31 |
| 3.4.2.1 - Fluidos supercríticos | 33 |
| 3.4.3 - Adsorção de metais | 37 |
| 3.4.3.1 - Isotermas de adsorção | 39 |
| 4 - MATERIAIS E MÉTODOS | 43 |
| 4.1 - Materiais | 43 |
| 4.1.1 - Telefones celulares | 43 |
| 4.1.2 - Reagentes | 43 |
| 4.2 - Métodos | 44 |
| 4.2.1 - Desmantelamento manual dos aparelhos | 45 |
| 4.2.2 - Separação dos polímeros das telas de LCD | 46 |
| 4.2.3 - Cominuição e análise granulométrica | 47 |
| 4.2.3.1 - Cominuição | 47 |
| 4.2.3.2 - Análise granulométrica | 48 |
| 4.2.4 - Lixiviação à pressão atmosférica | 49 |
| 4.2.4.1 - Lixiviação com água régia | 50 |
| 4.2.4.2 - Lixiviação com ácidos orgânicos..... | 50 |
| 4.2.5 - Extração com fluido supercrítico | 52 |
| 4.2.5.1 - Efeito do tempo na extração supercrítica de In..... | 54 |
| 4.2.5.2 - Efeito da temperatura e pressão na extração supercrítica de In | 54 |
| 4.2.5.3 - Efeito do volume de peróxido na extração supercrítica de In..... | 55 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.2.6 - Adsorção de In | 55 |
| 4.2.7 - Métodos analíticos | 56 |
| 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO | 58 |
| 5.1 - Desmantelamento manual dos aparelhos | 58 |
| 5.2 - Remoção dos polímeros das telas de LCD | 59 |
| 5.3 - Análise granulométrica da tela de LCD processada | 60 |
| 5.4 - Lixiviações ácidas à pressão atmosférica | 61 |
| 5.4.1 - Quantificação de In presente no pó das telas de LCD processadas | 61 |
| 5.4.2 - Efeito da temperatura de lixiviação | 61 |
| 5.4.3 - Efeito da concentração dos ácidos | 63 |
| 5.4.4 - Efeito da razão sólido:líquido | 65 |
| 5.4.5 - Efeito do volume de H ₂ O ₂ | 66 |
| 5.4.6 - Efeito do tempo de lixiviação | 68 |
| 5.5 - Análise de fluorescência de raio-X | 69 |
| 5.6 - Extração com CO ₂ supercrítico | 70 |
| 5.6.1 - Efeito do tempo na EFS | 70 |
| 5.6.2 - Efeito da temperatura e pressão na EFS | 72 |
| 5.6.3 - Efeito do volume de H ₂ O ₂ na EFS | 74 |
| 5.7 - Adsorção do In extraído das telas de LCD processadas | 76 |
| 6 - CONCLUSÃO | 80 |
| 7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 82 |
| 8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 83 |

1 - INTRODUÇÃO

O setor de equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE) possui economia dinâmica e de destaque no Brasil. Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica (ABINEE), atualizados em 2015, o faturamento da Indústria Eletroeletrônica no ano de 2014 atingiu o montante de R\$ 153,8 bilhões (ABINEE, 2015). Além disso, o setor de EEE é um dos que mais cresce no mundo. O rápido crescimento das inovações tecnológicas nos últimos anos vem mudando a maneira de trabalho, comunicação e interação da sociedade. Este crescimento tão rápido das inovações faz com que os EEE se tornem obsoletos em poucos anos ou até mesmo em meses (ARAÚJO, M. G. et al., 2012; TOWNSEND, T. G., 2011). Atrelado a este crescimento está o ritmo alarmante do aumento na geração de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE). Atualmente, entre os resíduos sólidos, os REEE são os que mais crescem no mundo, sendo este crescimento até três vezes mais rápido quando comparado com outras correntes de resíduos (HERAT, S.; AGAMUTHU, P., 2012). Segundo Oliveira, Bernardes e Gerbase (2012), estudos preveem que haja crescimento na geração de REEE em torno de 3% nos próximos anos, alcançando 12,3 milhões de toneladas em 2020.

A grande quantidade destes resíduos e a variedade de materiais potencialmente prejudiciais ao ser humano e ao meio ambiente que eles contêm, faz com que seja necessário o tratamento especial ao final de sua vida útil. Os principais REEE são produtos como TVs, computadores, telefones celulares, impressoras e eletrodomésticos, os quais são considerados lixo eletrônico ao se tornarem obsoletos ou deixarem de funcionar (STIANNOPKAO, S.; WONG, M., 2013; WILLIAMS, I.; OGONDO, F.; CHERRETT, T. 2011).

Os telefones celulares ganham destaque entre os REEE, já que no mundo atual são considerados indispensáveis devido à facilidade que proporcionam à vida cotidiana. A introdução de novas e melhores tecnologias em telefones celulares, juntamente com o aumento de sua funcionalidade, faz com que esses aparelhos possuam ciclos de vida curtos e que cada vez mais são vistos pelos usuários como obsoletos em pouco tempo. Nos Estados Unidos, por exemplo, a cada ano, mais de 130 milhões de telefones celulares atingem o final de vida e são descartados (NNOROM, I.; OSIBANJO, O., 2009; WILLIAMS, I.; OGONDO, F.; CHERRETT, T. 2011).

Telefones celulares são constituídos basicamente por teclado, bateria, *display* de cristal líquido (LCD), placa de circuito impresso, antena e outros acessórios. Em sua composição

podem ser encontrados cerca de 40 elementos químicos, dos quais, 20 são metais (NNOROM, I.; OHAKWE, J.; OSIBANJO, O., 2009; SILVEIRA, G.; CHANG, S., 2010). As telas de LCDs, por exemplo, são constituídas por multicamadas de diferentes materiais, entre as quais uma camada é constituída por uma mistura de óxido de estanho e índio (ITO), composta de 80-90 % de óxido de índio (In_2O_3) e 10-20 % de óxido de estanho (SnO_2), que reveste uma das camadas de vidro. A produção de telas LCDs tem se expandido, aumentando conseqüentemente, a demanda por índio. Porém, seus recursos são limitados e a reciclagem deste metal é pequena. Assim, com o aumento da produção de telas LCDs o esgotamento dos recursos naturais de índio será inevitável, durando apenas por cerca de 20 anos (DODBIBA, G. et al., 2012; LIU, H. et al., 2009).

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

Os métodos mais utilizados para a recuperação de índio são as rotas pirometalúrgica e hidrometalúrgica, que incluem principalmente incineração e lixiviação, seguido de extração por solventes, respectivamente (DODBIBA, G. et al., 2012). Apesar de já haver algumas pesquisas neste sentido, ainda é necessário o desenvolvimento de métodos mais eficazes para recuperação de índio a partir de resíduos contendo ITO (VIROLAINEN, S.; IBANA, D.; PAATERO, E., 2011). Bem como, se faz necessário o emprego de processos que não causem uma nova ameaça ambiental. Neste sentido, a utilização de ácidos orgânicos em substituição dos agentes tradicionais de lixiviação, surge como alternativa, já que estes ácidos além de serem menos agressivos, podem ser facilmente tratados ou reutilizados. Outro processo que surge como uma alternativa aos métodos convencionais de extração é a extração por fluido supercrítico (EFS). A EFS é uma tecnologia limpa, que além de ser mais rápida que a extração convencional, não deixa resíduo e permite o trabalho com solventes não tóxicos.

A importância deste assunto tem ganhado a atenção de pesquisadores, já que a recuperação de elementos presentes em telas LCDs de telefones celulares além de reduzir a quantidade de resíduos descartados incorretamente, também diminui o consumo de recursos naturais. E mesmo que a quantidade de metal por telefone celular seja pequena, a grande quantidade gerada desses aparelhos representa uma enorme quantidade e variedade de metais que estão sendo descartados (DODBIBA, G. et al., 2012; SILVEIRA, G.; CHANG, S., 2010).

2 - OBJETIVOS

2.1 - Objetivo geral

O presente trabalho possui como principal objetivo a obtenção de um método eficaz e ambientalmente amigável para extração de índio presente em telas LCDs de telefones celulares. Para isso foi utilizado processamento mecânico, seguido de lixiviação e adsorção. Para efeito de comparação a lixiviação foi realizada à pressão atmosférica com ácidos orgânicos e com CO₂ supercrítico na presença de co-solventes (peróxido de hidrogênio e ácidos orgânicos em solução aquosa), em ambos os casos se avaliou as melhores condições de processo.

2.2 - Objetivos específicos

Com o objetivo de definir os parâmetros necessários para atingir a meta acima especificada as seguintes etapas foram realizadas:

- Aplicar processamento mecânico nas telas de LCD, a fim de reduzir o tamanho das mesmas e facilitar os tratamentos seguintes no processo de extração de In.
- Quantificar o In presente nas telas de LCD a partir de lixiviação ácida com água-régia.
- Propor um novo processo de extração de índio, com a utilização de ácidos orgânicos (ácido málico, ácido cítrico e acético) substituindo ácidos com efeitos mais nocivos ao meio ambiente.
- Avaliar as melhores condições de extração do metal pelo método de lixiviação à pressão atmosférica variando os parâmetros temperatura, concentração de ácido, proporção sólido:líquido e volume de peróxido de hidrogênio, com o intuito de se obter o maior conteúdo possível do metal.
- Determinar a cinética do processo de lixiviação do metal à pressão atmosférica.
- A partir das melhores condições obtidas na operação de lixiviação à pressão atmosférica, realizar extração supercrítica com CO₂ (na presença de co-solventes) para redução do tempo de processo.

- Avaliar diferentes condições de temperatura e pressão na extração por fluido supercrítico.
- Empregar o processo de adsorção a fim de recuperar em fase sólida o índio extraído na solução.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - Resíduos eletrônicos

A definição de equipamentos eletroeletrônicos (EEE) se dá como aqueles aparelhos que para o funcionamento são dependentes de correntes elétricas ou de campos eletromagnéticos (ABDI, 2013). Dentre estes equipamentos podemos citar: televisores, monitores, celulares, computadores, impressoras e equipamentos de áudio. Assim como os eletrodomésticos da linha branca: fogões, geladeiras, lavadoras de roupas, secadoras, fornos de micro-ondas, freezers e ar-condicionado (TOWNSEND, T. G., 2011).

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

Atualmente, novos modelos, tamanhos e configurações dos equipamentos eletroeletrônicos chegam diariamente ao mercado consumidor. E após seu ciclo de vida, passam a ser considerados resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE). Os equipamentos de telecomunicação se tornam obsoletos mais rapidamente, logo são substituídos e descartados. Em outras palavras, podemos dizer que o volume de resíduos eletroeletrônicos cresce proporcionalmente com a rapidez da introdução de novas tecnologias. Segundo estudos realizados pela União Europeia, os resíduos eletrônicos estão crescendo três vezes mais rápido do que outros setores de resíduos sólidos (ABDI, 2013; HERAT, S.; AGAMUTHU, P., 2012).

O aumento na utilização destes equipamentos e a falta de uma destinação adequada ocasionam sérias consequências sociais e ambientais. Pois, os resíduos destes equipamentos contém uma variedade de compostos potencialmente prejudiciais à saúde e ao meio ambiente quando não são corretamente manuseados e tratados. Além disso, os REEE podem ser considerados como fontes de vários metais, que ao não serem recuperados, geram perda de recursos, pois mais matérias-primas precisam ser extraídas e transformadas para utilização em novos produtos (WILLIAMS, I.; OGONDO, F.; CHERRETT, T., 2011).

Logo, deve-se levar em conta esta nova realidade, que é a curta vida útil destes equipamentos, sua reciclagem e o seu descarte. Assim, se faz necessária a criação de leis

específicas, como a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), aprovada em agosto de 2010 no Brasil.

A PNRS se baseia nos conceitos de responsabilidade compartilhada, logística reversa e ciclo de vida do produto para vários setores, que incluem resíduos eletroeletrônicos. Entre os objetivos desta lei está a não geração, redução, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos sólidos, bem como disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos, a adoção, desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias limpas como forma de minimizar impactos ambientais e a redução do volume e da periculosidade dos resíduos sólidos. Esta política objetiva o desenvolvimento de processos que busquem padrões sustentáveis de produção e de consumo de bens e serviços (ARAÚJO, M. G. et al., 2012; BRASIL, 2012).

Tendo em vista alguns dados, como o de que no Brasil anualmente são gerados 96 mil toneladas de resíduos eletrônicos provenientes apenas de computadores, é preciso que pesquisas sejam direcionadas para o desenvolvimento de processos que visem o tratamento de resíduos, principalmente de REEE, para que assim seja possível reverter a condição atual de reciclagem e tratamento destes materiais. Já que quase o total destes resíduos, atualmente, apresenta um fim desconhecido (UNEP, 2009).

A preocupação pode ser ainda maior quando se trata de telefones celulares, pois o elevado volume de produção e o curto período de tempo em que esses aparelhos se tornam obsoletos, são maiores do que dos demais EEE. Os aparelhos celulares contêm diversas substâncias potencialmente perigosas, que poluem o ar quando queimados ou o solo e a água quando são lixiviados em aterros (NNOROM, I. C.; OSIBANJO, O., 2009).

3.2 - Telefones celulares

O telefone celular chegou ao Brasil em 1990, era um aparelho pesado (cerca de 1 kg), de preço elevado, sem muita sofisticação e inacessível a grande parte da população, apenas 667 pessoas o possuíam. Após alguns anos, a telefonia móvel conseguiu abranger grande quantidade de lugares e pessoas, devido ao aumento no número de antenas e de novos aparelhos, que puderam ser comercializados a baixo custo (ANATEL, 2014; NOKIA, 2008).

Conforme dados da ABINEE (2012), a produção de telefones celulares no Brasil vem aumentando rapidamente, de 2003 a 2010 a produção passou de 27 milhões para 61 milhões

de unidades por ano, ou seja, cresceu 125 % em sete anos. Atualmente, há mais celulares em uso do que brasileiros, são mais de 240 milhões de aparelhos para 191 milhões de brasileiros, havendo mais de um celular por pessoa, sem contar os aparelhos fixos.

Este aumento, na utilização de aparelhos celulares, aliado a velocidade de obsolescência decorrente do avanço tecnológico dos novos aparelhos, colabora para o crescimento do volume de resíduos gerados. Conforme a Agência Americana de Proteção Ambiental (EPA), os telefones celulares são mantidos pelos usuários por cerca de 9-18 meses, após este curto período são esquecidos ou descartados no lixo. No Brasil, cerca de 10 a 20 % dos celulares fabricados no país se tornam inativos a cada ano (MAWAKDIYE, A., 2007).

Nos EUA, anualmente são descartados 130 milhões de telefones celulares, enquanto na Europa são mais de 105 milhões. Se considerarmos que um celular pesa em média cerca de 100 g, pode-se estimar que em um ano o total de telefones celulares descartados chegue a milhares de toneladas (HERAT, S.; AGAMUTHU, P., 2012; TAKAHASHI, K. et al. 2009).

Segundo uma pesquisa realizada pela empresa Nokia (2008), no mundo apenas 3 % das pessoas reciclam seus telefones celulares, já no Brasil são apenas 2 %. A pesquisa revelou que muitas pessoas desconhecem o fato de que os aparelhos antigos e sem uso possam ser reaproveitados. A empresa afirma que se cada pessoa devolvesse pelo menos um aparelho em desuso, 240.000 toneladas de matérias-primas poderiam ser economizadas, sem falar na redução de emissão de gases que isso possibilitaria.

3.2.1 - Composição dos telefones celulares

Desde o surgimento da telefonia móvel até os dias atuais, este ramo de produtos eletroeletrônicos expandiu consideravelmente e as mudanças nos aparelhos são enormes. Estas mudanças contemplam desde a estética do aparelho até os recursos tecnológicos cada vez mais atuais. A composição dos aparelhos também sofreu evolução, muitas partes de ferro e aço foram substituídas por polímeros e cerâmicos. Metais raros como platina e índio, estão sendo cada vez mais empregados na composição de telefones celulares em função do aumento dos recursos tecnológicos, como telas de LCD, câmeras e cartões de memória (NEIRA, J. et al., 2006).

Assim como os demais produtos eletroeletrônicos, os telefones celulares apresentam em sua composição uma grande variedade de componentes, como teclado, bateria, antena, tela de cristal líquido, placa de circuito impresso e outros acessórios, os quais por sua vez são produzidos com o uso de diversos elementos (GEYER, R.; BLASS, V., 2010; NNOROM, I. C.; OHAKWE, J.; OSIBANJO, O., 2009).

Conforme o Programa de Meio Ambiente das Nações Unidas - UNEP (2009), aparelhos eletrônicos modernos podem conter até 60 elementos químicos diferentes, sendo que muitos são valiosos, outros tantos perigosos, e alguns são os dois. Os aparelhos de telefone celular contêm em sua composição mais de 40 destes elementos, sendo que 20 são metais, como mostra a Figura 1, que incluem metais raros como o cobalto, o índio e o antimônio, e metais preciosos, incluindo prata, ouro e paládio.

Assim como, encontram-se diversos metais potencialmente perigosos como o chumbo, o cádmio, o arsênio, o mercúrio, entre outros, que prejudicam o meio ambiente ao serem descartados nos aterros (JANG, Y.-C.; KIM, M., 2010).

Materiais presentes em telefones celulares

■ substância em telefones celulares
(fonte Nokia)

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|----|----|-------|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|----|----|----|----|----|----|
| 1 | 2 | | | | | | | | | | | 18 | | | | | | | |
| 1 | H | | | | | | | | | | | | | | | | | 18 | He |
| 2 | Li | Be | | | | | | | | | | | 18 | Ne | | | | | |
| 3 | Na | Mg | | | | | | | | | | | 18 | Ar | | | | | |
| 4 | K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | |
| 5 | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | |
| 6 | Cs | Ba | La-Lu | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | |
| 7 | Fr | Ra | Ac-Lr | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Uun | Uuu | Uub | Uuq | | | | | | |

Figura 1 - Materiais presentes em um telefone celular.

Fonte: UNEP, (2009), p. 7.

De maneira geral os aparelhos de telefone celular são compostos por 45 % de polímeros, 35 % de metais, 10 % de vidros e cerâmicos, e o restante de outros materiais como eletrodos, metais preciosos e não metais (KASPER, 2011).

Outra maneira de visualizar a composição de um aparelho celular é apresentada pela Figura 2, a qual mostra a divisão com relação às principais estruturas destes aparelhos.

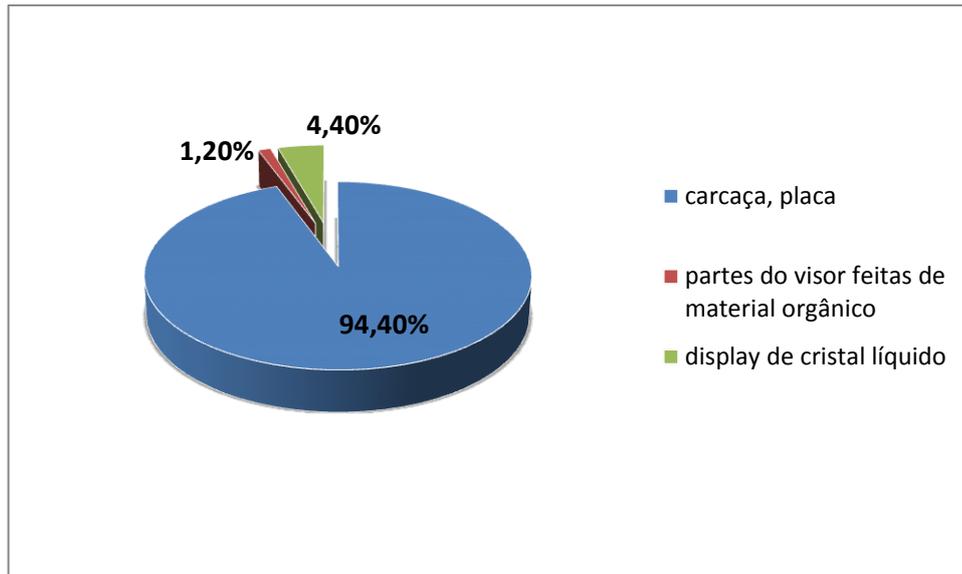


Figura 2 - Composição de um telefone celular.

Fonte: TAKAHASHI, K. et al. 2009, p. 892.

Como pode ser visualizado na Figura 2, a tela de LCD, foco deste trabalho, representa 4,4 % do todo o telefone celular (TAKAHASHI, K. et al. 2009). E nos aparelhos modernos, as telas de LCD são cada vez maiores, ocupando grande parte do equipamento, substituindo até mesmo os teclados dos aparelhos mais antigos.

3.2.2 - Telas de LCD

As telas de cristal líquido (LCD – *liquid crystal display*) estão se tornando cada vez mais populares entre os equipamentos eletroeletrônicos como TVs, celulares e computadores, e já tomaram o lugar dos tubos de raio catódico (CRT – *cathode ray tubes*), que eram a principal tecnologia usada até então. Entre os motivos desta substituição está o fato das telas LCD serem mais leves, além de consumirem menos energia e emitirem menos calor (DODBIBA, G. et al., 2012).

