

LAURA HANADA ONO

CARACTERIZAÇÃO DE TELAS DE CRISTAL LÍQUIDO (LCD) E AVALIAÇÃO DA
RECUPERAÇÃO DE ÍNDIO

São Paulo

2018

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais d
Escola Politécnica da USP

LAURA HANADA ONO

CARACTERIZAÇÃO DE TELAS DE CRISTAL LÍQUIDO (LCD) E AVALIAÇÃO DA
RECUPERAÇÃO DE ÍNDIO

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de
Engenheiro de Materiais

Orientadora: Prof. Dra. Denise Crocche
Romano Espinosa

Co-orientadora: Paula Aliprandini

São Paulo

2018

LAURA HANADA ONO

CARACTERIZAÇÃO DE TELAS DE CRISTAL LÍQUIDO (LCD) E AVALIAÇÃO DA
RECUPERAÇÃO DE ÍNDIO

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de
Engenheiro de Materiais

Área de Concentração: Engenharia de
Materiais

Orientadora: Prof. Dra. Denise Croce
Romano Espinosa

Co-orientadora: Paula Aliprandini

São Paulo

2018

Catálogo-na-publicação

Ono, Laura

Caracterização de telas de cristal líquido (LCD) e avaliação da recuperação de índio / L. Ono – São Paulo, 2018.

~~40 p.~~ 30 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Reciclagem 2. Índio 3. Lixiviação 4. Extração por solventes 5. Hidrometalurgia I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

TF- 2018
Qm 6 c
4 2018 U
2895895

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800009337

ONO, LAURA. Caracterização de telas de cristal líquido (LCD) e avaliação da recuperação de índio / L. Ono – São Paulo, 2018. 40p.

30P

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família pela paciência, apoio e compreensão durante todos os momentos.

Agradeço a Prof.^a Dr.^a Denise Romano Espinosa e Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório pela orientação para desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a todos os membros do Laboratório de Reciclagem, Tratamento de resíduos e Extração (LAREX) pela ajuda e amizade desde meu período de iniciação científica. Em especial a Hugo Hashimoto, Mónica Jimenez Correa e Paula Aliprandini.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida ao projeto de iniciação científica que culminou neste trabalho.

RESUMO

A demanda de índio é provocada pela sua utilização na tecnologia, principalmente como elemento constituinte do óxido de índio e estanho (ITO). Há também o aumento da produção destes resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEEs), estimulam cada vez mais o desenvolvimento da produção secundária de índio. O índio é um elemento químico raro, de limitadas fontes primárias de produção, que pode ser recuperado a partir de REEEs e, então, reutilizado pela indústria. Portanto, neste trabalho, após a quantificação do índio presente nas telas de cristal líquido (LCD) possível de ser dissolvido por ensaios de digestão em água régia, estudou-se sua recuperação a partir do ITO presentes em LCD via extração por solvente. A influência de diversas variáveis durante o processo, nas etapas de lixiviação ácida por ácido sulfúrico (H_2SO_4), extração por D2EHPA e reextração por ácido clorídrico (HCl), foi avaliada a partir de ensaios em cada uma das etapas. As análises químicas quantitativas de índio foram realizadas por espectroscopia de fluorescência de raios-x por energia dispersiva (EDX). Com os resultados, identificou-se que o índio possível de ser lixiviado corresponde a aproximadamente 0,015% em massa amostra de LCD. Além disso, sugere-se uma etapa de lixiviação, em relação sólido:líquido de 1:10, com H_2SO_4 1,0 mol/L a $60^\circ C$ durante 4h, seguida de extração por solvente D2EHPA em relação A:O de 1:3 e pH 1, com duração de 10 minutos. Com etapa final, sugere-se uma reextração por HCl 3,0 mol/L em relação A:O de 1:2. Utilizando estes parâmetros, é possível recuperar aproximadamente 42% do índio possível de ser dissolvido.

Palavras-chave: ITO; índio; recuperação; lixiviação; extração por solventes; D2EHPA

ABSTRACT

The indium's demand caused by its application in technology, mainly as constituent element of indium tin oxide (ITO). Moreover, there is the increasing production of waste electrical and electronic equipment (WEEE) which stimulates even more the development of the secondary production of indium. The indium is a rare chemical element, of limited primary sources, which can be recovered from WEEE and, then, reused by industry. Therefore, in this work, after the quantification of indium in liquid crystal display (LCD) which is possible to be dissolved via digestion in regal water analysis, it was studied its recovery from ITO in LCD via solvent extraction was studied. The influence of many variables during the process, at acid leaching step using sulphuric acid (H_2SO_4), extraction step using D2EHPA and reextraction using hydrochloric acid (HCl), was evaluated with experiments of each step. The indium qualitative analysis were executed by energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (EDX). By analysing the results, it was verified that possibly leached indium corresponded to approximately 0,015%, in mass, of the LCD sample. Moreover, it is suggested a leaching process with solid:liquid ratio of 1:10, using H_2SO_4 1,0 mol/L at 60°C during 4h, followed by solvent extraction using D2EHPA with A:O ratio of 1:3 and pH 1 during 10 minutes. As a final step, it is suggested an extraction using HCl 3,0 mol/L with A:O ratio of 1:2. By using those parameters, it is possible to recover approximately 42% of the total indium possible to be dissolved.