Quanto à maneira de funcionamento, as telas de LCD baseiam-se em uma tecnologia que produz imagens sobre uma superfície plana composta por cristal líquido e filtros coloridos (TAVARES, V., 2006).

A composição mássica das telas de LCD é dada por componentes poliméricos que correspondem a 51 % da massa da tela de LCD, 16 % é dado por metais, 22 % correspondem ao vidro, 9 % à placa de circuito impresso, lâmpadas 0,34 %, e o restante são cabos, borrachas e polímeros laminados (MESTER, A. et al., 2005).

Nas telas de LCD estão presentes duas placas de vidro preenchidas com cristal líquido, sendo que neste vidro há polarizadores. Também fazem parte da constituição das telas de LCD: folhas difusoras, folha reflexiva, lâmpadas fluorescentes como fonte de iluminação e placas de circuito impresso (RYAN, A.; O' DONOGHUE, L.; LEWIS, H., 2011). A Figura 3 ilustra os principais componentes que formam a tela de LCD.



Figura 3 - Principais componentes de uma tela de LCD.

Fonte: Adaptado de TAVARES, V., 2006.

A numeração apresentada na Figura 3 corresponde 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. Estes polímeros possuem alta resistência mecânica e flexibilidade, aderência, transparência e a característica de não sofrer alteração pela luz solar (TAVARES, V., 2006).

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). Esta estrutura possui a função de direcionar os feixes de luz que passam nas telas com o objetivo de formar imagens (GALLARDO, 2006).

Na estrutura das telas de LCD está presente uma mistura de índio e estanho, denominada ITO – *indium tin oxide* – que é composta por cerca de 80-90 % de óxido de índio (In_2O_3) e 10-20 % de óxido de estanho (SnO_2). O aumento na produção e nas vendas de celulares e demais equipamentos eletroeletrônicos com LCD, em substituição da tecnologia de tubos de raios catódicos, faz com que também aumente a demanda por esses metais (DODBIBA, G. et al., 2012).

Entretanto, segundo dados do Programa de Meio Ambiente das Nações Unidas, a taxa de reciclagem de índio ao final de sua vida útil é inferior a 1 %, próximo de zero. Desta forma, com o constante aumento da produção de telas de LCD, as reservas naturais de índio se esgotarão (UNEP, 2011).

Além do caso dos metais raros, muitas outras substâncias são necessárias para a produção de telas de LCD, o que faz com que estas, juntamente com as placas de circuito impresso (PCI), correspondam a 98 % do impacto ambiental causado pela produção e descarte dos aparelhos de telefone celular (FISHBEIN, B., 2002).

3.3 - Índio

O elemento Índio (In), descoberto em 1863 na Alemanha, é um metal raro que possui seu nome atribuído devido à cor azul índigo de seu espectro atômico. Possui propriedades únicas como seu baixo ponto de fusão (429,8 K) e elevado ponto de ebulição (2353,2 K). É um metal de coloração branca prateada, brilhante, macio e cristalino. O índio é um elemento bastante estável tanto no ar quanto na água, que reage com alguns ácidos (ALFANTAZI, A.; MOSKALYK, R., 2003).

O índio é um metal bastante versátil, o qual pode ser utilizado para soldas especializadas, dispositivos fotovoltaicos, fabricação de ligas metálicas com baixo ponto de fusão e ainda em vários compostos semicondutores (INDIUM, 2014). O índio também é utilizado para fazer revestimentos de película fina, os quais são usados para fabricação de visores de cristal líquido (LCDs). Para este fim, utiliza-se um composto de óxido de índio-estanho, denominado ITO, que representa o maior consumo mundial de índio (MEC, 2014). Conforme Yoshioka, T. et al. (2009), 84 % do consumo mundial de índio é utilizado para produção de LCDs.

O país que mais produz índio é a China, seguida de Coreia do Sul, Japão, Canadá, Bélgica, Rússia, França e Peru. Os Estados Unidos importam todo o índio que consomem, destes países, principalmente do Canadá (MEC, 2014).

O índio está distribuído pela crosta terrestre, porém não há minérios próprios de índio, tendo que ser então obtido como subproduto de outros processos metalúrgicos ou a partir de matérias-primas secundárias. Sua recuperação se dá geralmente a partir de minérios de zinco, cobre e estanho (VIROLAINEN, S.; IBANA, D.; PAATERO, E., 2011).

O teor de índio em minérios de zinco é bastante baixo e varia segundo alguns autores de 10 a 20 mg/kg (TAKAHASHI, K. et al., 2009; YOSHIOKA, T. et al., 2009), enquanto Dodbiba, G. et al. (2012) afirma variar de 1 a 100 g/t. Ambos valores são bem menores do que o conteúdo de índio em telas de LCDs de telefones celulares, o qual é de aproximadamente 1400 mg/kg. Assim, a reciclagem de resíduos de produtos tecnologicamente avançados está se tornando uma fonte mais significativa de índio (MEC, 2014).

A reciclagem de índio tende a se tornar cada vez mais importante, já que segundo uma listagem realizada pelo centro de pesquisas geológicas britânicas (BGS) que mostra o risco do fornecimento contínuo de alguns elementos, o índio possui um índice de risco de oferta de 7,6

em uma escala onde 1,0 representa risco muito baixo e 10,0 risco muito elevado. Essas pontuações foram estabelecidas em função da escassez dos elementos na crosta terrestre, sendo alocados da seguinte forma: baixo risco (>100ppm), médio risco (de 1 a 100 ppm) e alto risco (<1 ppm) (BGS, 2012).

3.4 - Reciclagem de resíduos eletroeletrônicos

O processo de reciclagem de REEE possui algumas dificuldades em função da composição heterogênea e complexa destes produtos. A grande quantidade e variedade de substâncias presentes em REEE, o impacto ambiental que estas substâncias podem causar e o elevado volume destes resíduos são fatores que afetam a seleção de procedimentos de reciclagem, fazendo-se necessárias diversas operações unitárias (CUI, J.; FORSSBERG, E., 2003; PETTER, P., 2012).

A reciclagem de REEE consiste no emprego de algumas operações que iniciam com a desmontagem seletiva a fim de separar os componentes perigosos e/ou valiosos. Após, emprega-se processamentos mecânicos e/ou metalúrgicos e por fim a etapa de refino com o intuito de purificar os materiais recuperados. Muitas vezes se faz uso de trituradores e moinhos para fragmentar os produtos eletrônicos, porém, para recuperação da maioria dos metais é necessária a desmontagem manual para separação de alguns componentes, antes do emprego de uma operação de redução de tamanho (GERBASE, A.; OLIVEIRA, C.; BERNARDES, A., 2012).

Na Figura 4, mostrada abaixo, pode-se visualizar um fluxograma do processo de reciclagem de sucatas eletrônicas.

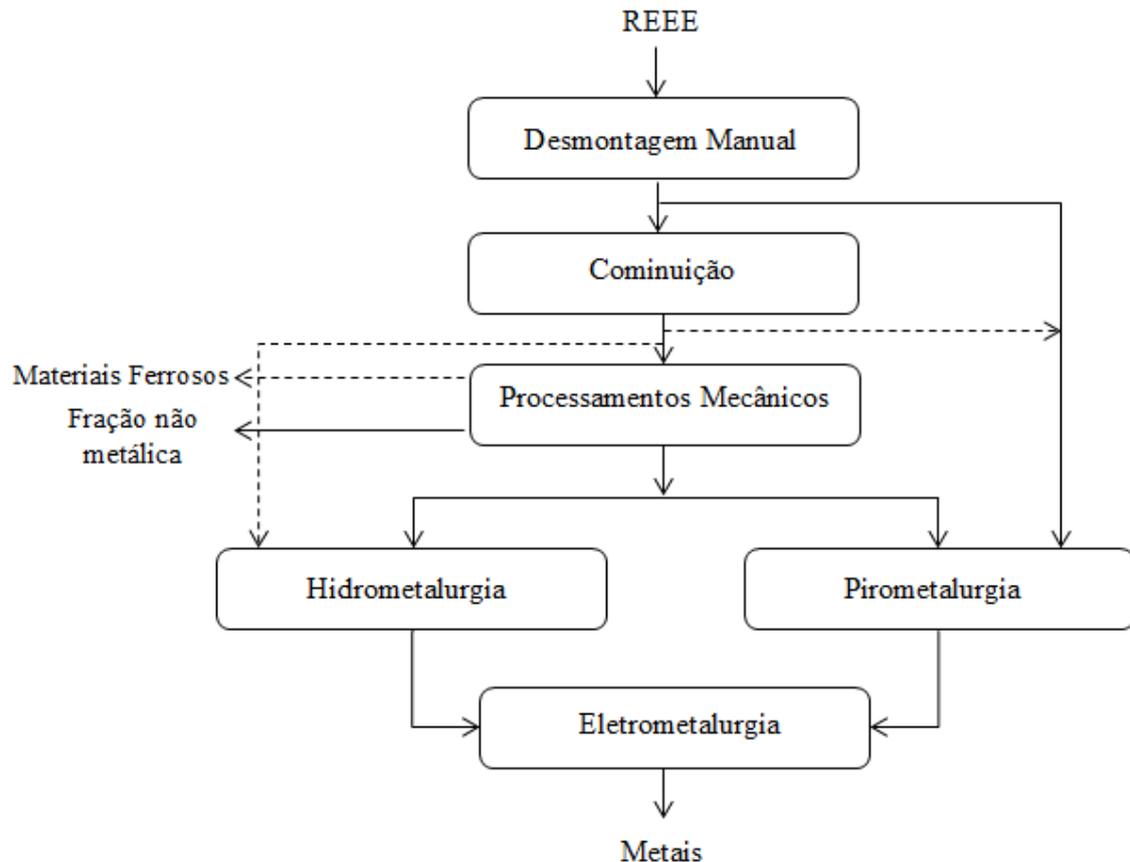


Figura 4 - Fluxograma esquemático do processo de recuperação de metais a partir de REEE.
 Fonte: Adaptado de TUNCUK, A., et al., 2012.

A cominuição é um processamento mecânico que envolve a redução de tamanho de partícula para promover a liberação dos materiais presentes no resíduo. Os equipamentos mais utilizados para reduzir o tamanho dos REEE e liberar as substâncias presentes são os moinhos. Após a cominuição da sucata, se faz necessária a classificação quanto ao seu tamanho de partícula. Para isso, promove-se a passagem do material por uma série de peneiras vibratórias com diferentes aberturas de malhas, seguindo da maior abertura para a menor. Essa classificação granulométrica possibilita identificar a tendência dos materiais de concentrarem em determinada faixa (JUCHNESKI, N., 2013; MORAES, V., 2011).

As separações magnéticas, eletrostáticas e gravimétricas também são procedimentos mecânicos que visam realizar a triagem dos componentes de REEE após o processo de cominuição. Esses processos mecânicos baseiam-se na classificação dos materiais conforme suas características específicas, como características magnéticas, elétricas e densidade (GERBASE, A.; OLIVEIRA, C.; BERNARDES, A., 2012).

Após os processamentos mecânicos, as frações obtidas são submetidas ao emprego de processos metalúrgicos, como pirometalúrgicos e/ou hidrometalúrgicos para extração da substância desejada, como os metais (PETTER, P., 2012). A pirometalurgia consiste em submeter os resíduos à elevada temperatura para recuperação de metais de interesse. Os processamentos são incineração, pirólise, sinterização, entre outros, onde os metais são concentrados em uma fase metálica e os outros materiais em uma fase escória (VEIT, H. M., 2005). Já os processos hidrometalúrgicos possuem o objetivo de dissolver uma determinada fase do material, para isso empregam-se, geralmente, soluções ácidas ou alcalinas. Esta operação é conhecida como lixiviação e após sua aplicação são empregadas outras técnicas como precipitação, extração por solvente ou eletroobtenção para recuperação do metal (GERBASE, A.; OLIVEIRA, C.; BERNARDES, A., 2012).

3.4.1 - Lixiviação de metais a partir de resíduos eletroeletrônicos

Segundo Geankoplis (1993), a operação de lixiviação, também conhecida como extração sólido-líquido, consiste na separação de um soluto pretendido ou eliminação dos demais solutos indesejáveis, colocando-se o sólido em contato íntimo com uma fase líquida. Assim, um ou mais solutos se difundem do sólido para a fase líquida, permitindo a separação dos componentes do sólido.

O processo de lixiviação pode ser influenciado por diversos fatores, para Richardson, J. et al. (2002), os principais são:

- Tamanho de partícula: quanto menor o tamanho das partículas, maior é a área de contato entre o sólido e o solvente, conseqüentemente maior é a taxa de transferência de massa e menor é a distância que o soluto necessita difundir no sólido. Mas um tamanho mínimo deve ser respeitado, evitando que partículas muito pequenas se depositem nos interstícios de partículas maiores e dificultem o fluxo de solvente;
- Solvente: deve ser seletivo aos componentes de interesse e ter baixa viscosidade, favorecendo sua circulação;
- Temperatura: na maioria dos casos o aumento da temperatura aumenta a solubilidade do material que está sendo extraído;

- Agitação do fluido: aumenta a transferência de massa a partir da superfície das partículas, favorecendo a extração.

A lixiviação é uma operação unitária utilizada em diversas áreas. A indústria metalúrgica faz importante uso do processo de lixiviação. Alguns metais são normalmente encontrados em minérios com elevada quantidade de substâncias indesejáveis, porém através da operação de lixiviação é possível extraí-los na forma de sais solúveis. Os sais de cobre, por exemplo, podem ser lixiviados de minerais com uso de soluções de ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou amoníaco. Enquanto sais de cobalto e níquel são lixiviados por misturas de ácido sulfúrico, amoníaco e oxigênio (GEANKOPLIS, 1993).

Veglio, F. et al. (2003) estudaram a recuperação de alguns metais de resíduos industriais, eletrônicos e galvânicos, utilizando H_2SO_4 como agente lixiviante e obtiveram 94-99 % de Cu e Ni ao final do processo. A partir de placas de circuito impresso de celulares obsoletos, Moraes, V. (2011) obteve 99 % de extração de Fe, Ni, Zn e Cu utilizando H_2SO_4 para lixiviação.

Oh, C. et al. (2003) utilizaram H_2SO_4 e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para recuperação de metais a partir de resíduos de placas de circuito impresso e obtiveram mais de 95 % de Cu, Fe, Zn, Ni e Al. Os mesmos autores também estudaram a recuperação de metais preciosos, como Au e Ag, obtendo mais de 95 % destes metais utilizando tiosulfato de amônia e hidróxido de amônia. LEE, J. et al. (2010) estudaram a recuperação de Au a partir de sucata de telefones celulares e obtiveram 98 % do metal, utilizando para lixiviação uma solução composta por Cu, tiosulfato e amônia.

A extração do metal In por solventes é um método comumente utilizado em metalúrgicas, principalmente em refinarias de zinco. Os primeiros artigos sobre recuperação de In na hidrometalurgia foram publicados por volta de 1980, nos quais se utilizava como extratores ácidos carboxílicos, derivados de ácido fosfórico, compostos quelantes e extratores de diluição, como tributil fosfato (TBP), óxido trioctilfosfina (TOPO) e metil isobutil cetona (MIBK) (VIROLAINEN, S. et al., 2011).

Um processo para a recuperação de In de telefones celulares descartados por meio de tratamento com ácido clorídrico (HCl), foi proposto por Takahashi, K. et al. (2009), obtendo taxas de recuperação de aproximadamente 83 %. Já, Yao, J. et al. (2011) estudaram a lixiviação de In a partir de resíduos de Zn, utilizando HCl como agente lixiviante, e obtiveram taxa de extração de 88 % do metal.

Virolainen, S. et al.(2011) avaliaram a recuperação de In a partir de óxido de estanho e índio (ITO) utilizando lixiviação com H_2SO_4 , HCl e ácido nítrico (HNO_3), e obtiveram

recuperação de índio em uma concentração de 12,2 g/L, após estudarem a concentração mais adequada de ácido, melhor tempo de processo e melhor proporção sólido:líquido. Yang, J. et al. (2013) também avaliaram a recuperação de In utilizando HCl, H₂SO₄ e HNO₃ como solução para lixiviação, com recuperação superior a 99 %.

Outro processo para recuperação de In a partir de telas de LCD foi proposto por Yuhu, L., et al. (2011), o qual baseia-se na lixiviação ácida do ITO com H₂SO₄ e recuperação do índio através de cementação em chapa de zinco. A taxa de lixiviação atingida pelos autores chegou a 99 %. Silveira, A. et al. (2015) também estudou a recuperação de In a partir do pó obtido na cominuição de telas de LCD de telefones celulares empregando-se H₂SO₄ para lixiviação ácida à pressão atmosférica. O estudo resultou em extração máxima de 96,4 % do metal, correspondente a 613 mg de In/kg de tela de LCD.

Como se pode observar, quando utilizado um processo eficaz e parâmetros adequados, é possível a recuperação de elevadas porcentagens de diversos metais. Porém, conforme Wu, F. et al. (2010b) quando se utiliza soluções ácidas fortes como agentes de lixiviação, para a recuperação de Li e Co a partir de baterias, por exemplo, além de recuperar 99 % destes metais, são formadas outras substâncias como Cl₂, SO₃ e NO_x as quais são ameaças para o meio ambiente.

Sendo assim, para realmente reduzir a poluição ambiental causada por resíduos eletroeletrônicos e preservar os recursos naturais, não bastam métodos que apenas promovam a recuperação de metais sem que se preocupem com o que foi produzido durante o procedimento. São necessários processos que além de serem eficientes na recuperação, não causem novas ameaças ambientais que precisarão ser solucionadas futuramente. A utilização de ácidos orgânicos em substituição dos agentes tradicionais de lixiviação, anteriormente citados, vem sendo considerada por alguns pesquisadores como uma solução que é ambientalmente amigável.

3.4.1.1 - Lixiviação com ácidos orgânicos

Wu, F. et al. (2010a) estudaram a recuperação de Co e Li de baterias de Li-íon a partir de um novo processo hidrometalúrgico utilizando um ácido ambientalmente amigável. Neste processo foi realizada a operação de lixiviação com ácido cítrico e peróxido de hidrogênio,

variando condições de tempo de processo, temperatura, concentração de ácido, volume de peróxido de hidrogênio e razão sólido:líquido para obtenção de maior eficiência possível na recuperação dos dois metais, obtendo assim 90 % de Co e aproximadamente 100 % de Li.

Os autores também propuseram a recuperação destes metais com outro processo ambientalmente amigável, com estudo das variáveis de processo semelhante ao anterior. Desta vez o agente de lixiviação utilizado foi o ácido málico. Os valores recuperados foram bem próximos aos do processo anterior, com obtenção de 90 % e aproximadamente 100%, respectivamente, para Co e Li (WU, F. et al., 2010b). Também se estudou a recuperação destes metais através de lixiviação com ácido aspártico e peróxido de hidrogênio, porém, obtiveram-se valores de recuperação inferiores aos encontrados quando se aplicou o processo com ácido cítrico e málico, sendo inferior a 70 % de recuperação (AMINE, K. et al., 2013).

Nie, Z. et al. (2013) também estudaram a recuperação de Co, neste caso foi a partir de rolamentos de cobalto. Para a recuperação do metal, os pesquisadores utilizaram o processo de lixiviação para comparar a eficiência de um ácido inorgânico, neste caso o ácido sulfúrico, com um ácido orgânico, o ácido cítrico. Em ambos os casos foi adicionado H_2O_2 e a recuperação de Co foi superior a 99 %.

O ácido málico ($C_4H_6O_5$) e o ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) são ácidos orgânicos da família dos ácidos carboxílicos, que se dissolvem facilmente em água. O ácido málico é bastante utilizado na indústria de alimentos, no campo da medicina, na síntese de vários produtos químicos e em diversas fábricas (LEE, S. et al., 2008). Assim como o ácido cítrico também é utilizado em diversos ramos industriais. Ambos degradam facilmente sob condições aeróbias e anaeróbias, em comparação com HCl, HNO_3 e H_2SO_4 , sendo tratados facilmente em soluções residuais, podem ser reciclados e reutilizados para subsequente lixiviação (WU, F. et al., 2010a).

O ácido cítrico foi utilizado por Sonmez, M. e Kumar, R. (2009) como proposta de um novo método para recuperação de Pb e PbO a partir de sucata de baterias. Os autores, através da operação de lixiviação com ácido cítrico e H_2O_2 , obtiveram taxas de recuperação de 99 % tanto para Pb como para PbO. Outro ácido orgânico utilizado com esta finalidade é o ácido acético ($C_2H_4O_2$). Yang, J. et al. (2013) utilizaram este ácido juntamente com citrato de sódio para recuperação de PbO, PbO_2 e PbO_4 . Após o processo de lixiviação obteve-se recuperação dos elementos estudados em torno 97 %.

A lixiviação com ácido cítrico também foi utilizada para extrair cobalto a partir de minérios de laterita na presença de bifluoreto de amônio. Após o estudo do melhor tempo de

reação, melhor temperatura e concentração de reagentes adequada, a extração atingiu 84,5 % de Co a partir de minério laterítico contendo 0,13 % do metal (LI, G. et al., 2010).

Como pode ser observado, já há diversos pesquisadores direcionando seus estudos para a busca por métodos menos agressivos de recuperação de metais, métodos que sejam eficientes, mas que também possam ser ambientalmente amigáveis. Além da operação de lixiviação com ácidos orgânicos, outros processos podem ser aplicados neste sentido. Um exemplo é o processo de extração utilizando fluido supercrítico, que pode auxiliar na difusão dos solventes, minimizar a geração de resíduos e consumo de reagentes e ainda acelerar a velocidade de extração do metal.

3.4.2 - Extração com fluido supercrítico

A extração com fluido supercrítico (EFS), também conhecida como SFE (*supercritical fluid extraction*) ou SCF (*supercritical fluid*), tem conquistado destaque em vários ramos industriais. A extração a partir de matrizes sólidas já é bastante difundida, alguns exemplos são a extração de aromas de especiarias, óleos essenciais de frutas e sementes, remoção da nicotina do tabaco, entre outros. A indústria química também já aplica a EFS em larga escala, como na diminuição da viscosidade de tintas a partir da dissolução em dióxido de carbono (CO₂), no tingimento de fibras têxteis com consequente redução da emissão de efluentes líquidos e também na extração de contaminantes como metais e pesticidas (PERRUT, M., 2000).

A EFS é uma alternativa importante já que geralmente é mais rápida que a extração líquida e muito mais ecológica quando se utiliza o CO₂ como solvente. Algumas características importantes são destacadas da EFS, como: a utilização de uma tecnologia limpa, que não deixa resíduos, o trabalho com solventes não tóxicos, a não alteração das propriedades das matérias-primas e a extração de produtos de alta qualidade (MAUL, A., 1999). Outra vantagem da utilização da EFS é que após o processo de extração é possível recuperar o solvente supercrítico facilmente, ajustando a pressão e/ou a temperatura, assim o mesmo pode ser continuamente reciclado. Assim, uma das etapas mais dispendiosas dos processos de extração convencionais, a separação entre produto extraído e solvente, é eliminada do processo (MICHIELIN, E., 2002).

A combinação da capacidade de dissolução do líquido associado à 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 dos fluidos supercríticos pode ser modificado alterando a pressão de extração ou temperatura. A EFS pode substituir os solventes convencionais devido às propriedades dos fluidos supercríticos, tais como maior difusividade e baixa viscosidade (MAUL, A., 1999).

A EFS é facilitada pelas propriedades que o fluido assume no estado supercrítico, como: a compressibilidade e viscosidade semelhantes aos gases, densidade e capacidade de dissolução de solutos semelhante a dos líquidos e sua difusividade mássica é cerca de duas ordens de grandeza maior do que as difusividades típicas nos líquidos (BRUNNER, 2005). A Tabela 1 apresenta uma comparação entre algumas propriedades físicas nos diferentes estados.

Tabela 1 - Comparação das propriedades físicas do gás, líquido e fluido supercrítico.

| Propriedades físicas | Gás | Fluido Supercrítico | | Líquido |
|-------------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| | p=1 atm, T=15-30 °C | T=T _c , p=p _c | T=T _c , p=4p _c | p=1 atm, T=15-30 °C |
| Difusividade mássica (cm ² /s) | 0,1-0,4 | 0,7 x 10 ⁻³ | 0,2 x 10 ⁻³ | (0,2-2) x 10 ⁻⁵ |
| Viscosidade (g/(cm.s)) | (1-3) x 10 ⁻⁴ | (1-3) x 10 ⁻⁴ | (3-9) x 10 ⁻⁴ | (0,2-3) x 10 ⁻² |
| Densidade (g/cm ³) | (0,6-2) x 10 ⁻³ | 0,2-0,5 | 0,4-0,9 | 0,6-1,6 |

Fonte: Adaptado de Brunner (2005).

Em função destas propriedades assumidas pelo fluido a EFS apresenta algumas vantagens com relação aos processos de extração convencionais. Segundo Maul, A., (1999), as principais vantagens são:

- Os solventes usados, geralmente, são gasosos à pressão normal e temperatura ambiente. Logo, após a extração, eles podem ser facilmente eliminados tanto dos resíduos de extração quanto dos produtos extraídos e recuperados;
- A maioria dos gases utilizados é fisiologicamente seguro e inerte;
- Na maioria dos gases, a separação de materiais é feita a baixas temperaturas, o que é extremamente importante quando se extraem substâncias naturais;

- As propriedades solventes dos gases comprimidos podem ser grandemente variadas, tanto pelo ajuste da temperatura e da pressão quanto pela introdução de agentes aditivos que mudem a polaridade dos gases;
- Os extratos quase não sofrem hidrólise, oxidação, esterificação ou alterações térmicas, por isso representam melhor o material original;
- Difusibilidade do soluto, consideravelmente maior do que a dos solventes líquidos;
- Não permanece solvente residual nos extratos obtidos por fluido supercrítico e a adição de co-solventes orgânicos aumenta a solubilidade do material a ser extraído;
- Os solventes podem ser reusados, o que proporciona baixo custo operacional.

A principal desvantagem do processo de EFS é o custo dos equipamentos para montagem de uma planta de operação. Porém, conforme Goodarznia e Eikani (1998) o custo de operação é geralmente inferior aos custos dos processos convencionais, o que faz com que o custo total seja comparável, se o processo for conduzido em condições otimizadas.

3.4.2.1 - Fluidos supercríticos

Os fluidos supercríticos são definidos como a condição assumida por qualquer substância mantida acima de sua temperatura e pressão crítica, T_c e P_c , respectivamente, Figura 5. Acima da P_c , as propriedades do líquido e do gás tornam-se idênticas, ou seja, é o estado em que líquido e gás são considerados indistinguíveis entre si e, o gás, altamente denso, é chamado fluido supercrítico. A T_c é a temperatura mais alta, na qual o gás pode ser convertido em líquido pelo aumento da pressão, a partir desta temperatura o gás não pode mais ser liquefeito, não importando o quanto a pressão seja elevada. A P_c é a pressão mais elevada, na qual o líquido pode ser convertido em gás pelo aumento da temperatura do líquido, ou seja, acima desta pressão o gás não pode ser mais liquefeito, não importando o quanto se diminua a temperatura. Os valores de T_c e P_c definem um ponto crítico que é único para cada substância (MAUL, A., 1999; MICHIELIN, E., 2002).

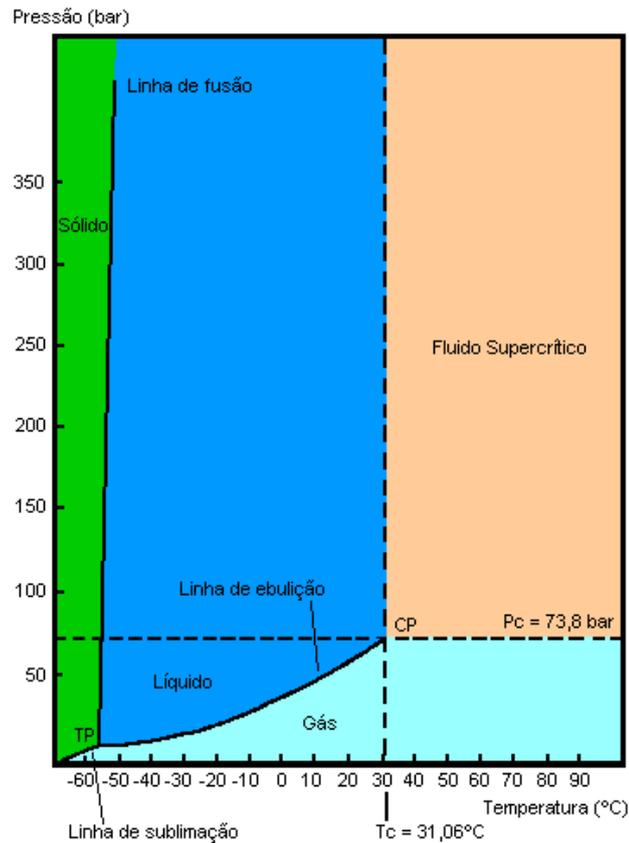


Figura 5 - Diagrama de fases do dióxido de carbono (CO₂).
Fonte: SANDERS, 1993.

Nos últimos anos, vários fluidos vêm sendo investigados por pesquisadores quanto a sua aplicação como solventes em estado supercrítico. As condições, T_c e P_c, são sempre avaliadas durante a determinação das condições de extração. Algumas substâncias, como etano, etileno e clorotrifluormetano, possuem condições bastante brandas de operação, porém são reativas, caras e deixam resíduos após o processo. Já o CO₂ não possui essas desvantagens, o que o tornam a opção melhor empregável (SANTOS, D.; 2012).

A baixa temperatura crítica do CO₂ faz com que este seja um dos solventes mais utilizados para extração supercrítica, pois assim as extrações podem ser realizadas a uma temperatura que não prejudica os extratos. Além de sua pressão crítica ser de fácil obtenção em processo de produção industrial (FILIPPIS, F., 2001).

Os valores críticos de pressão e temperatura do CO₂ e de outros solventes estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades críticas de solventes utilizados na extração supercrítica.

| Solvente | Temperatura Crítica (°C) | Pressão Crítica (bar) |
|---------------------|---------------------------------|------------------------------|
| Dióxido de carbono | 31,10 | 73,76 |
| Etano | 32,30 | 48,84 |
| Etanol | 240,75 | 61,40 |
| Etileno | 9,30 | 50,36 |
| Propano | 96,70 | 42,45 |
| Óxido nitroso | 36,40 | 72,54 |
| Propileno | 91,90 | 46,20 |
| Ciclohexano | 280,30 | 40,73 |
| Benzeno | 289,00 | 48,94 |
| Tolueno | 318,60 | 41,14 |
| Clorotrifluormetano | 28,90 | 39,21 |
| Amônia | 132,50 | 112,77 |
| Água | 374,20 | 220,48 |

Fonte: Adaptado de DIEHL, L. (2008); LIN, F. et al. (2014).

O dióxido de carbono ganha destaque por ser um material inerte, não inflamável e apresentar baixo custo. Além de possuir boas propriedades de transporte (densidade, viscosidade e difusividade), minimizar a geração de resíduos de solventes e proporcionar a remoção direta de analitos de substratos (SANTOS, D.; 2012). Segundo CHEN, Y. et al. (2011), a alta difusividade e baixa viscosidade do CO₂ supercrítico permitem a extração direta de solutos de matrizes sólidas.

Lin, F. et al. (2014) apresentam algumas vantagens da utilização de CO₂ como fluido supercrítico:

- Baixa temperatura e pressão crítica;
- Baixo custo;
- Ampla disponibilidade;
- Não inflamável;
- Ambientalmente amigável, já que pode ser reciclado e reutilizado;
- Alta difusividade;
- Baixa viscosidade e tensão superficial;
- Propriedades de transferência de massa superior em relação a outros solventes.

Em função dessas características, o CO₂ vem sendo utilizado por vários pesquisadores na recuperação de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos. Iwao, S. et al. (2007) estudaram a recuperação de paládio (Pd) a partir de catalisadores à base de Pd, utilizando para

isso o CO₂ supercrítico juntamente com um agente quelante. Os efeitos da pressão, temperatura, tempo de extração, densidade e tipo de agente quelante foram investigados. E dentre vários agentes quelantes estudados, o Cyanex 302 foi o melhor ligante encontrado para a extração, em experimentos que variaram a pressão de 8 a 20 MPa, temperatura de 313 a 353 K, em 10 min de extração dinâmica, resultando em quase 100 % de recuperação de Pd.

O índio também foi recuperado utilizando-se CO₂ supercrítico na presença de um agente quelante. Chou e Yang (2008) avaliaram a extração de In de águas residuais sintéticas através de EFS, onde tipo de agente quelante, pH da solução, razão molar de agente quelante para íons de In, temperatura e pressão foram investigados. Após chegarem às condições ideais de processo, os autores obtiveram aproximadamente 90 % de extração de índio.

Calgaro, C. et al. (2015) avaliaram a aplicação de CO₂ supercrítico para recuperação de cobre de placas de circuito impresso de telefones celulares. Os autores obtiveram cerca de 90% de cobre empregando razão sólido:líquido de 1:20, volume de H₂O₂ de 20 % e H₂SO₄ à concentração de 2,5 M.

Além do CO₂, água em condições supercríticas vem sendo empregada no processo de reciclagem de REEE. A água supercrítica é utilizada para separar os compostos orgânicos presentes nos resíduos, permitindo a separação da fase sólida contendo os metais, que passa por outros tratamentos de recuperação e separação. Porém, a temperatura e pressão crítica da água, apresentados na Tabela 2, são muito elevadas, conseqüentemente há alto consumo de energia e risco de corrosão para os equipamentos envolvidos no processo (XIU e ZHANG, 2010).

O óxido nitroso (N₂O) também é uma substância que merece estudo de sua aplicação como fluido supercrítico para extração de REEE, já que possui ponto crítico (T_c=36,4 °C e P_c=72,5 bar) bastante semelhante ao CO₂. Além de possuir condições brandas de operação, o N₂O poderia atuar como oxidante na lixiviação, possibilitando a eliminação ou a redução da quantidade de H₂O₂ necessária para a reação (LIN, F. et al. 2014).

A recuperação de REEE por meio de extração com fluido supercrítico tem se mostrado promissora. Contudo, ainda há muitos estudos que precisam ser realizados para que a mesma se torne cada vez mais empregável neste sentido e se compare aos métodos convencionais de recuperação destes materiais.

3.4.3 - Adsorção de metais

A adsorção é o termo utilizado para denominar a operação de transferência física de um soluto, em um gás ou líquido, para uma superfície sólida, onde este fica retido devido à ocorrência de interações microscópicas com as partículas do sólido e assim se realiza uma separação (RUTHVEN, 1984).

A separação do soluto presente em um fluido para um sólido ocorre devido a diferenças no peso molecular ou é o resultado da polaridade que algumas moléculas apresentam de aderir à superfície de um sólido mais fortemente do que os outros. Em muitos casos o componente que é adsorvido (adsorvato) é fixado de modo fortemente que permite a separação completa do referido componente de um fluido sem quase nenhuma adsorção de outros componentes (SUZUKI, 1990).

Denomina-se adsorvente a substância em cuja superfície se produz o fenômeno da adsorção; adsortivo, o fluido em contato com o adsorvente e adsorvato as espécies químicas retidas pelo adsorvente, como mostrado na Figura 6.

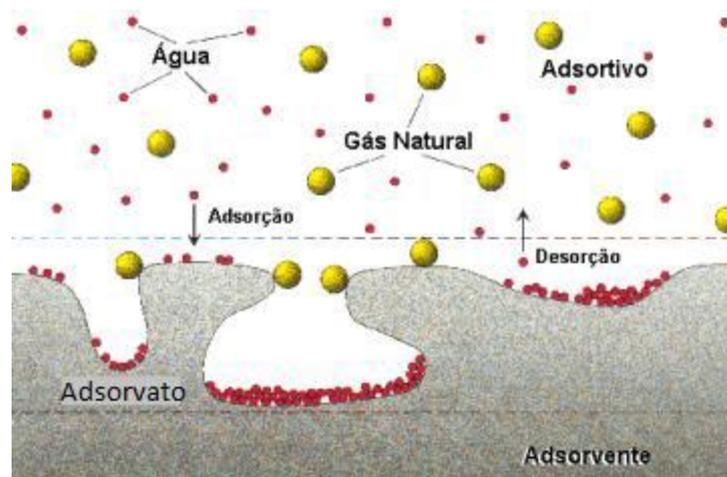


Figura 6 - Esquema da operação de adsorção.
Fonte: Adaptado de NÓBREGA, 2001.

A escolha dos adsorventes é uma importante etapa desta operação. Os adsorventes geralmente têm a forma de grãos ou pequenos grânulos de diâmetro entre 0,1 e 12 mm, partículas de maior tamanho são utilizadas em leitos fixos. Uma partícula de adsorvente

possui uma estrutura bastante porosa, cujos espaços vazios correspondem em até 50 % do volume total da partícula (GEANKOPLIS, 1993).

Os adsorventes comerciais mais utilizados são: carvão ativado, sílica gel, bentonita, alumina, bauxita, polímeros e resinas sintéticas. O carvão ativado é o adsorvente mais usado industrialmente, por apresentar alta capacidade de adsorção, que se deve principalmente a sua característica estrutural e à estrutura dos poros, resultando em grande área superficial. Este adsorvente possui desvantagens quanto sua aplicação, principalmente devido ao seu alto custo. Neste sentido, é interessante direcionar pesquisas na busca por adsorventes alternativos, também conhecidos como adsorventes de baixo custo ou não convencionais, que sejam renováveis, apresentem alta seletividade e capacidade para aplicação nos processos de adsorção (IMMICH, 2006).

Qadeer, R. (2013) estudou a adsorção de íons de rutênio em carvão ativado variando a concentração dos íons entre 0,05-0,40 g/L, à temperatura de 23 °C em solução 3 M de HNO₃ e concentração de adsorvente de 10 g/L com agitação constante. A partir dos dados obtidos, percebeu-se que após 80 min é atingido o equilíbrio do processo e que o percentual de recuperação foi de aproximadamente 60% para a solução de concentração 0,05 g/L. O autor verificou que a adsorção de íons de rutênio diminui com o aumento da concentração dos íons.

Em estudo realizado por Fortes, M. et al. (2003) investigou-se a adsorção de índio em resinas de troca iônica. Os autores empregaram concentrações semelhantes ao do licor de lixiviação obtido a partir de processo hidrometalúrgico de uma planta brasileira e avaliaram vários parâmetros como pH, volume da solução e tempo de contato, obtendo resultados que permitem selecionar resinas com elevado potencial para a purificação do metal.

Outro adsorvente utilizado para a recuperação de metais é a biomassa seca de *Arthrospira (Spirulina) platensis*, uma microalga também conhecida como alga azul, a qual foi utilizada por Converti, A. et al. (2011) para adsorção de Ni²⁺, Zn²⁺ e Pb²⁺ em comparação com o potencial de adsorção da *Chlorella vulgaris*. Estes dois adsorventes alternativos também foram utilizados para recuperação de cromo (VI), chegando a resultados de recuperação de 86% para a adsorção com *Spirulina* no estudo realizado por Lele, S. et al. (2008).

3.4.3.1 - Isotermas de adsorção

Segundo Ruthven (1984), isotermas de adsorção relacionam o equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas de adsorvente em uma determinada temperatura. No caso da concentração de um gás é geralmente administrado como uma fração molar ou a pressão parcial. Para líquidos a concentração geralmente é expressa em unidades de massa, tais como partes por milhão (mg/L) ou miligramas por grama (mg/g). Uma maneira comum de descrever esse acúmulo é expressar a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente, em função da concentração de adsorvato.

Os cinco primeiros tipos de isotermas de adsorção foram primeiramente sugeridos por Brunauer em 1938, onde o formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje, porém, todas são variações de seis tipos principais, sendo a sexta deduzida posteriormente. A Figura 7 mostra os cinco tipos de isotermas para processos de adsorção sólido/gás (TEIXEIRA, V. et al., 2001).

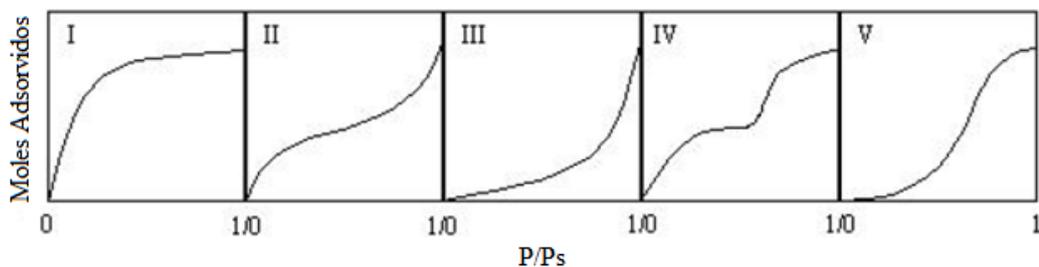


Figura 7 - Representação dos tipos de isotermas

onde P/P_s é a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada.

A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Estes dois últimos tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa (TEIXEIRA, V. et al., 2001).

Existem algumas formas mais comuns de isotermas, apresentadas na Figura 8, para processos de adsorção sólido/líquido, em que a concentração de equilíbrio em solução (C_e) é

dada em ppm (mg/L) e a quantidade máxima de material retido no adsorvente (q_e) é apresentada em mg/g.

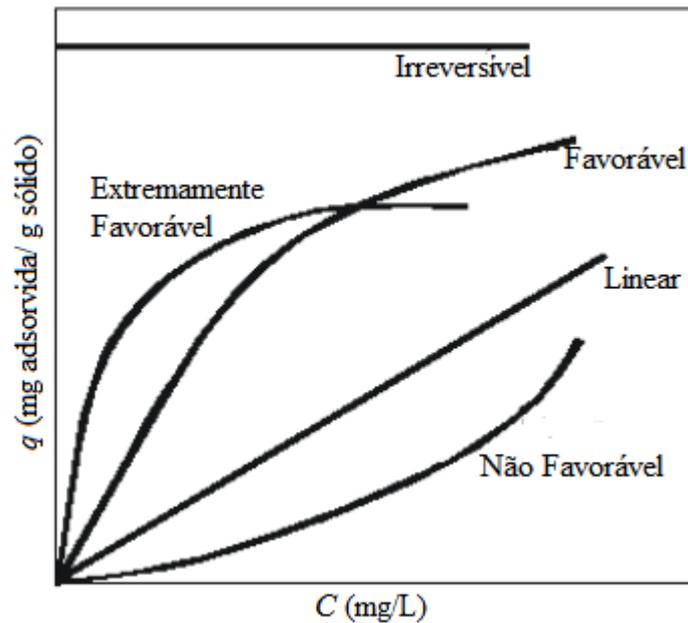


Figura 8 - Tipos de isoterma de adsorção.

Fonte: Adaptação (McCABE, et al., 1991).

A isoterma linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, não indicando uma capacidade máxima para adsorção. As isoterma concavas são chamadas favoráveis, por descreverem processos onde ocorrem extrações de quantidades relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração de adsorvato no fluido. As isoterma convexas são chamadas desfavoráveis ou não favoráveis devido à sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações. Isoterma desfavoráveis são raras, mas muito importantes para entender o processo de regeneração, isto é, transferência de massa do sólido de volta para a fase fluida, quando a isoterma é favorável, este processo contrário também é conhecido como dessorção (McCABE, 1991).

As isoterma de adsorção podem ser obtidas em batelada, colocando em contato um volume fixo da solução com uma determinada quantidade de adsorvente, variando-se a concentração de cada solução. O sistema assim formado permanece sob agitação até o equilíbrio, para então ser obtida a quantidade adsorvida e a concentração que permanece em solução. Com estes dados é possível construir o gráfico de q_e versus C_e . Geralmente, encontram-se isoterma favoráveis, especialmente quando se utiliza carvão ativado, cujos

dados de equilíbrio são comumente ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich (SCHIMMEL, D., 2008).

Vários são os modelos matemáticos encontrados na literatura para descrever o comportamento das isotermas, destacando-se os modelos Henry, Temkin, Giles e Brunauer, Emmet, Teller (BET), sendo Langmuir e Freundlich os mais utilizados (FERRARI, L., 2009).

A isoterma de Langmuir considera que o soluto é adsorvido como uma monocamada na superfície homogênea do adsorvente, sendo que as moléculas adsorvidas não estão livres para se mover na superfície do mesmo, a superfície consiste de sítios de adsorção e todas as espécies interagem com um único tipo de sítio (MENEZES, M., 2010). A teoria de Langmuir assume que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza às aquelas que envolvem combinação química. As isotermas do tipo I, as mais comuns, geralmente são representadas pelo modelo de Langmuir, Equação 1 (FERRARI, L., 2009).

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente (mg soluto/g ads), $q_{m\acute{a}x}$, a máxima quantidade de adsorvato por unidade de massa de adsorvente necessária para a formação completa da monocamada da superfície (mg soluto/g ads), K_L , a constante de equilíbrio de Langmuir relacionada com a entalpia de adsorção (L/mg) e C_e , a concentração de equilíbrio (mg/L).

O cálculo do adimensional R_L (Equação 2) é uma forma de analisar a isoterma de Langmuir, este é um parâmetro de equilíbrio e é um indicativo que corresponde ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção. Para $R_L > 1$, o processo de adsorção é não favorável, para $R_L = 1$ é linear, para $0 < R_L < 1$ é favorável e para $R_L = 0$ é irreversível.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (2)$$

O modelo de Langmuir foi desenvolvido assumindo que o adsorvente possui um número limitado de posições disponíveis na superfície e que as moléculas podem ser adsorvidas até que todos os sítios superficiais disponíveis estejam ocupados, portanto, considera-se que as moléculas são adsorvidas apenas nos espaços livres do adsorvente (ORTIZ, N., 2000). Apesar de todas as limitações, a equação de Langmuir, se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas.

A isoterma de Freundlich (Equação 3) é uma equação empírica baseada na sorção sobre uma superfície heterogênea e corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção (FERRARI, L., 2009).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

onde K_F é a capacidade de adsorção de Freundlich, $((\text{mg/g})(\text{mg/L})^{-1/n})$ e n é o parâmetro que incorpora todos os fatores que afetam o processo de adsorção, tais como a capacidade e intensidade de adsorção.

A dedução matemática deste modelo admite uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato. O modelo de Freundlich não prevê a saturação do adsorvente, ou seja, quando C_{eq} tende ao infinito, q_{eq} também tende ao infinito (MENEZES, M., 2010; ORTIZ, N., 2000).

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Materiais

4.1.1 - Telefones celulares

Para realização do presente trabalho foram utilizados aparelhos celulares descartados, de diversas marcas, tamanhos e modelos, para assim representar uma amostra real de REEE, como mostra a Figura 9, a qual exibe alguns dos aparelhos utilizados. Os aparelhos foram coletados em assistências técnicas da cidade de Santa Maria, os mesmos não possuíam mais conserto e aproveitamento.



Figura 9 - Alguns modelos de aparelhos celulares utilizados na pesquisa.
Fonte: O autor, 2015.

4.1.2 - Reagentes

Para desenvolvimento do presente trabalho foram utilizados reagentes de pureza analítica, os quais se apresentam abaixo descritos e detalhados conforme sua utilização. Sendo todas as soluções preparadas a partir de água destilada produzida no Laboratório de Processos Ambientais (LAPAM).

- Acetona (C_3H_6O) P.A. – Marca VETEC
 - ✓ Utilizado para remoção dos polímeros das telas de LCD.
- Ácido Acético Glacial ($C_2H_4O_2$) P.A.– Marca SYNTH
 - ✓ Utilizado nas lixiviações à pressão atmosférica.
- Ácido Bórico (H_3BO_3) P.A. – Marca VETEC
 - ✓ Utilizado para compactação das amostras na análise em espectrômetro de fluorescência de raio-X (XRF –*X-ray Fluorescence*).
- Ácido Cítrico Anidro ($C_6H_8O_7$) P.A.– Marca SYNTH
 - ✓ Utilizado nas lixiviações à pressão atmosférica e pressão supercrítica.
- Ácido Clorídrico (HCl) P.A. – Marca SYNTH
 - ✓ Utilizado para preparo da água-régia.
- Ácido DL – Málico ($C_4H_6O_5$) P.A. – Marca SYNTH
 - ✓ Utilizado nas lixiviações à pressão atmosférica.
- Ácido Nítrico (HNO_3) P.A. – Marca VETEC
 - ✓ Utilizado para preparo da água-régia.
- Gás CO_2 em concentração de 99,5 %
 - ✓ Utilizado como fluido supercrítico no processo de extração de In.
- Indium (III) sulfate hydrate – Marca ALDRICH
 - ✓ Utilizado para preparo da solução sintética empregada na adsorção.
- Peróxido de Hidrogênio (35%) (H_2O_2) P.A. – Marca VETEC
 - ✓ Utilizado nas lixiviações à pressão atmosférica e pressão supercrítica.

4.2 - Métodos

Os aparelhos coletados passaram por diversas operações unitárias e análises a fim de caracterizar e recuperar o In presente nas telas de LCD. As etapas foram realizadas conforme o fluxograma mostrado na Figura 10, sendo cada etapa descrita posteriormente.

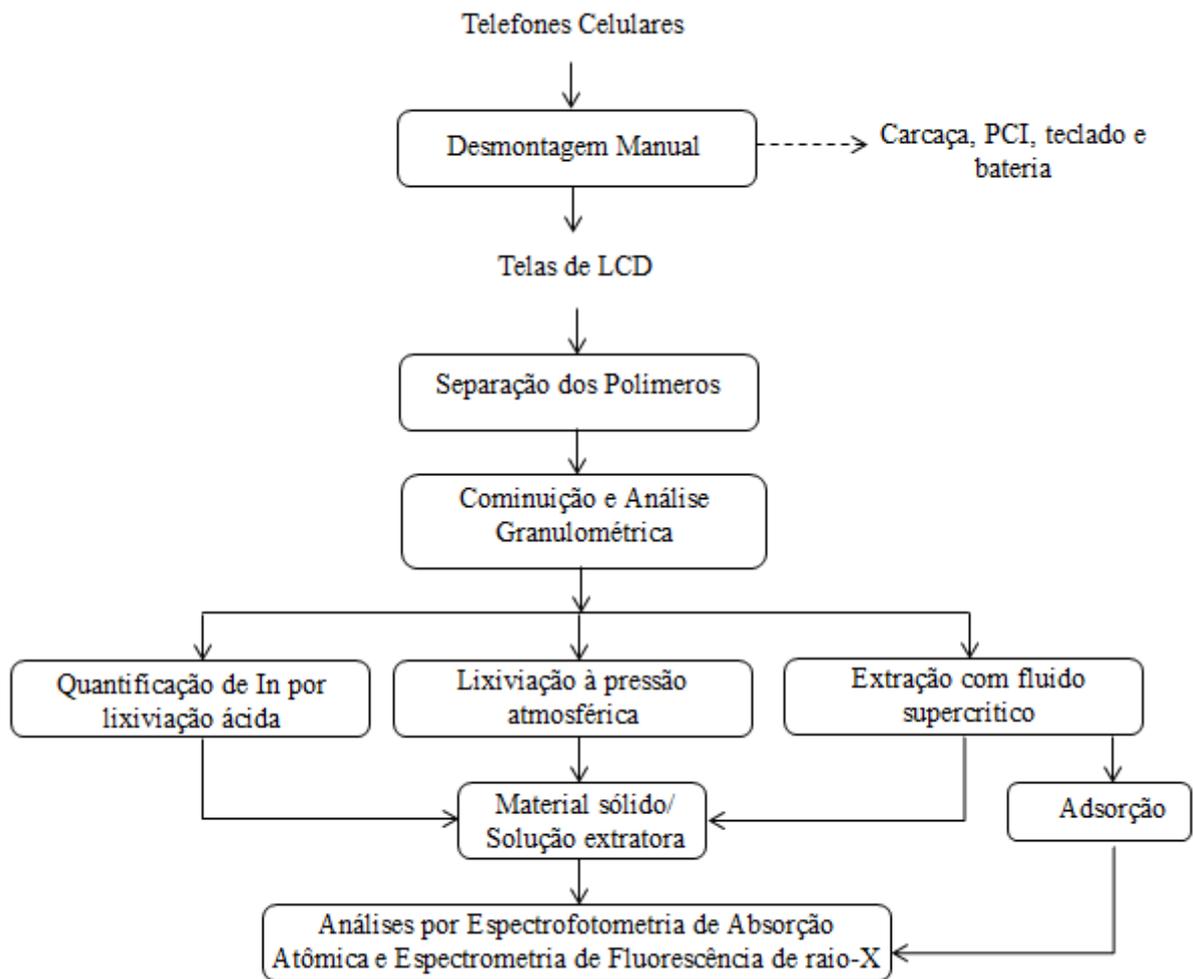


Figura 10 - Fluxograma do processo proposto para extração de In a partir de telas de LCD.
Fonte: O autor, 2015.

4.2.1 - Desmantelamento manual dos aparelhos

Os aparelhos celulares foram desmontados manualmente, com o uso de ferramentas, resultando em algumas partes principais, como: carcaça polimérica, placa de circuito impressa, teclado, bateria e tela de LCD.

As principais partes do telefone celular, obtidas na etapa de desmantelamento, foram separadas para serem destinadas a diferentes fins. As placas de circuito impresso e as baterias foram armazenadas para utilização em outros estudos de recuperação de diversos materiais, realizados na Universidade. Já as carcaças e os teclados dos aparelhos foram armazenados para posterior reciclagem.

As telas de LCD, objeto de estudo do presente trabalho, foram separadas para dar continuidade aos experimentos. Armazenou-se uma quantidade suficiente de telas, cerca de 120 unidades, para que fosse possível a realização dos diferentes testes a partir do mesmo material.

A estrutura polimérica que protege a tela, os conectores, os adesivos e outros polímeros presentes na mesma, que não estão aderidos tão fortemente ao ITO, foram retirados com o auxílio de ferramentas.

Porém, outros polímeros fazem parte da composição das telas. Estes não são possíveis de serem removidos manualmente, e muitas vezes dificilmente podem ser visualizados. Desta forma, se faz necessário o uso de reagentes químicos para auxiliar na remoção destes materiais, como foi proposto em estudo realizado por Silveira, A. et al. (2015).

4.2.2 - Separação dos polímeros das telas de LCD

As telas de LCD, separadas após o desmantelamento dos aparelhos celulares, foram submetidas à aplicação de solvente para retirada dos polímeros que ficam fortemente aderidos a suas superfícies e revestem o vidro, as quais não são removíveis manualmente. A remoção destes polímeros se faz necessária para obtenção de uma melhor cominuição do material e, conseqüentemente, menor tamanho de partícula.

A etapa de remoção destes polímeros consistiu na aplicação de acetona por um período de 24 h, a temperatura ambiente, no qual as telas ficaram submersas no solvente e o recipiente permaneceu coberto para evitar a evaporação do mesmo. A proporção de telas utilizadas para o volume de acetona foi de 1:10.

Estas condições de razão S:L, tempo de aplicação, bem como o tipo de solvente utilizado, foram determinadas como sendo as mais apropriadas para remoção dos polímeros em testes realizados por Silveira, A. et al. (2015). Os autores estudaram a aplicação de diversos solventes (acetona, tolueno, hexano, querosene, clorofórmio, etc) em temperaturas e razões S:L variadas, com e sem agitação, e então concluíram que a acetona, nas condições comentadas acima, foi o solvente ideal.

Após a etapa de remoção dos polímeros presentes nas telas de LCD, para melhor compreensão de qual material foi utilizado nas demais etapas do trabalho, as “telas de LCD”

passaram a ser denominadas de “telas de LCD processadas”. Já que a nomenclatura telas de LCD corresponde à estrutura completa do *display*, que não é o caso do material empregado.

4.2.3 - Cominuição e análise granulométrica

4.2.3.1 - Cominuição

As telas de LCD processadas, separadas dos aparelhos celulares coletados e livres de polímeros, passaram por uma cominuição com o objetivo de reduzir o tamanho do material. Estudos mostram que o tamanho da partícula e sua forma desempenham importante papel na extração de metais.

No processo de cominuição, as telas LCD processadas passaram por um moinho de bolas da marca Marconi (Figura 11). O processo de cominuição foi realizado durante o período de 4 h a uma frequência de 60 Hz (rpm). Estes parâmetros foram os que proporcionaram a melhor extração do metal desejado, conforme demonstraram estudos anteriores realizados por Silveira, A. et al. (2015).

O preenchimento do recipiente com as bolas de cerâmica foi de 40 % do seu volume. Já que a proporção recomendada é 30 a 50 % do volume do moinho preenchido com bolas (GOMIDE, 1980).



Figura 11 - Moinho de bolas utilizado para cominuição.

Fonte: O autor, 2015.

4.2.3.2 - Análise granulométrica

Após a etapa de cominuição, o material moído passou pela etapa de análise granulométrica. Esta etapa consiste em colocar o material em um conjunto de peneiras vibratórias de diversas aberturas de malha, da série *Tyler*. As peneiras vibratórias foram acopladas em um agitador magnético, conforme mostra a Figura 12.



Figura 12 - Conjunto de peneiras no agitador magnético.
Fonte: O autor, 2015.

Como mostra a figura acima, foram utilizadas peneiras de 35, 65, 100, 200, 325 e 400 *mesh* e o fundo coletor. O processo de agitação do conjunto de peneiras foi realizado durante 30 min e após as mesmas foram pesadas para determinação da quantidade de material retido em cada fração.

A partir dos dados obtidos foi possível determinar o diâmetro médio de Sauter da amostra cominuída, também conhecido como diâmetro superficial volumétrico, o qual é obtido através da Equação 4.

$$D_{Sauter} = \left(\frac{1}{\sum_{i=0}^n \frac{x_i}{dp_i}} \right) \quad (4)$$

onde x_i é a fração de massa retida sobre a peneira i e dp_i é o diâmetro médio de abertura da peneira i .

4.2.4 - Lixiviação à pressão atmosférica

O sistema utilizado para os experimentos de lixiviação foi composto por uma placa de aquecimento com agitador magnético e um frasco de 250 mL com três aberturas (balão de 3 bocas). Uma abertura permaneceu fechada durante os experimentos, em outra abertura foi inserido um termômetro e na terceira abertura foi conectado o sistema de arrefecimento, composto por condensador e banho ultratermostático com circulação à temperatura de 5°C para evitar as perdas por evaporação. O sistema é ilustrado na Figura 13.



Figura 13 - Sistema utilizado para o processo de lixiviação.

Fonte: O autor, 2015.

4.2.4.1 - Lixiviação com água régia

Após a classificação granulométrica das partículas de telas de LCD processadas, o pó obtido foi submetido à quantificação de In presente. Para isso, foi realizada lixiviação ácida com água-régia (HNO_3 e HCl na proporção de 1:3), a temperatura de 90 °C, razão S:L de 1:20 e tempo de processo de 180 min. Estas condições foram baseadas nos resultados obtidos por Silveira, A. et al. (2015) em seus estudos para remoção de In de telas de LCD processadas.

4.2.4.2 - Lixiviação com ácidos orgânicos

Posteriormente, o pó das telas de LCD processadas foi submetido às lixiviações ácidas à pressão atmosférica com diferentes concentrações de ácido málico, cítrico e acético com diversas temperaturas e proporção soluto:solvente, para a escolha da melhor condição experimental para a extração do In que compõe a tela de LCD. Os experimentos de lixiviação nas diferentes condições experimentais foram divididos em cinco etapas, que são descritas a seguir.

1ª etapa: Efeito da temperatura na extração de In

A primeira etapa consistiu em estudar a melhor temperatura de processo, as temperaturas empregadas foram 30, 50, 70 e 90 °C, enquanto as demais variáveis permaneceram fixas: tempo de reação de 1 hora; volume de peróxido de 10 %, razão sólido:líquido de 1:20 e concentração do ácido de 1 molar.

2ª etapa: Efeito da concentração de ácido na extração de In

Após obtenção da melhor temperatura de extração de In, estudou-se na segunda etapa o emprego de diferentes concentrações de ácidos: 0,5 molar, 1,0 molar, 1,5 molar e 2 molar. As outras variáveis continuaram fixas, incluindo agora a melhor temperatura obtida nos experimentos anteriores.

3ª etapa: Efeito da razão sólido:líquido na extração de In

Com as melhores condições de temperatura e concentração de ácido definidas para uma maior extração do metal desejado, seguiu-se os demais testes onde se avaliou a melhor relação sólido:líquido: 1:10, 1:20, 1:30 e 1:50.

4ª etapa: Efeito do volume de peróxido na extração de In

Nesta etapa foi estudado o volume de peróxido de hidrogênio adicionado ao sistema que proporcionou maior extração de In. Foram utilizadas quantidades de 0, 5, 10 e 15 % do volume.

O peróxido de hidrogênio é comumente utilizado como oxidante forte em combinação com ácidos para melhorar o desempenho na extração de metais. Sua concentração e a temperatura de processo são considerados os fatores que mais influenciam a extração de metais a partir de REEE (PETTER, P. H., 2012; TUNCUK, A. et al., 2012).

5ª etapa: Efeito do tempo de processo na extração de In

Com as variáveis de processo definidas (temperatura, concentração de ácido, proporção sólido:líquido e volume de peróxido), realizou-se investigação do melhor tempo do

processo de lixiviação. Para isso, todas as demais variáveis foram fixadas nas melhores condições já estabelecidas e variou-se o tempo de processo em 10 min, 20 min, 30 min, 60 min, 2 horas e 3 horas. Esta foi a quinta e última etapa das extrações por lixiviação.

A Tabela 3 apresenta as condições operacionais de cada experimento durante as cinco etapas de processo.

Tabela 3 - Condições utilizadas nos experimentos de lixiviação.

| Etapa | Temperatura (°C) | Concentração de ácido (M) | S:L (g:mL) | Vol. H₂O₂ (%) | Tempo (min) |
|----------------|-------------------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------|
| 1 ^a | 30; 50; 70 e 90 | 1,0 | 1:20 | 10 | 60 |
| 2 ^a | 90 | 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 | 1:20 | 10 | 60 |
| 3 ^a | 90 | 1,0 | 1:10; 1:20; 1:30 e 1:50 | 10 | 60 |
| 4 ^a | 90 | 1,0 | 1:20 | 0; 5; 10 e 15 | 60 |
| 5 ^a | 90 | 1,0 | 1:20 | 5 | 10; 20; 30; 60; 120 e 180 |

4.2.5 - Extração com fluido supercrítico

Para realização das extrações com fluido supercrítico foi utilizado o sistema mostrado na Figura 14. O reator utilizado possui volume interno de 89 mL e é constituído por aço inox 304, revestido internamente com teflon. O mesmo é encamisado, o que permite o controle de temperatura a partir de um banho ultratermostático com circulador (Quimis, modelo Q214M2). O CO₂ (99,5 %) é fornecido ao sistema já pressurizado e a pressão requerida é alcançada a partir de uma bomba de alta pressão do tipo seringa (Teledyne ISCO, modelo 500D). O sistema conta também com um banho ultratermostático para resfriamento da bomba, o qual permaneceu a 4 °C durante os experimentos.

Para todos os testes de EFS foi utilizado ácido cítrico, pois o mesmo apresentou resultados levemente superiores ao ácido málico quando realizados os experimentos de lixiviação à pressão ambiente.

A amostra de pó de LCD processada, a solução ácida e o peróxido de hidrogênio foram colocados no interior do reator para realização dos experimentos. Após os testes, as soluções lixiviadas foram separadas das partículas sólidas através da válvula existente na

saída do reator em um recipiente coletor.

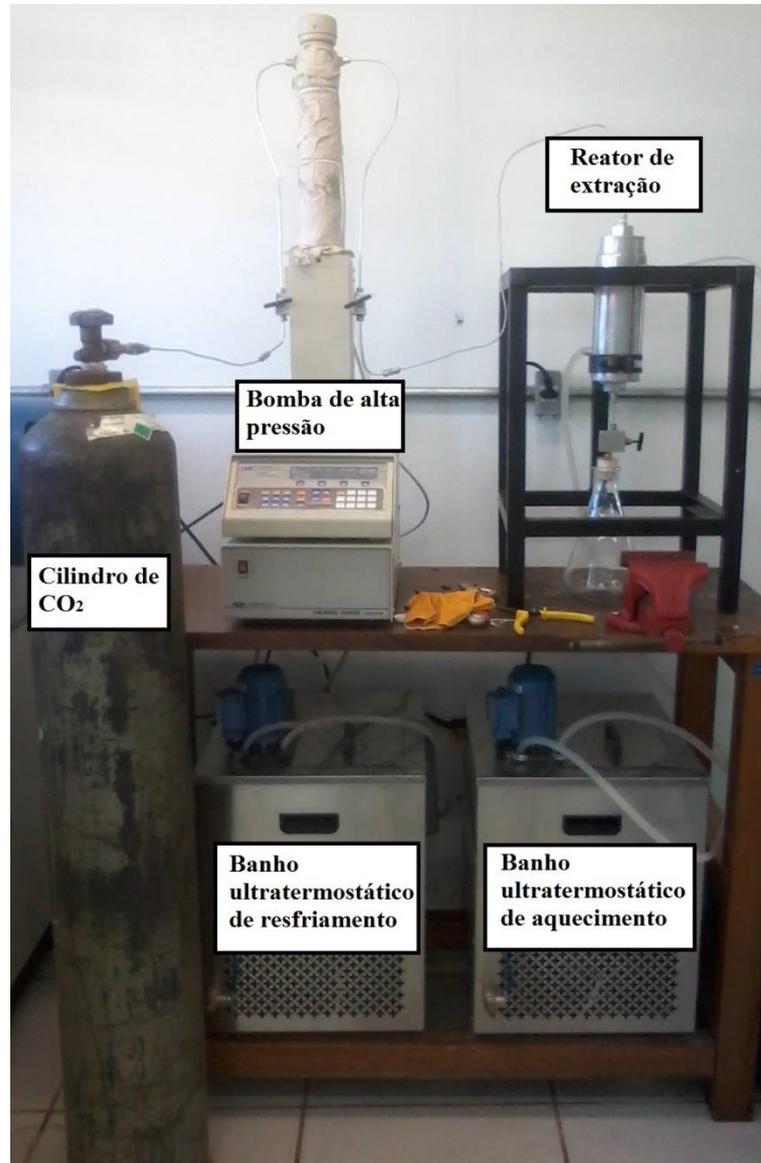


Figura 14 - Sistema utilizado para extração supercrítica.

Fonte: O autor, 2015.

Quanto à temperatura e pressão, as extrações supercríticas foram realizadas a 35 °C e 80 bar, condições levemente superiores a pressão e temperatura mínimas para CO₂ se comportar como fluido supercrítico (LIN, F. et al., 2014).

4.2.5.1 - Efeito do tempo na extração supercrítica de In

Primeiramente, estudou-se o efeito da variação do tempo de operação na extração de In a partir de telas de LCD processadas, como apresentado pela Tabela 4, utilizando-se as melhores condições de concentração de ácido, razão S:L e volume de peróxido determinadas na lixiviação à pressão ambiente.

Tabela 4 - Condições utilizadas nos experimentos de EFS.

| Experimento | Tempo (min) | Temperatura (°C) | Pressão (bar) | Concentração de ácido (1M) | S:L (g:mL) | Vol. H₂O₂ (%) |
|--------------------|--------------------|-------------------------|----------------------|-----------------------------------|-------------------|--------------------------------------------|
| 1 | 5 | 35 | 80 | 1 | 1:20 | 5 |
| 2 | 15 | 35 | 80 | 1 | 1:20 | 5 |
| 3 | 20 | 35 | 80 | 1 | 1:20 | 5 |
| 4 | 30 | 35 | 80 | 1 | 1:20 | 5 |
| 5 | 60 | 35 | 80 | 1 | 1:20 | 5 |

4.2.5.2 - Efeito da temperatura e pressão na extração supercrítica de In

Após determinação do melhor tempo de extração, foram realizados testes com diferentes temperaturas e pressões supercríticas, conforme indicado na Tabela 5. Trabalhou-se com temperaturas de 60 e 80 °C e pressões de 100 e 150 bar para definição das condições que resultam em maior extração de In. Condições experimentais semelhantes foram utilizadas por Chou e Yang (2008) enquanto estudava a extração In utilizando CO₂ como fluido supercrítico. Os autores realizaram experimentos variando a temperatura entre 60, 70 e 80 °C e a pressão entre 2000 e 3000 psi, aproximadamente 140 e 210 bar, respectivamente.

Tabela 5 - Condições dos experimentos de EFS variando Tc e Pc.

| Experimento | Tempo (min) | Temperatura (°C) | Pressão (bar) | Concentração de ácido (1M) | S:L (g:mL) | Vol. H₂O₂ (%) |
|--------------------|--------------------|-------------------------|----------------------|-----------------------------------|-------------------|--------------------------------------------|
| 6 | 30 | 60 | 80 | 1 | 1:20 | 5 |
| 7 | 30 | 60 | 100 | 1 | 1:20 | 5 |
| 8 | 30 | 60 | 150 | 1 | 1:20 | 5 |
| 9 | 30 | 80 | 80 | 1 | 1:20 | 5 |
| 10 | 30 | 80 | 100 | 1 | 1:20 | 5 |
| 11 | 30 | 80 | 150 | 1 | 1:20 | 5 |

4.2.5.3 - Efeito do volume de peróxido na extração supercrítica de In

Com a definição das melhores condições de tempo, temperatura e pressão de extração no processo supercrítico, foi realizada a tentativa de redução do volume de peróxido de hidrogênio para abaixo de 5 %. Para isso, testes com 1 e 3 % de volume de H₂O₂ foram realizados.

4.2.6 - Adsorção de In

Para o processo de adsorção do metal foi utilizada uma incubadora Shaker SL 222, como ilustra a Figura 15. A mesma possui encaixe para que os erlenmeyers sejam acoplados e sistema de agitação com controle digital.



Figura 15 - Processo de adsorção realizado em incubadora shaker.
Fonte: O autor, 2015.

Primeiramente, realizaram-se testes utilizando-se uma solução sintética de In acidificada com ácido cítrico ($\text{pH} = 0$) e com concentração de 30 mg/L, para simular a solução real obtida no processo de extração com fluido supercrítico. Foram utilizados como adsorventes carvão ativado e *Spirulina*, em concentrações que variaram de 30 mg/L até 1 g/L. Os testes foram realizados em batelada à temperatura ambiente ($23\text{ }^{\circ}\text{C}$), com agitação de 250 rpm, durante 4 h na incubadora shaker.

Após, utilizou-se a solução real obtida da melhor condição do processo de EFS e a concentração de adsorvente que proporcionou melhor resultado para recuperação do In oriundo das telas de LCD processadas presente em solução.

4.2.7 - Métodos analíticos

Após os experimentos de lixiviação, a solução da extração passou por procedimento de filtração em papel filtro Whatman e foi armazenada para posterior análise da quantidade de material extraído.

A solução ácida filtrada e diluída foi então analisada por espectrofotometria de absorção atômica de chama (AAS – *Atomic Absorption Spectrometry*) série 240FS AA, da marca Agilent.

Para confirmação da extração de In, o pó foi analisado, antes e após os processos de lixiviação à pressão ambiente que durou 180 min, em um espectrômetro de fluorescência de raio-X (XRF –*X-ray Fluorescence*) modelo EDX-720, da marca Shimadzu. Para análise, as amostras foram misturadas com ácido bórico na proporção de 1:1 e prensadas em um aparelho a 150 KN para que houvesse melhor compactação do material e ficassem na forma de pastilhas, que então foram fixadas no recipiente do aparelho.

Nos experimentos à alta pressão, a solução extraída ao final do experimento foi diluída e analisada por AAS para quantificação do In extraído, sem necessidade de filtração, já que para a realização do experimento foi inserido papel filtro na parte inferior do reator.

Para determinação do percentual de remoção de In obtido no processo de adsorção foi realizada filtração da solução após as 4 h de experimento e análise por AAS, como nos demais processos.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Desmantelamento manual dos aparelhos

Após coleta dos telefones celulares e desmantelamento manual dos mesmos se obteve as partes principais: carcaça, placa de circuito impresso, teclado, bateria e tela de LCD.

A tela de LCD, Figura 16, foi separada das demais partes que compõem os telefones celulares para posterior remoção de suas estruturas poliméricas e de seus conectores. As telas utilizadas apresentavam diferentes tamanhos por terem sido obtidas de celulares de diversos modelos e assim representarem uma amostragem real de resíduos eletroeletrônicos.



Figura 16 - Tela de LCD utilizada na pesquisa.

Fonte: O autor, 2015.

A estrutura polimérica branca que envolvia a tela de LCD, as demais estruturas como conectores, adesivos, filmes e folhas foram separados das telas obtidas do desmantelamento para que somente as telas de LCD participassem do processo de extração, como pode ser visualizado na Figura 17.

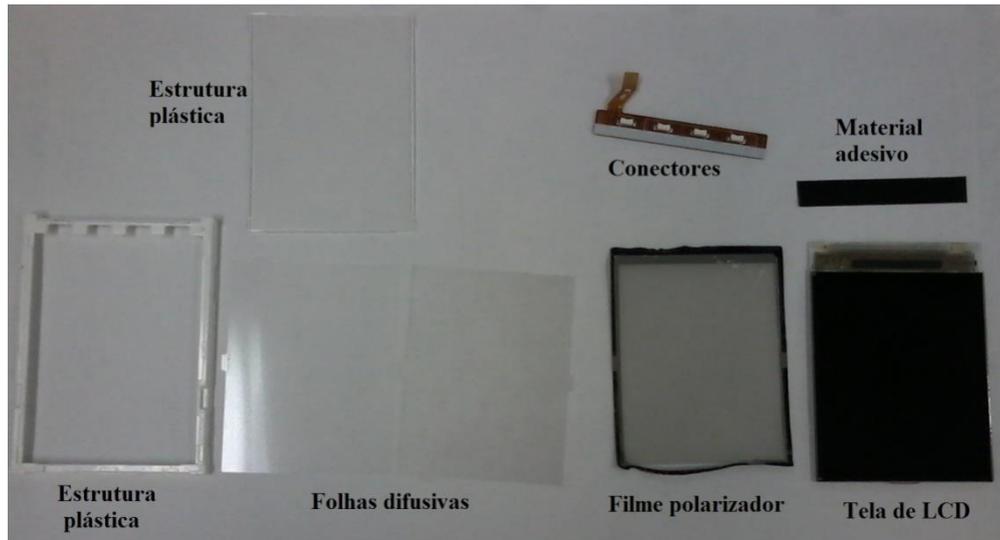


Figura 17 - Principais partes da tela de LCD de um telefone celular.

Fonte: O autor, 2015.

Estas estruturas foram separadas para serem estudadas em trabalhos futuros, enquanto que as telas de LCD seguiram para a próxima etapa do processo, onde foi realizada a remoção dos polímeros fortemente aderidos.

5.2 - Remoção dos polímeros das telas de LCD

Após um período de 24 h em banho de acetona, os polímeros que antes se encontravam fortemente aderidos, puderam ser facilmente removidos com o auxílio de uma pinça, como mostra a Figura 18.

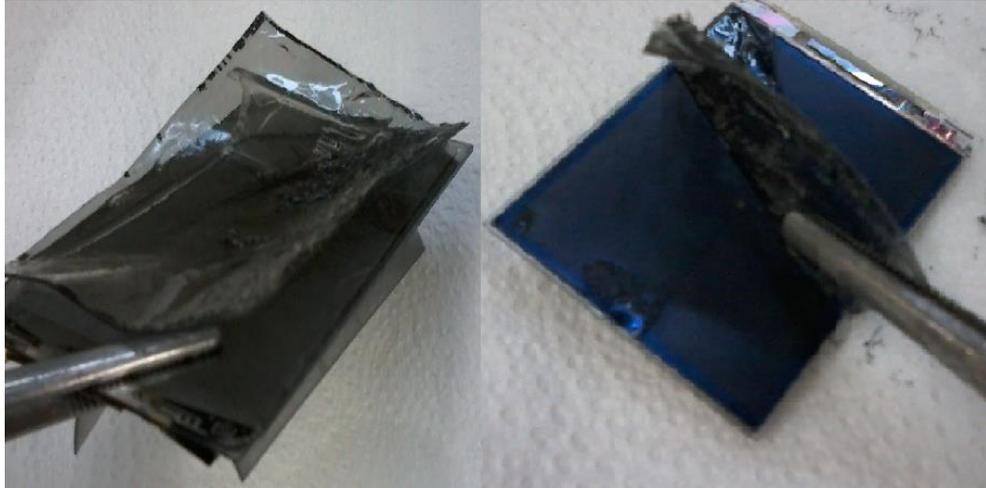


Figura 18 - Separação dos polímeros após aplicação do solvente.

Fonte: O autor, 2015.

Assim, restou somente o painel contendo vidro e o óxido de estanho e índio, o qual foi denominado de tela de LCD processada. A acetona além de ser eficiente na separação do polímero, apresenta baixa toxicidade quando comparada com outros solventes como hexano, tolueno, querosene, entre outros.

A acetona também pode ser reutilizada várias vezes, o que diminui o gasto com solvente e contribui para tornar o processo de remoção dos polímeros viável economicamente.

5.3 - Análise granulométrica da tela de LCD processada

Após a remoção dos polímeros, as telas de LCD processadas passaram pelas etapas de moagem e análise granulométrica como descrito anteriormente. Percebeu-se que a moagem aplicada ao material foi eficiente para redução do tamanho das partículas do mesmo, pois as maiores frações foram retidas nas peneiras de maior *mesh*, ou seja, peneiras de menor diâmetro.

Como partículas menores facilitam o processo de lixiviação através da melhor dissolução das mesmas nas soluções de extração, as partículas com diâmetro igual ou menor a 150 μm , das peneiras que reteram a maior quantidade de material, foram misturadas para serem utilizadas nas etapas seguintes do processo. Através da aplicação dos dados obtidos na

análise granulométrica na Equação 4, obteve-se o diâmetro médio de Sauter da amostra, o qual resultou em valor de 67,4 μm .

A amostra resultante da mistura das peneiras de 100, 200, 325 e 400 *mesh* foram então submetidas aos processos de lixiviações para quantificação e extração do In presente nas mesmas, sendo os resultados mostrados a seguir.

5.4 - Lixiviações ácidas à pressão atmosférica

5.4.1 - Quantificação de In presente no pó das telas de LCD processadas

Na lixiviação com água régia o ensaio teve duração de 180 min, razão S:L de 1:20, a 90 °C onde obteve-se 602 mg de In para cada kg de tela de LCD processada. Este resultado foi utilizado como padrão de extração, representando a extração máxima (100 %) para avaliar a quantidade de índio extraída das telas de LCD processadas nas demais lixiviações.

Faz-se necessária a fixação deste padrão devido a grande variação da quantidade de In presente nas telas de LCD considerada por diferentes autores. Enquanto Wang (2008) considera que a quantidade de In em telas LCD descartadas é 102 mg/Kg de telas, Kunihiko, T. (2009) considera que a quantidade de In, em telas LCD de telefones celulares, é de 1400 mg/Kg de telas. Para Silveira, A. et al. (2015) o conteúdo de In presente nas telas de LCD de telefones celulares é de 613 mg/kg de telas.

5.4.2 - Efeito da temperatura de lixiviação

A primeira condição estudada nos experimentos de lixiviação foi a de melhor temperatura de operação, mantendo-se os demais parâmetros constantes, como comentado anteriormente (Tabela 3). Os valores de concentração de In, expressos em mg de In por kg de telas de LCD processadas, obtidos para os experimentos a 30, 50, 70 e 90 °C são apresentados na Figura 19.

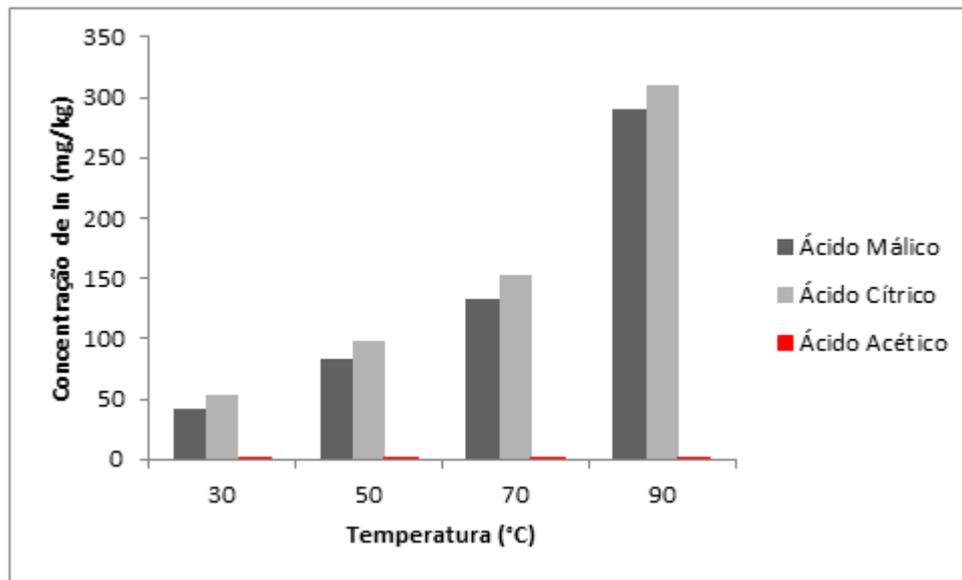


Figura 19 - Efeito da temperatura no processo de lixiviação das telas de LCD processadas, utilizando ácido 1 M, razão S:L de 1:20, vol. H₂O₂ de 10 %, durante 60 min.

Como visualizado na figura acima, a lixiviação do metal é expressivamente afetada pela temperatura de processo, pois a elevação da mesma aumenta expressivamente a concentração de In extraído utilizando os ácidos málico e cítrico. O mesmo não foi observado para o ácido acético, onde a concentração de In não foi significativa, sendo este ácido considerado como não apropriado para o estudo, já que na temperatura de 90 °C, melhor condição, a extração de In foi de 0,1 % (0,6 mg/kg). Logo, o mesmo não foi testado nas demais etapas.

Os resultados mostram que as lixiviações a 30 °C com ácido málico e ácido cítrico, proporcionaram extração de In na concentração de 41,3 e 52,9 mg/kg respectivamente. A 90 °C, essas concentrações aumentam para 290,3 mg/kg utilizando-se ácido málico e para 310,7 mg/kg na lixiviação com ácido cítrico.

Desta forma, fica evidente que se elevando a temperatura, a lixiviação de In é favorecida e que dentre as temperaturas estudadas, a que proporcionou melhores resultados foi a lixiviação realizada a 90 °C, onde a extração do metal foi sete vezes maior para o ácido málico e seis vezes maior para o ácido cítrico, quando comparada com a lixiviação na temperatura de 30 °C. Este comportamento ocorre porque na maioria dos casos dos processos de lixiviação, a elevação da temperatura aumenta a solubilidade do material que está sendo extraído, favorecendo o processo.

Resultados semelhantes foram obtidos por Wu, F. et al. (2010a) e Wu, F. et al. (2010b), ao utilizarem ácido cítrico e ácido málico, respectivamente. Em ambos os estudos recuperou-se Li e Co a partir de baterias de Li-íon testando diferentes condições de temperatura, entre outros parâmetros. Os autores perceberam que independente do ácido utilizado, málico ou cítrico, o aumento na temperatura de lixiviação gera aumento na eficiência do processo. Dentre as temperaturas estudadas, a que mais favoreceu o processo de lixiviação foi a de 90 °C, resultando em eficiência de 99 % para Li e 91 % para de Co ao utilizar ácido cítrico. Para o ácido málico, os valores de eficiência obtidos foram de 99 % para Li e 93 % para Co.

Considerando o valor de 602 mg/kg obtido na lixiviação com água régia como 100 % de extração de In a partir de telas de LCD processadas, obteve-se para a temperatura de 90 °C, utilizando ácido málico e cítrico, a porcentagem de 48,2 e 51,6 % de In, respectivamente.

5.4.3 - Efeito da concentração dos ácidos

A partir dos resultados obtidos nos testes anteriores, que determinaram a melhor condição de temperatura ($T = 90\text{ °C}$), procederam-se os experimentos para determinação da melhor concentração de ácido utilizada para o processo de lixiviação. Os resultados destes experimentos são mostrados pela Figura 20.

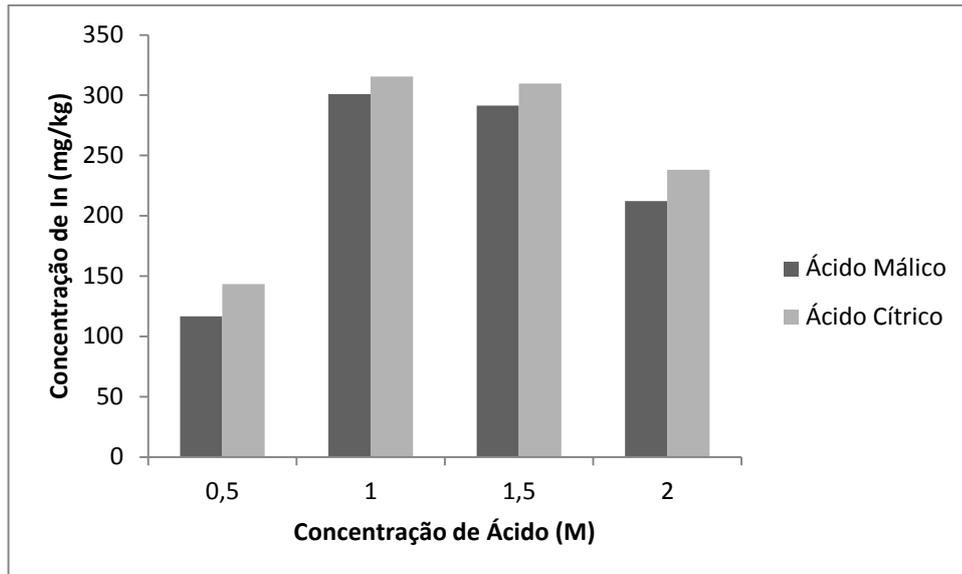


Figura 20 - Efeito da concentração de ácido no processo de lixiviação das telas de LCD processadas, utilizando razão S:L de 1:20, a 90 °C, vol. H₂O₂ de 10 %, durante 60 min.

A partir dos dados mostrados pela Figura 20, pode-se verificar que a melhor concentração de ácido, tanto para ácido málico quanto para o ácido cítrico, foi a condição de 1 M. Esta concentração de ácido resultou na extração de In na concentração de 300,9 e 315,5 mg/kg ou 49,9 e 52,4 %, para ácido málico e cítrico, respectivamente.

Os testes com 0,5 e 2 M de ácido resultaram em valores de concentração de In bastante inferiores. Já os testes realizados com concentração de 1,5 M de ácido proporcionaram extração de 291,4 mg/kg para o ácido málico e 309,7 mg/kg para o ácido cítrico, valores bem próximos dos que foram obtidos quando se utilizou 1 M de ácido. Porém, a concentração inferior (1 M) requer menor gasto do reagente, o que além de ser positivo financeiramente, também é uma vantagem para o ambiente. Assim, esta foi a concentração adotada para a condução dos demais experimentos.

Wu, F. et al. (2010a) e Wu, F. et al. (2010b) obtiveram os melhores resultados para recuperação de Co e Li utilizando concentrações de ácido cítrico 1,25 M e ácido málico 1,5 M. Os experimentos foram realizados a 90 °C, razão de 1:20, no tempo de 30 min para o ácido cítrico e de 40 min para o ácido málico. Apesar de tratarem de metais diferentes do estudado no presente trabalho, o fato de serem utilizados os mesmos ácidos permite esta comparação, a qual mostra que as concentrações empregadas e consideradas como mais eficientes foram bastante próximas.

Virolainen, S. et al. (2011), que utilizaram ácidos convencionais, como ácido sulfúrico e clorídrico, para recuperação de In e Sn a partir de painel de ITO, observaram aumentos

consideráveis na taxa de lixiviação aumentando a concentração dos ácidos e 0,1 para 1 M. Os pesquisadores obtiveram seus melhores resultados, para ambos os metais, índio e estanho, na concentração de 1 M, com dissolução completa dos mesmos.

O resultado também se encontra de acordo com o obtido por Silveira, A. et al. (2015) quando utilizou ácido sulfúrico para extração de In de telas de LCD de aparelhos celulares obsoletos. Os autores obtiveram os melhores resultados quando empregaram o ácido na concentração de 1 M, resultando em 554 ppm do metal. Enquanto concentrações de 0,1 e 0,5 M, proporcionaram extrações de 250 e 436 ppm de In, respectivamente.

5.4.4 - Efeito da razão sólido:líquido

Com a temperatura de processo e a melhor concentração dos ácidos definidos, realizou-se os testes para determinação da melhor razão sólido:líquido, sendo os resultados mostrados na Figura 21.

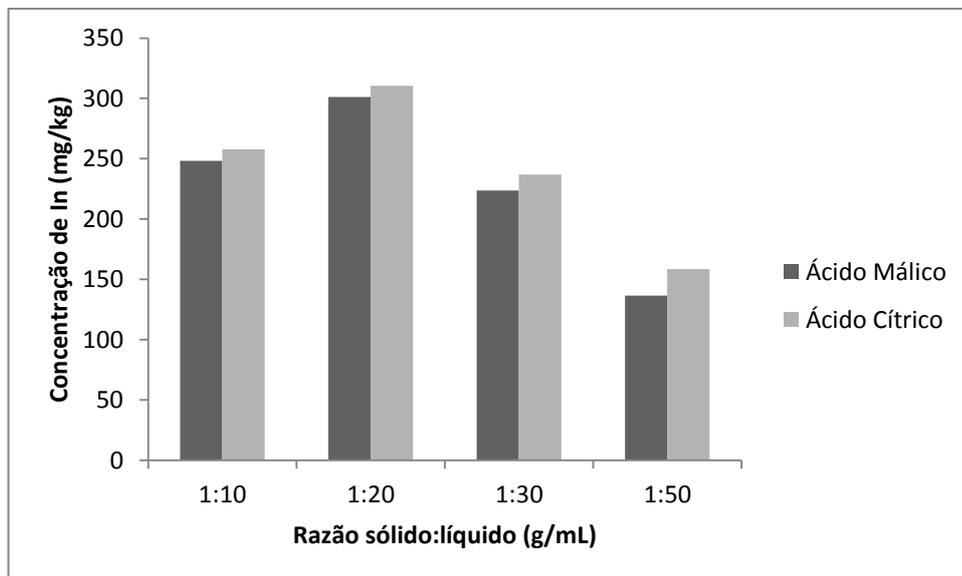


Figura 21 - Efeito da razão sólido:líquido no processo de lixiviação das telas de LCD processadas, utilizando temperatura de 90 °C, ácido 1 M, vol. H₂O₂ de 10 %, durante 60 min.

A Figura 21 mostra que a razão de 1:20 foi a que proporcionou maior extração de In, 301,2 e 310,5 mg/kg ou 50,0 e 51,6 % para os ácidos málico e cítrico, respectivamente. Os testes utilizando-se maior volume de reagente (1:30 e 1:50) demonstraram resultados bem inferiores para concentração de In extraída. Como para a indústria, a economia de reagentes possui grande importância, o melhor valor alcançado, no teste de razão 1:20, se torna ainda mais satisfatório, já que não foi necessário o uso excessivo dos solventes para obtenção deste resultado.

Silveira, A. et al. (2015) obteve resultado semelhante ao recuperar In a partir de celulares obsoletos, utilizando lixiviação com H_2SO_4 em concentração de 1 M, a temperatura de 90 °C e tempo de operação de 1 h. Os autores testaram diferentes razões S:L (1:10, 1:20, 1:50 e 1:100) e observaram que a partir da condição 1:20 a quantidade de metal extraído praticamente não se altera, e mesmo a razão de 1:50 proporcionar resultado ligeiramente superior, não é necessário utilizar uma proporção maior de reagente para a lixiviação de In.

5.4.5 - Efeito do volume de H_2O_2

Após avaliação e definição das condições anteriores (temperatura, concentração de ácido e razão sólido:líquido), estudou-se o emprego de diferentes volumes de H_2O_2 a 90 °C, com 1 M de ácido e razão sólido:líquido de 1:20. O tempo de processo foi de 60 min e resultou nos valores apontados no gráfico da Figura 22.

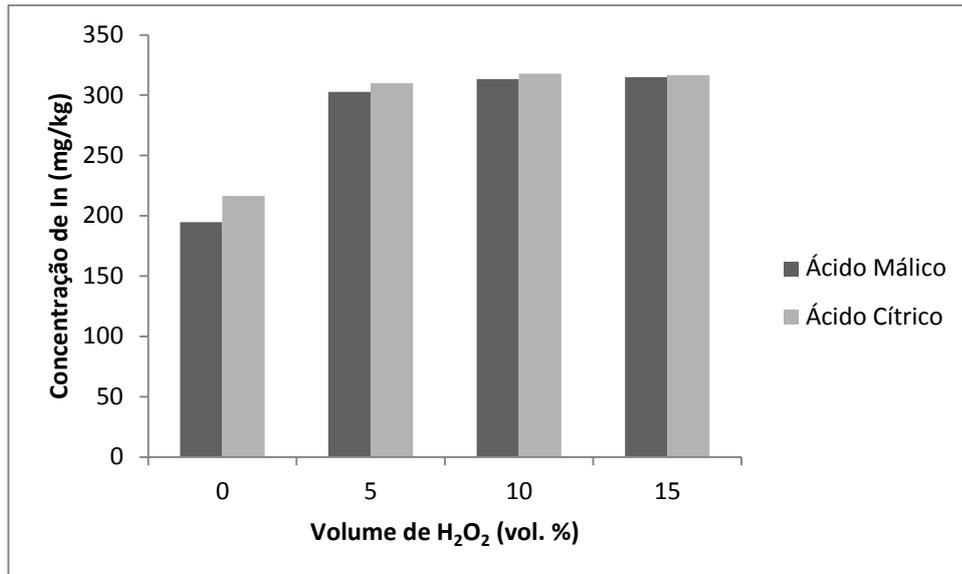


Figura 22 - Efeito do volume de H₂O₂ no processo de lixiviação das telas de LCD processadas, utilizando temperatura de 90 °C, ácido 1 M, razão S:L de 1:20, durante 60 min.

O volume de peróxido de hidrogênio de 5 % resultou em concentração de In de 302,8 mg/kg (50,3 %) quando utilizado ácido málico e concentração de 309,9 mg/kg (51,5 %) para a lixiviação com ácido cítrico. Volumes testados acima deste valor, 10 e 15 %, não demonstraram aumento expressivo na concentração de In extraída, a qual permaneceu praticamente constante como pode ser observado na Figura 22.

Os testes realizados na ausência de H₂O₂ não resultaram em valores de concentração de In satisfatórios, indicando que sua presença, mesmo que em volume reduzido, se faz importante para o processo de lixiviação do metal.

Wu, F. et al. (2010b) estudando a reciclagem de baterias de Li-íon também observaram que a eficiência da lixiviação de Co aumentou significativamente com um aumento na quantidade de H₂O₂ utilizado em comparação com a eficiência da lixiviação na ausência do mesmo. Para os autores, o volume de 2 % de H₂O₂ foi o que gerou os melhores resultados para extração de Co e Li. Notou-se ainda, que a partir deste volume o aumento na eficiência da lixiviação é insignificante.

Para Amine, K. et al. (2013), a presença de H₂O₂ é fundamental para o processo de lixiviação de baterias Li-íon de notebooks com finalidade de recuperar Co e Li. Pois, ao utilizarem outro ácido orgânico, o ácido aspártico, perceberam que a eficiência do processo é de apenas 1 % sem a presença do H₂O₂, já com o volume de 4 % de H₂O₂, foi possível a lixiviação de ambos os metais com 60 % de eficiência.

A importância da utilização de H_2O_2 foi ressaltada por Yang, J. et al. (2013) ao utilizarem ácido acético para lixiviar baterias de chumbo-ácido. Os autores descobriram que com o auxílio de H_2O_2 uma baixa concentração de ácido acético é necessária para converter $Pb(IV)$ insolúvel em $Pb(II)$ solúvel, acelerando assim o processo de lixiviação.

5.4.6 - Efeito do tempo de lixiviação

Finalmente foram conduzidos experimentos para determinação do melhor tempo de processo de lixiviação. O estudo do tempo de operação que resulta em maior concentração do metal foi conduzido nas condições determinadas anteriormente e fixadas a $90\text{ }^\circ\text{C}$, concentração de 1 M de ácido, razão 1:20 e volume de H_2O_2 de 5 %, resultando nos dados que podem ser observados na Figura 23.

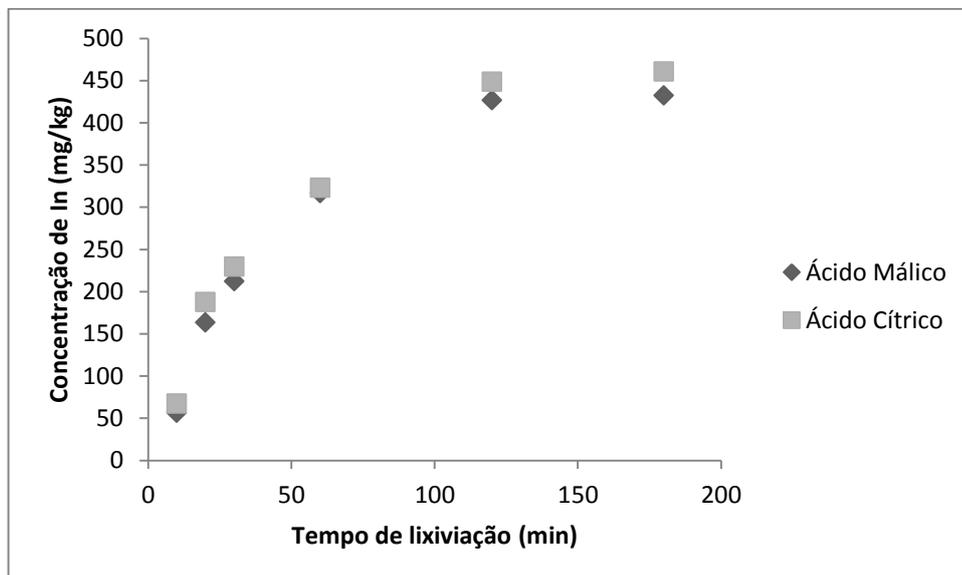


Figura 23 - Efeito do tempo no processo de lixiviação das telas de LCD processadas, utilizando temperatura de $90\text{ }^\circ\text{C}$, com ácido 1M, razão S:L de 1:20 e vol. H_2O_2 de 5 %.

Como pode ser analisado na figura acima, os tempos iniciais, 10, 20 e 30 min, foram insuficientes para lixiviação do In contido nas telas de LCD processadas. O experimento conduzido durante o período de 60 min resultou na concentração de In de 316,5 e 322,8

mg/kg ou 52,6 e 53,6 % para os ácidos málico e cítrico, respectivamente. Porém, resultados melhores foram obtidos quando o tempo de lixiviação foi de 120 e 180 min.

Os valores obtidos nos experimentos que duraram 180 min foram ligeiramente superiores aos experimentos com 120 min de duração. No primeiro caso, concentrações de In de 432,3 e 460,8 mg/kg (71,8 e 76,5 %) foram obtidas para o ácido málico e cítrico, respectivamente. Já os experimentos que duraram 120 min resultaram em 426,6 mg/kg (70,9 %) quando utilizado ácido málico e 448,5 mg/kg (74,5 %) para a lixiviação com ácido cítrico como agente lixiviante.

No entanto, como industrialmente tempos longos de processo geram maiores custos, os experimentos com duração de 120 min se tornam mais vantajosos, já que a condução da extração por período de mais uma hora gera pequeno aumento na concentração, como visto nos dados fornecidos pelo experimento de 180 min em relação ao de 120 min.

5.5 - Análise de fluorescência de raio-X

A amostra de pó de LCD processada obtida após a classificação granulométrica e a amostra obtida no papel filtro após a filtragem da solução da lixiviação com ácido cítrico que durou 180 min foram analisadas por fluorescência de raio-X, resultando na composição apresentada na coluna A e B, respectivamente, da Tabela 6.

Esta análise foi realizada com o objetivo de confirmar o processo de lixiviação, e principalmente com o intuito de verificar a extração de Sn, já que na análise por absorção atômica não foi investigada a concentração deste metal.

Como pode ser visualizado, a composição apresentada indica que houve o processo de lixiviação do elemento In, já que o mesmo não foi detectado na amostra B, a qual passou pelo processo de lixiviação ácida. Porém, o óxido de estanho, mesmo que em pequena quantidade, permaneceu na amostra analisada após a lixiviação ácida, o que indica que o processo foi seletivo para o In, sendo necessário outro processo para promover uma extração de Sn mais eficaz, que permita reduzir o mesmo a uma quantidade indetectável.

Tabela 6 - Resultado da análise de fluorescência de raio-X.

| Elemento | A (%) | B (%) |
|------------------------------------|--------------|--------------|
| SiO ₂ | 66,10 | 68,44 |
| Al ₂ O ₃ | 17,81 | 14,94 |
| CaO | 5,44 | 5,03 |
| Na ₂ O | 3,14 | 3,56 |
| SrO | 1,99 | 1,90 |
| MgO | 2,61 | 2,50 |
| BaO | 0,48 | 0,47 |
| As ₂ O ₃ | 0,18 | 0,16 |
| SnO₂ | 0,07 | 0,04 |
| In₂O₃ | 0,06 | 0,00 |
| Outros | 2,12 | 2,95 |

A = amostra antes da lixiviação; B = amostra após lixiviação.

5.6 - Extração com CO₂ supercrítico

5.6.1 - Efeito do tempo na EFS

Os experimentos realizados à temperatura e pressão supercrítica ($T_c = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ e $P_c = 80 \text{ bar}$), onde se variou o tempo de extração entre 5 e 60 min, resultaram nos dados mostrados no gráfico da Figura 24.

Como observado, a extração de In apresentou comportamento crescente à medida que o tempo de processo foi aumentando. Este comportamento seguiu até o tempo 30 min, onde se obteve concentração de In de 436,7 mg/kg (72,5 %). Após este período, notou-se que a concentração de In extraída decresceu, possivelmente devido à degradação do H₂O₂, sendo este fundamental para que ocorra a extração do metal, como observado quando se realizou testes sem a presença do oxidante e não se obteve resultados satisfatórios.

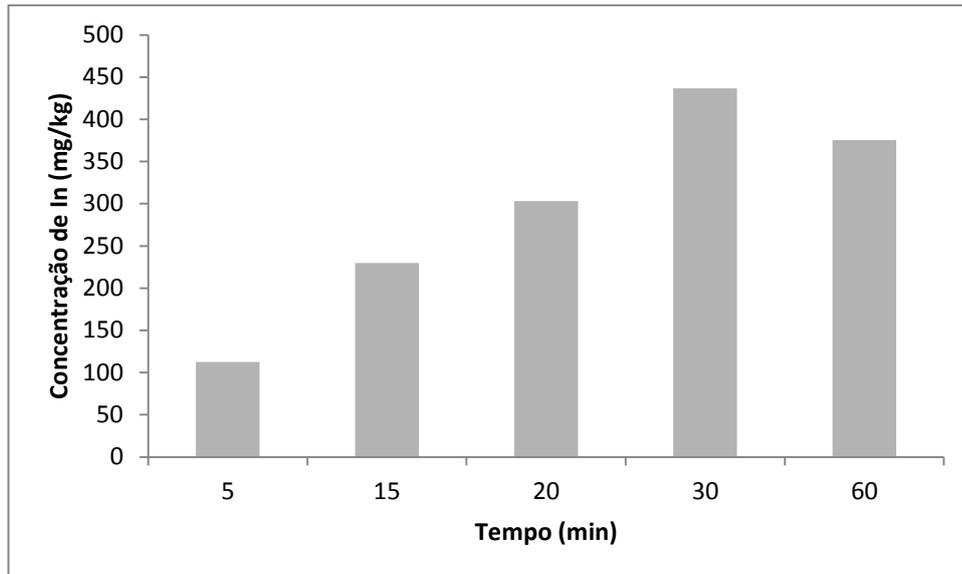


Figura 24 - Efeito do tempo no processo de EFS realizado a 35 °C, 80 bar, com ácido cítrico 1 M, razão S:L de 1:20 e vol. H₂O₂ de 5 %.

Além disso, acredita-se que após a degradação do H₂O₂, enquanto há redução na extração supercrítica de índio, ocorra aumento na extração do estanho que também está presente na tela de LCD processada. Pois, o mesmo foi constatado no estudo realizado por Calgaro, C. et al. (2015) quando pesquisavam a extração de cobre de placas de circuito impresso a partir de extração com CO₂ supercrítico. Os autores observaram redução no percentual de extração do cobre após 20 min de processo, ao mesmo tempo em que foi verificado aumento no percentual de extração de estanho após este período. Segundo os autores a degradação do H₂O₂ pode fazer com que uma quantidade de cobre seja deslocada do complexo com sulfato através da reação com metais mais reativos presentes nas PCIs, como o estanho, fazendo o cobre voltar para a forma sólida e assim diminuir o seu percentual final de extração.

O mesmo ocorreu em estudo realizado por Birloaga et al. (2013), quando recuperavam cobre e estanho de PCIs de computadores com lixiviação à pressão atmosférica, nas condições de ácido H₂SO₄ (2M) e 20 mL de H₂O₂ (30%), com razão sólido:líquido de 1:10. Os pesquisadores extraíram 49 % de cobre com 180 min de processo e observaram redução para 44 % de extração no tempo de 300 min, enquanto que o percentual de extração de estanho sofreu aumento neste período.

5.6.2 - Efeito da temperatura e pressão na EFS

A influência da temperatura e da pressão supercrítica na quantidade de In extraída a partir de telas de LCD obsoletas pode ser visualizada no gráfico mostrado pela Figura 25.

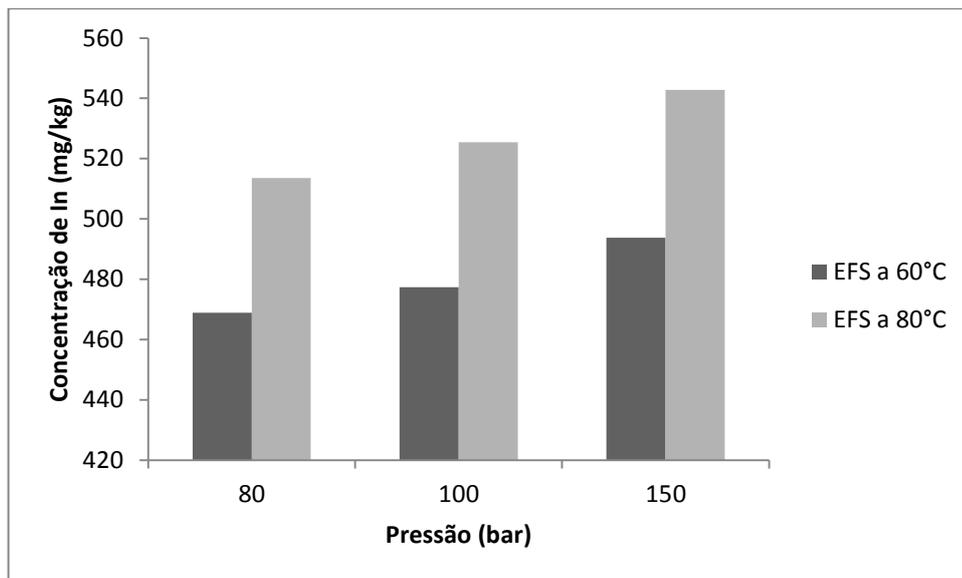


Figura 25 - Efeito da temperatura e pressão no processo de EFS realizado com ácido cítrico 1 M, razão S:L de 1:20, vol. H₂O₂ de 5 %, durante 30 min.

Como pode ser observado na figura acima, ao comparar-se o efeito das temperaturas 60 e 80 °C, na extração de In a partir das telas de LCD processadas dos telefones celulares, nota-se que quanto maior a temperatura empregada no processo, maior é a quantidade de metal obtida por EFS, independente da pressão crítica estudada. Pois, para a pressão de 80 bar obteve-se 468,9 mg/kg (77,9 %) para a temperatura de 60 °C e 513,5 mg/kg (85,3 %) para a temperatura de 80 °C. Já, para pressão de 150 bar, os valores obtidos para as temperaturas de 60 e 80 °C foram 493,8 e 542,8 mg/kg ou 82,0 e 90,2 %, respectivamente.

As temperaturas de processo empregadas (60 e 80 °C) ainda podem ser comparadas com a temperatura crítica mínima do CO₂ (35 °C), aplicada anteriormente, nas mesmas condições de operação. Esta comparação é mostrada pelo gráfico da Figura 26.

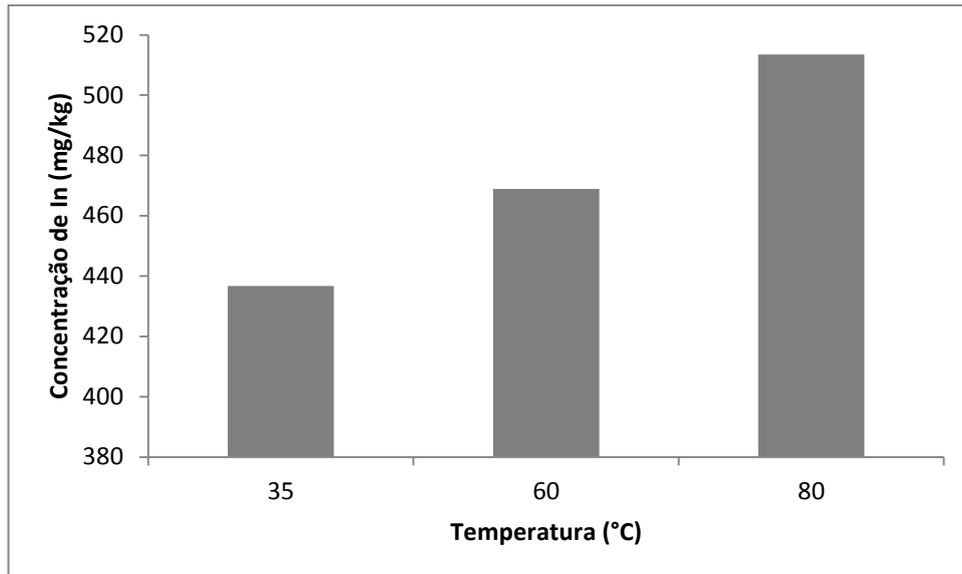


Figura 26 - Efeito da temperatura no processo de EFS realizado à pressão de 80 bar, com ácido cítrico 1 M, razão S:L de 1:20, vol. H₂O₂ de 5 %, durante 30 min.

A figura acima evidencia o comportamento crescente da extração de In conforme se aumenta a temperatura de processo, o qual foi explanado anteriormente. Para a temperatura de 35 °C a concentração de In obtida correspondeu a 72,5 % de extração, na temperatura de 60 °C a extração foi de 77,9 % e para a máxima temperatura empregada (80 °C) se obteve 85,3 %.

Quanto à pressão, é possível constatar, a partir da Figura 25, que esta possui efeito semelhante ao da temperatura, ou seja, para a maior pressão crítica empregada (150 bar) obteve-se 542,8 mg/kg (90,2 %), enquanto que para a menor pressão crítica aplicada (80 bar) a concentração de In obtida foi de 513,5 mg/kg (85,3 %), ambos valores para a temperatura de 80 °C.

Percebe-se que o efeito da pressão é menos expressivo no aumento da extração de In que o efeito da temperatura. Ao compararem-se os testes realizados com temperatura fixa de 80 °C, variando a pressão de 100 para 150 bar, nota-se um aumento de aproximadamente 3 % na extração de In. No caso da temperatura, comparando-se os experimentos realizados a 60 e 80 °C, na pressão fixa de 150 bar, observa-se um aumento em torno de 8 % na extração do metal.

Chou e Yang (2008) também avaliaram a extração de In com CO₂ supercrítico. Os autores utilizaram águas residuais sintéticas (solução padrão de In em HNO₃) e estudaram o efeito de vários agentes quelantes, em diferentes condições de temperatura e pressão. Os autores puderam perceber melhorias consideráveis na extração de In quando utilizaram

temperatura mais elevada (70 °C) e aumentaram a pressão de 1500 para 2000 psi, na presença do quelante acetilacetona. Conforme os autores, em geral, com o aumento da pressão, a densidade do fluido supercrítico CO₂ também aumenta, aumentando a solubilidade dos materiais e assim causando maior eficiência de extração. O que também explica o ocorrido no presente trabalho. Porém, ainda conforme estes autores, nenhuma melhora significativa nos resultados foi obtida ao elevar a pressão de 2000 para 3500 psi, demonstrando que a eficiência de extração é dependente do aumento de pressão somente até certo ponto. Assim, acredita-se que pressões acima da máxima utilizada no presente trabalho, 150 bar (aproximadamente 2200 psi), provavelmente não causariam efeitos que justificassem o seu emprego.

Liu, H. et al. (2009) realizaram estudo semelhante com CO₂, onde o In foi recuperado de águas residuais obtidas a partir do processo de lixiviação de óxido de índio e estanho (ITO). Foram obtidos bons resultados com eficiência acima de 90 % de recuperação, em condições de processo de 80 °C, pressão de 20,7 MPa (207 bar), com extração estática de 15 min seguida de 15 min de extração dinâmica, utilizando-se solução ácida de HNO₃ e 2,2-dimetil-6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-3,5-octanodiona (HFOD) como agente quelante.

5.6.3 - Efeito do volume de H₂O₂ na EFS

Na tentativa de tornar o processo de extração de In de telas de LCD processadas com CO₂ supercrítico ainda mais vantajoso do que a lixiviação convencional a pressão ambiente, foram feitos testes com volumes menores de H₂O₂, objetivando-se resultados semelhantes só que com gasto menor de agente oxidante no processo. Desta forma, os experimentos foram conduzidos nas condições pré-estabelecidas e resultaram nos dados mostrados pela Figura 27.

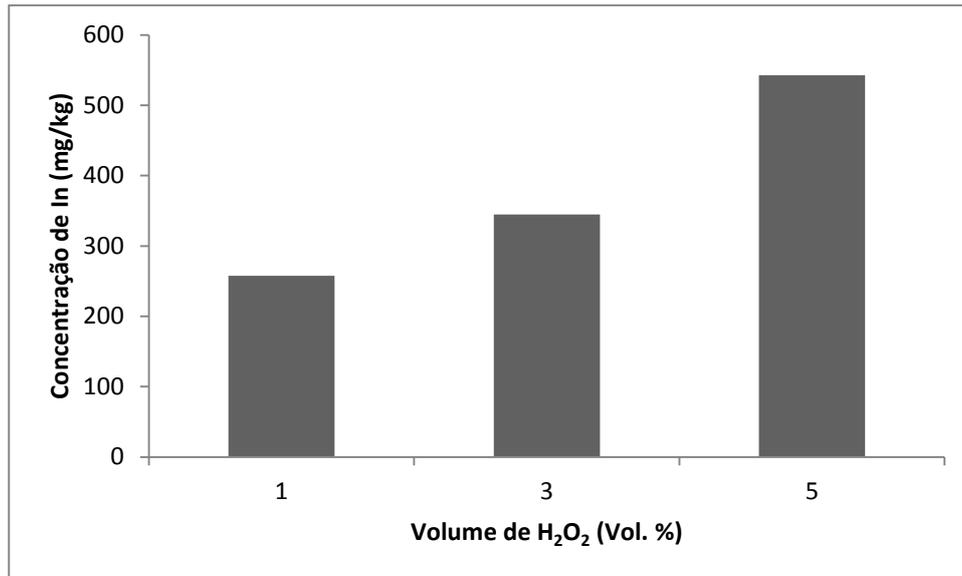


Figura 27 - Efeito do volume de H₂O₂ no processo de EFS realizado a 80 °C, pressão de 150 bar, ácido cítrico 1 M, razão S:L de 1:20 durante 30 min.

Como ilustra a Figura 27, não foi possível a obtenção de resultados satisfatórios quando se empregou os volumes de 1 e 3 % de H₂O₂, resultando em 257,4 mg/kg (42,8 %) e 344,7 (57,3 %), respectivamente. Valores bem abaixo dos 542,7 mg In por kg de tela de LCD obtidos para volume de peróxido de 5 %, o qual corresponde ao máximo de extração (90,2 %). Estes resultados apenas confirmaram que o emprego do agente oxidante é indispensável para o êxito da extração, como já tinha sido constatado quando se realizou teste sem a sua presença na lixiviação a pressão ambiente e não se obteve bom resultado.

A partir dos resultados apresentados neste trabalho, é possível considerar que utilizando a EFS para extração de In a partir das telas de LCD processadas de celulares descartados, obtém-se porcentagem máxima de extração, 90,2 %, quando aplicadas as seguintes condições de processo: tempo de 30 min, temperatura de 80 °C, pressão de 150 bar, ácido cítrico 1 M, razão S:L de 1:20 e volume de H₂O₂ de 5 %.

Ao se comparar com a máxima extração de In por meio de lixiviação convencional, 76,5 %, obtida nas seguintes condições: tempo de 180 min, temperatura de 90 °C, pressão ambiente, ácido cítrico 1 M, razão S:L de 1:20 e volume de H₂O₂ de 5 % torna-se evidente que a EFS é extremamente vantajosa. A EFS além de proporcionar maior extração do metal, permite a extração em tempo consideravelmente reduzido. Já que se obteve 90,2 % em 30 min com EFS, contra os 76,5 % em 3 h da lixiviação a pressão ambiente.

5.7 - Adsorção do In extraído das telas de LCD processadas

Para completar o processo de recuperação do In presente nas telas de LCD de telefones celulares obsoletos é necessário o emprego de uma operação que permita que o metal migre da solução onde foi extraído para uma fase sólida, e assim então possa ser recuperado mais facilmente ao final de todo processo.

A fim de facilitar esta recuperação, empregou-se a operação de adsorção com dois diferentes adsorventes, nas condições experimentais descritas anteriormente. Utilizando-se inicialmente a solução de In sintética, obtiveram-se isotermas de equilíbrio (gráfico q_e versus C_e), ilustradas pela Figura 28, a fim de verificar o comportamento de equilíbrio e a capacidade de adsorção do metal para os dois adsorventes empregados.

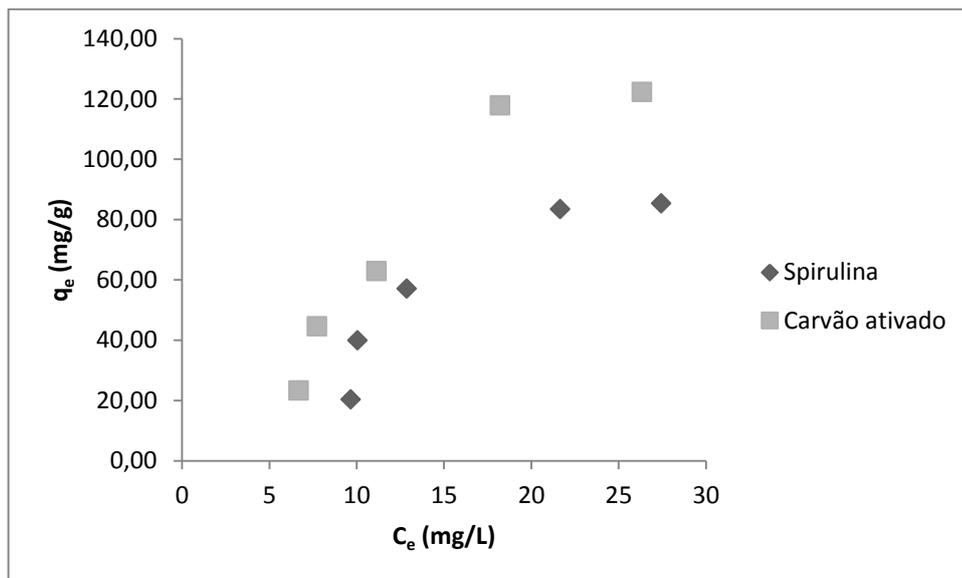


Figura 28 - Efeito de diferentes adsorventes na isoterma de adsorção de In em solução a 30mg/L, temperatura ambiente, agitação de 250 rpm, pH = 0, durante 4 h.

A partir da quantidade adsorvida e da concentração que permaneceu em solução, foi possível construir o gráfico de q_e versus C_e , mostrado pela Figura 28. Percebe-se que as isotermas apresentaram comportamento semelhante, sendo favorável para recuperação de In, pois ambas possuem formato côncavo, como ilustrado por McCABE et al., (1991) quando comentava sobre os tipos característicos de isotermas. Ainda com relação às isotermas de equilíbrio é possível observar que o adsorvente carvão ativado apresentou capacidade de

adsorção superior à capacidade apresentada pela microalga *Spirulina*, possivelmente por suas características estruturais, de elevada porosidade e área superficial.

A fim de obter informações sobre a adsorção de In pelos dois adsorventes empregados e uma equação que possa representar adequadamente os dados experimentais, ajustou-se os modelos de Langmuir e Freundlich às curvas de equilíbrio através do *Software Statistica 7*. Os parâmetros das isotermas, os coeficientes de determinação (R^2) e os erros médios relativos (EMR) obtidos a partir dos ajustes estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros de equilíbrio para a adsorção de In por carvão ativado e *Spirulina*.

| Modelo | Adsorvente | |
|---------------------------------------|-----------------------|------------------|
| | Carvão ativado | Spirulina |
| Langmuir | | |
| $q_{\text{máx}}$ (mg/g) | 370,15 | 206,19 |
| K_L (L/mg) | 0,0205 | 0,0278 |
| R_L | 0,6192 | 0,5453 |
| R^2 | 0,9600 | 0,9832 |
| EMR (%) | 9,22 | 4,08 |
| Freundlich | | |
| K_F ((mg/g)(mg/L) ^{-1/n}) | 10,56 | 9,46 |
| n | 1,2961 | 1,4690 |
| R^2 | 0,9521 | 0,9781 |
| EMR (%) | 10,09 | 4,67 |

A partir da Tabela 7, verificou-se que os modelos de Langmuir e Freundlich podem ser utilizados para representar o processo de adsorção de In pelos adsorventes carvão ativado e *Spirulina* para as condições estudadas. Pois, o ajuste de ambos os modelos apresentaram valores elevados para R^2 (> 95 %) e baixos para EMR (< 10 %). Observa-se que a afinidade de ambos adsorventes pelo metal é semelhante, pois os valores obtidos para K_L foram bastante próximos.

Os valores obtidos para R_L e para o parâmetro n demonstram que a adsorção de In, tanto por carvão ativado como por *Spirulina*, possui comportamento favorável, pois R_L ficou situado entre 0 e 1, enquanto $n > 1$, confirmando o que foi observado na Figura 28, a qual mostra o formato côncavo das curvas. Este formato indica que no processo de adsorção empregado é possível extrair quantidades relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração de In no fluido.

Quanto à capacidade máxima de adsorção ($q_{m\acute{a}x}$) do material empregado como adsorvente, nota-se que o carvão ativado apresentou resultado superior em relação ao obtido para a *Spirulina*, com valores de 370,15 e 206,19 mg/g, respectivamente. Os valores obtidos para a capacidade de adsorção utilizando o modelo de Freundlich (K_F), também demonstram superioridade do carvão ativado em relação ao valor apresentado pela *Spirulina*.

Com relação ao percentual de remoção de In com relação à quantidade de adsorvente empregado, observa-se o comportamento apresentado pelo gráfico da Figura 29.

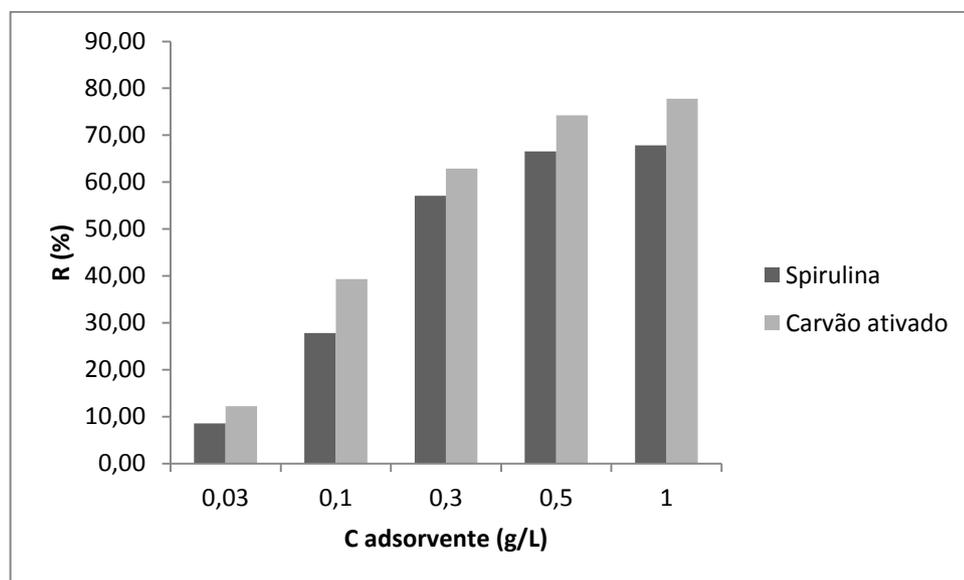


Figura 29 - Influência da quantidade de adsorvente no processo de recuperação de In em solução a 30mg/L, temperatura ambiente, agitação de 250 rpm, pH = 0, durante 4 h.

Observando-se o gráfico acima é possível perceber que para ambos adsorventes empregados o comportamento do processo de adsorção foi o mesmo, ou seja, conforme se aumenta a concentração de adsorvente, maior é a recuperação do In presente na solução pelos poros do adsorvente. Ainda a partir da Figura 29 é possível constatar que o carvão ativado proporcionou percentual de remoção de In superior à remoção por *Spirulina*, sendo 77,8 e 67,8 % respectivamente. Percebe-se ainda que a variação de concentração de adsorvente de 500 para 1000 mg/L não proporciona aumento no percentual de remoção muito elevado, já que entre este intervalo, a curva tende a ter comportamento quase constante, o que indica que concentrações maiores, tanto de carvão ativado como de *Spirulina*, não se fazem necessárias.

Desta forma, para o teste de adsorção com a solução real de índio, optou-se por utilizar concentração de adsorvente de 750 mg/L, intermediária ao intervalo citado acima. A solução

real utilizada possui concentração de In de 27,1 mg/L, obtida na melhor condição de EFS (90,2 %). Com estas condições de concentração de solução e adsorvente realizou-se novamente o processo de adsorção em batelada, durante 4 h, obtendo-se remoção de In de 65,25 % utilizando *Spirulina* como adsorvente e 74,1 % quando utilizado carvão ativado para adsorção do metal. Estes resultados mostram que é possível a recuperação de In para uma fase sólida através do processo de adsorção, porém, estes foram apenas testes preliminares que visavam estudar a possibilidade da aplicação desta operação unitária. Esta etapa ainda demanda outros estudos para que o processo seja mais eficaz, e permita a remoção do metal em concentrações maiores e a posterior separação do metal do material adsorvente.

Fortes, M. et al. (2003) atingiu cerca de 75 % de remoção de In nas melhores condições de experimento utilizando resina de troca iônica como adsorvente. Quando comparado com estas pesquisas, os resultados obtidos para a etapa de adsorção do presente trabalho, mesmo que preliminares, se mostram bastante satisfatórios.

6 - CONCLUSÃO

A reciclagem de REEE é um processo complexo e que requer a aplicação de diversas operações, especialmente quando se deseja a recuperação de um metal raro de sua composição. No caso dos aparelhos de telefones celulares, a desmontagem manual não bastou para separação das diversas estruturas dos mesmos, sendo necessário o emprego de solventes para remoção de polímeros fortemente aderidos às telas de LCD. A aplicação de acetona por período de 24 h, temperatura ambiente e proporção telas:acetona de 1:10 foi suficiente para remoção destes polímeros, permitindo que a posterior cominuição do material fosse realizada adequadamente.

Concluiu-se que a cominuição em moinho de bolas por período de 4 h das telas de LCD processadas, ou seja, livres de polímeros, foi eficiente para diminuição do tamanho do material. As partículas obtidas apresentaram diâmetro médio de Sauter de 67,4 μm , favorecendo o processo de extração do metal.

As telas de LCD processadas submetidas à lixiviação ácida com água-régia a 90 °C, tempo de 180 min e razão S:L de 1:20 resultaram em 602 mg de In/ kg de tela processada, valor que foi considerado como referência de extração máxima.

Os testes de lixiviação à pressão ambiente com ácidos orgânicos, realizados neste trabalho, permitem considerar o ácido cítrico como o melhor solvente para extração de In a partir de telas de LCD processadas e, por esta razão o mesmo foi utilizado nas extrações à alta pressão. A partir das lixiviações à pressão atmosférica também foi possível concluir que o ácido acético não é apropriado para extração de In a partir de telas de LCD processadas de celulares.

Os melhores parâmetros para extração de In a partir de telas de LCD de telefones celulares obsoletos, utilizando tanto ácido cítrico quanto ácido málico para lixiviação à pressão atmosférica, foram: temperatura de 90 °C, concentração de ácido de 1 M, volume de peróxido de 5 %, relação sólido:líquido de 1:20 e tempo de processo de 120 min, considerando que o tempo de 180 min não gera aumento vantajoso na extração. Extraiu-se 70,9 % de In com ácido málico e 74,5 % com ácido cítrico.

Para a extração de In com CO₂ supercrítico foi possível reduzir o tempo de processo para 30 min e ainda aumentar a extração para 90,2 %, utilizando-se temperatura de 80 °C, pressão de 150 bar, relação sólido:líquido de 1:20 e volume de peróxido de 5 %.

A etapa final, que foi a operação de adsorção, também proporcionou resultados positivos, resultando em remoção de In de 67,8 % utilizando *Spirulina* como adsorvente e 77,8 % para o carvão ativado, quando utilizada solução sintética de In. Os ajustes dos modelos matemáticos empregados também apresentaram resultado positivo, com R^2 superior a 95 % e erro médio relativo inferior a 10 %, para ambos adsorventes testados.

Sendo assim, mesmo que ainda demande mais estudos, pode-se dizer que foi possível obter um método eficaz e ambientalmente amigável para extração de índio presente em telas de LCD de telefones celulares, já que quando comparada com ácidos convencionais utilizados para extração de metais, a utilização de ácidos orgânicos é vantajosa, uma vez que estes apresentam menos danos ambientais e suas soluções residuais podem ser tratadas facilmente.

7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar outros fluidos supercríticos para extração de In a partir de telas de LCD de telefones celulares obsoletos, como o N_2O , que possui características de pressão e temperatura crítica semelhante ao CO_2 ;
- Aprofundar os estudos da operação de adsorção de In, testando outras condições de processo, como diferentes pH, a fim de aumentar o percentual de remoção do metal;
- Separar o In em fase sólida do adsorvente empregado, ao final do processo de adsorção.

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

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

ALFANTAZI, A.; MOSKALYK, R. Processing of Indium: a review. **Minerals Engineering**, p. 687-694, Apr. 2003.

AMINE, K.; WU, F.; LI, L.; DUNN, J.; ZHANG, X.; GAINES, L.; CHEN, R. Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment. **Journal of Power Sources**, vol. 233, p. 180-189, 2013.

ANATEL, **Agência Nacional de Telecomunicações**. Disponível em: <<http://www.anatel.gov.br>>. Acesso em: mar. 2014.

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

BIRLOAGA, I.; MICHELIS, I.; FARELLA, F.; BUZATU, M.; VEGLIÒ, F. Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery. **Waste Management**, v. 33, p. 935–941, 2013.

BGS. British Geological Survey. **Risk list 2012**. Disponível em: <<http://www.bgs.ac.uk/mineralsuk/statistics/risklist.html>>. Acesso em: 17 set. 2014.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. **Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos**. 2ª ed. Brasília: Câmara dos Deputados, 73 p., 2012.

BRUNNER, G. Supercritical fluids: technology and application to food processing. **Journal of Food Engineering**, v. 67, p. 21–33, 2005.

CALGARO, C.; SCHLEMMER, D.; SILVA, M.; MAZIERO, E.; TANABE, E.; BERTUOL, D. Fast copper extraction from printed circuit boards using supercritical carbon dioxide. **Waste Management**, 2015.

CHEN, Y.; MARIBA, E. R. M.; VAN DYK, L.; POTGIETER, J. H. A review of non-conventional metals extracting technologies from ore and waste. **International Journal of Mineral Processing**, v. 98, p. 1–7, 2011.

CHOU, W. L.; YANG, K. C. Effect of various chelating agents on supercritical carbon dioxide extraction of indium (III) ions from acidic aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 154, p. 498-505, 2008.

CONVERTI, A.; FERREIRA, L. S.; RODRIGUES, M. S.; CARVALHO, J. C. M.; LODI, A.; FINOCCHIO, E.; PEREGO, P. Adsorption of Ni²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺ onto dry biomass of *Arthrospira (Spirulina) platensis* and *Chlorella vulgaris*. Single metal systems. **Chemical Engineering Journal**, p. 326-333, 2011.

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

DIEHL, L. C. P. **Extração e fracionamento de compostos com princípios ativos de própolis usando o dióxido de carbono supercrítico**. Tese de Doutorado da Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade de Campinas, Campinas, 2008.

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

FERRARI, L. D. F. **Remoção de corante de efluentes da indústria têxtil utilizando processos com membranas e adsorção em bagaço de laranja**. 2009. 166 págs. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

FILIPPIS, F. M. **Extração com CO₂ Supercrítico de Óleos Essenciais de Hon-sho e Ho-sho – Experimentos e Modelagem**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

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

FORTES, M.; MARTINS, A.; BENEDETTO, J. Indium adsorption onto ion exchange polymeric resins. **Minerals Engineering**, p. 659-663, 2003.

GALLARDO, H. **Cristais líquidos**. 2006. Universidade Federal de Santa Catarina. Disponível em: <WWW.qmc.ufsc.br/qmcweb>. Acesso em: 18 dez. 2014.

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

GERBASE, A. E.; OLIVEIRA, C. R.; BERNARDES, A. M. Collection and recycling of electronic scrap: A worldwide overview and comparison with the Brazilian situation. **Waste Management**, p. 1592-1610, 2012.

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

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

GOODARZANIA, I.; EIKANI, M. H. Supercritical carbon dioxide extraction of essential oils: Modeling and simulation. **Chemical Engineering Science**, New York, v. 53, n.7, p. 1387-1395, 1998.

HERAT, S.; AGAMUTHU, P. E-waste: a problem or an opportunity? Review of issues, challenges and solutions in Asian countries. **Waste Management & Research**, p. 1113-1119, July 2012.

INDIUM. **Indium Corporation**. Disponível em: <<http://www.indium.com/metals/indium/>>. Acesso em: 21 jul. 2014.

IMMICH, A. P. S., **Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis Utilizando Folhas de Azadirachta indica como Adsorvente**. 119 págs. 2006. Dissertação (Mestrado), Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2006.

IWAO, S.; EL-FATAH, S. A.; FURUKAWA, K.; SEKI, T.; SASAKI, M.; GOTO, M. Recovery of palladium from spent catalyst with supercritical CO₂ and chelating agent. **The Journal of Supercritical Fluids**, vol. 42, p. 200-204, 2007.

JANG, Y.-C.; KIM, M. Management of used & end-of-life mobile phones in Korea: A review. **Resources, Conservation and Recycling**, p. 11-19, 2010.

JUCHNESKI, N. C. F. **Monitores de LCD: caracterização dos materiais e processamento mecânico das placas de circuito impresso**. Dissertação (Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

KASPER, A. C. **Caracterização e reciclagem de materiais presentes em sucatas de telefones celulares**. Dissertação (Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 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.

LEE, J. C.; HA, V. H.; JEONG, J.; HAI, H. T.; JHA, M. K. Thiosulfate leaching of gold from waste mobile phones. **Journal of Hazardous Materials**. Vol. 178, p. 1115-1119, 2010.

LEE, S.; MOON, S.; HONG, S.; KIM, T. Metabolic engineering of *Escherichia coli* for the production of malic acid. **Biochemical Engineering Journal**, vol. 40, p. 312-320, 2008.

LELE, S.; GOKHALE, S.; JYOTI, K. Kinetic and equilibrium modeling of chromium (VI) biosorption on fresh and spent *Spirulina platensis/Chlorella vulgaris* biomass. **Bioresource Technology**, p. 3600-3608, 2008.

LI, G.; RAO, M.; LI, Q.; PENG, Z.; JIANG, T. Extraction of cobalt from laterite ores by citric acid in presence of ammonium bifluoride. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, Vol. 20, p. 1517-1520, 2010.

LIN, F.; LIU, D.; LU, J.; DAS, S. M.; PREMPEH, N.; HUA, Y. Recent Progress in Heavy Metal Extraction by Supercritical CO₂ Fluids. **Industrial & Engineering Chemistry Reserach**, p. 1866-1877, 2014.

LIU, H.; WU, C.; LIN, Y.; CHIANG, C. Recovery of indium from etching wastewater using supercritical carbon dioxide extraction. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 172, p. 744–748, Aug. 2009.

MAUL, A. A. Fluidos Supercríticos: situação atual e futuro da extração supercrítica. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, n.11, p.42-46, 1999.

MAWAKDIYE, A. Meio ambiente – Poluição eletrônica. **Revista da Indústria**, n. 7, p. 50-53, jun. 2007.

McCABE, W. L.; SMITH, J.C; HARRIOT, P. **Operaciones Unitarias en Ingenieria Química**. Madrid, McGraw-Hill, 4^a ed., 1991.

MEC – Minerals Education Coalition. Disponível em: <<http://www.mineralseducationcoalition.org/minerals/indium>> Acesso em: 20 jul. 2014.

MENEZES, M. L. de. **Remoção de corante reativo azul 5G a partir de soluções aquosas utilizando o bagaço do maracujá amarelo como adsorvente**. 2010. 134 págs. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

MESTER, A.; FRAUNHOLCZ, N.; VAN SCHAİK, A.; REUTER, M.A. Characterization of the Hazardous Components In End-Of-Life Notebook Display. In: **Light Metals**. Calgary, Canada, Aug. 2005.

MICHIELIN, E. M. Z. **Avaliação do Processo de Extração com Fluido Supercrítico da Oleoresina de Cavalinha (*Equisetum arvense*)**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MORAES, V. T. **Recuperação de metais a partir do processamento mecânico e hidrometalúrgico de placas de circuito impressos de celulares obsoletos**. Tese (Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

NEIRA, J.; FAVRET, L.; FUJI, M.; MILLER, R.; MAHDAVI, S.; BLASS, V. D. End-of-life management of cell phones in the United States. **Donald Bren School of Environmental Science and Management**. Universidade da Califórnia. USA, 2006.

NIE, Z.; MA, L.; XI, X.; HAN, X. Cobalt recovery from cobalt-bearing waste in sulphuric and citric acid systems. **Hydrometallutgy**, Vol. 136, p. 1-7, 2013.

NNOROM, I. C.; OHAKWE, J.; OSIBANJO, O. Survey of willingness of residents to participate in electronic waste recycling in Nigeria – A case study of mobile phone recycling. **Journal of Cleaner Production**, p. 1629–1637, Aug. 2009.

NNOROM, I. C.; OSIBANJO, O. Toxicity characterization of waste mobile phone plastics. **Journal of Hazardous Materials**, p. 183–188, Mar. 2009.

NÓBREGA, G. A. S. **Determinação do teor de umidade do gás natural usando um dispositivo com adsorção**. 85 págs. Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2001.

NOKIA, Brasil (2008). **Reciclagem de telefones celulares**. Disponível em: <<http://www.nokia.com.br/a-nokia/meio-ambiente/we-recycle/por-que-reciclar>>. Acesso em: mar. 2014.

OH, C. J.; LEE, S. O.; YANG, H. S.; HÁ, T. J.; KIM, M. J. Selective Leaching of Valuable Metals from Waste Printed Circuit Boards. **Journal Air & Waste Manage.** Vol. 53, p. 897-902, 2003.

OLIVEIRA, C. R.; BERNARDES, A. M.; GERBASE, A. E. Collection and recycling of electronic scrap: A worldwide overview and comparison with the Brazilian situation. **Waste Management**, p. 1592–1610, May 2012.

ORTIZ, N. **Estudo da Utilização de Magnetita como Material Adsorvedor dos Metais Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺ e Cd²⁺ em Solução**. 2000. 176 págs. Tese (Doutorado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2000.

PERRUT, M. Supercritical Fluid Applications: Industrial Developments and Economic Issues. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Vol. 39, n. 2, p. 4531-4535, 2000.

PETTER, P. H. **Avaliação da eficiência da lixiviação de metais preciosos das placas de circuito impresso com utilização de lixiviantes alternativos ao cianeto**. Dissertação (Pós-graduação em engenharia de minas, metalúrgica e de materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

QADEER, R. Concentration effects associated with the kinetics of ruthenium ions adsorption on activated charcoal. **Journal Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, p. 1649-1653, 2013.

RICHARDSON, J. F.; HARKER J. H.; BACKHURST, J. R. **Coulson & Richardson's – Chemical Engineering: Particle Technology & Separation Processes**. vol. 2, 5^a ed. Butterworth-Heinemann, Elsevier Science, 2002.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

RYAN, A.; O' DONOGHUE, L.; LEWIS, H. Characterizing components of liquid crystal displays to facilitate disassembly. **Journal of Cleaner Production**. p. 1066 – 1071, 2011.

SANDERS, N. Food legislation and the scope for increased use of near-critical fluid extraction operations in the food, flavouring and pharmaceutical industries. In: KING, M. B. e BOTT, T. R. **Extraction of natural products using near-critical solvents**. London: Chapman & Hall, 325p. Cap.2, p.35-29, 1993.

SANTOS, D. N. **Extração com dióxido de carbono supercrítico e estudo da composição dos extratos de sementes de Pitanga (*Eugenia uniflora L.*)**. Dissertação do Programa de Pós-graduação em Ciência da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos na Universidade de São Paulo. Pirassununga, 2012.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5g e azul turquesa qq em carvão ativado comercial**. 2008. 99 págs. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, Paraná, 2008.

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

SILVEIRA, G. T. R.; CHANG, S. Cell phone recycling experiences in the United States and potential recycling options in Brazil. **Waste Management**, p. 2278–2291, June 2010.

SONMEZ, M.; KUMAR, R. Leaching of waste battery paste componentes. Part 1: Lead citrate synthesis from PbO and PbO₂. **Hydrometallurgy**, vol. 95, p. 53-60, 2009.

STIANNOPKAO, S.; WONG, M. H. Handling e-waste in developed and developing countries: Initiatives, practices, and consequences. **Science of the Total Environment**, p. 1147–1153, Aug. 2013.

SUZUKI, M. Adsorption Engineering. Kodansha. Tokyo, 1990.

TAKAHASHI, K.; SASAKI, A.; DODBIBA, G.; SADAHI, J.; SATO, N.; FUJITA, T. Recovery Indium from the Liquid Crystal Display of Discarded Cellular Phones by Means of Chloride-Induced Vaporization at Relatively Low Temperature. **The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International**, Vol. 40, April 2009.

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.

TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S., Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

TOWNSEND, T. G. Critical Review: Environmental Issues and Management Strategies for Waste Electronic and Electrical Equipment. **Journal of the Air & Waste Management Association**, p. 587-610, June 2011.

TUNCUK, A.; STAZI, V.; AKCIL, A.; YAZICIC, E.Y.; DEVECI, H. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. **Minerals Engineering**. V. 25, p. 28–37, 2012.

UNEP (United Nations Environment Programme). Sustainable Innovation and Technology Transfer Industrial Sector Studies. **Recycling – From E-Waste to Resources**, 2009.

UNEP (United Nations Environment Programme). International Resource Panel. **Recycling Rate of Metals – A Status Report**, 2011.

VEIT, H. M. **Reciclagem de cobre de sucatas de placas de circuito impresso**. Tese (Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

VEGLIO, F.; QUARESIMA, R.; FORNARI, P.; UBALDINI, S. Recovery of Valuable Metals from Electronic and Galvanic Industrial Wastes by Leaching and Electrowinning; **Waste Manage**, vol. 23, p. 245-252, 2003.

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

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

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

WU, F.; CHEN, R.; LI, L.; GE, J.; CHEN, S.; WU, F. Recovery of cobalt and lithium from spent ion batteries using organic citric acid as leachant. **Journal of Hazardous Materials**. Vol. 176, p. 288-293, 2010a.

WU, F.; CHEN, R.; LI, L.; GE, J.; CHEN, S.; ZHANG, X. Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries. **Waste Management**. Vol. 30, p. 2615-2621, 2010b.

XIU, F.; ZHANG, F. Materials recovery from waste printed circuit boards by supercritical methanol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 628–634, 2010.

YANG, J.; RETEGAN, T.; EKBERG, C. Indium recovery from discarded LCD panel glass by solvent extraction. **Hydrometallurgy**, vol. 137, p. 68-77, 2013.

YANG, J.; ZHU, X.; HE, X.; GAO, L.; LIU, J.; YANG, D.; SUN, X.; ZHANG, W.; WANG, Q.; KUMAR, R. Leaching of spent lead acid battery paste components by sodium citrate and acetic acid. **Journal of Hazardous Materials**, p. 387-396, 2013.

YAO, J. H.; LI, X. H.; LI, Y. W. Study on indium leaching from mechanically activated hard zinc residue. **Journal of Mining and Metallurgy**, Section B: Metallurgy. Vol. 47, p. 63-72, 2011.

YOSHIOKA, T.; PARK, K.-S.; SATO, W.; GRAUSE, G.; KAMEDA, T. Recovery of indium from In₂O₃ and liquid Crystal display powder via a chloride volatilization process using polyvinyl chloride. **Thermochimica Acta**, p. 105-108, March 2009.

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