Key words: ITO; indium; recovery; leaching; solvent extraction; D2EHPA

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama da sequência das etapas do trabalho e as atividades desenvolvidas em cada uma delas.	15
Figura 2 - %Extração em função do tempo para lixiviação com H_2SO_4 0,1 mol/L. 18	18
Figura 3 - %Extração em função do tempo para lixiviação com H_2SO_4 1,0 mol/L. 19	19
Figura 4 - %Extração em função do tempo para lixiviação com H_2SO_4 2,0 mol/L. 20	20
Figura 5 - %Extração em função da relação A:O para os ensaios de extração por solventes (20% em volume de D2EHPA) em temperatura ambiente (25°C) e pH 1,0	22
Figura 6 - Diagrama da rota hidrometalúrgica de recuperação de índio a partir das amostras de LCD com especificação dos parâmetros sugeridos para cada etapa do processo e os resultados esperados.....	24

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Ensaio de lixiviação com solução de ácido sulfúrico 0,1 mol/L	11
Tabela 2 - Ensaio de lixiviação com solução de ácido sulfúrico 1,0 mol/L	11
Tabela 3 - Ensaio de lixiviação com solução de ácido sulfúrico 2,0 mol/L	11
Tabela 4 - Resultados dos ensaios de 24h de digestão em água régia das amostras de LCD	16
Tabela 5 - Resultados dos ensaios de lixiviação com H ₂ SO ₄ 0,1 mol/L	17
Tabela 6 - Resultados dos ensaios de lixiviação com ácido sulfúrico 1,0 mol/L....	18
Tabela 7 - Resultados dos ensaios de lixiviação com ácido sulfúrico 2,0 mol/L....	19
Tabela 8 - Resultados dos ensaios de extração por solvente (D2EHPA) em temperatura ambiente (25°C) para avaliação do pH na etapa de extração com A:O = 1:1	21
Tabela 9 - Resultados dos ensaios de extração por solvente (20% em volume de D2EHPA) em temperatura ambiente (25°C) para avaliação da relação A:O na etapa de extração para pH 1,0	22

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Índio.....	3
2.2. Produção de Índio	4
2.3. Processos de recuperação do Índio	4
2.3.1. Lixiviação Ácida	4
2.3.2. Extração por Solventes	5
2.3.3. Reextração.....	7
3. OBJETIVOS.....	9
4. METODOLOGIA	10
4.1. Caracterização do ITO por ensaio de digestão em água régia	10
4.2. Lixiviação ácida	10
4.3. Extração por Solventes	12
4.3.1. Avaliação do pH.....	13
4.3.2. Avaliação da relação A:O.....	13
4.4. Reextração	14
4.5. Síntese do trabalho	14
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
5.1. Caracterização do ITO por ensaio de digestão em água régia	16
5.2. Lixiviação Ácida.....	16
5.3. Extração por solventes	21
5.3.1. Avaliação do pH.....	21
5.3.2. Avaliação da relação A:O.....	22
5.4. Reextração	23
5.5. Sugestão para rota hidrometalúrgica de recuperação do Índio	24

6. CONCLUSÃO	26
7. TRABALHOS FUTUROS	28
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	29

1. INTRODUÇÃO

Uma das inovações que permitiu o avanço da tecnologia foi o uso do óxido de índio (In_2O_3) dopado com estanho (*indium tin oxide - ITO*) na indústria eletroeletrônica. Por ser um componente condutor transparente incolor, o ITO é encontrado em diversos equipamentos, como em telas sensíveis ao toque (*touch screen*), células fotovoltaicas e telas de cristal líquido (*liquid crystal display - LCD*) [1,2,3].

Porém, devido à rápida evolução da tecnologia e a facilidade de compra de novos produtos, estes equipamentos contendo ITO (como televisões com tela de LCD e celulares) são consumidos e descartados pela população mundial. Após um período, os equipamentos são substituídos por versões mais modernas.

Verifica-se, assim, duas principais consequências. A primeira consequência é o aumento na demanda de metais para que se mantenha a produção do ITO^[4]. Nos Estados Unidos, o consumo estimado de índio aumentou gradativamente desde 2013, passando de 97 toneladas até atingir 160 toneladas em 2016 (aproximadamente de 65% de aumento). Contudo, a produção primária de índio refinado mundial não apresentou o mesmo comportamento, oscilando entre 680 e 844 toneladas durante o mesmo período [5,6,7].

A segunda consequência foi o aumento dos resíduos de equipamento eletroeletrônico (REEE) gerado nos últimos anos, sendo uma questão ambiental e de sustentabilidade. Estes resíduos devem ser descartados de acordo com a Política Nacional de Resíduos Sólidos devido ao risco de contaminação, tanto do meio ambiente quanto dos seres vivos, por metais tóxicos/ radiativos. O descarte segundo as normas possibilita a reciclagem e recuperação de alguns metais, como o índio. Para este elemento químico, a reciclagem é cada vez mais uma rota de produção explorada e estudada, devido às limitações da produção primária, que se baseia principalmente na obtenção de índio como subproduto do refino de zinco [3,8,9,10].

Dada à importância e necessidade atual de obtenção do índio metálico a partir de fontes secundárias, esse trabalho tem como objetivo avaliar condições para

recuperação do índio a partir de LCD via lixiviação ácida, extração por solventes e final reextração. Para isso, realizou-se ensaios dessas três etapas do processo de recuperação avaliando a influência dos parâmetros: temperatura, concentração da solução ácida, tempo de lixiviação, tempo de contato entre as fases aquosa e orgânica, pH da mistura de fases na extração por solventes e relação A:O. Em seguida, realizou-se a análise química por espectroscopia de fluorescência de raios-x por energia dispersiva (*energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy - EDX*).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Índio

O índio (In) é um elemento químico do grupo 13 da tabela periódica. Foi descoberto em 1863 pelos químicos alemães Reich e Richter após a invenção do espectroscópio, em 1859. Isso possibilitou a descoberta desse elemento e de três novos metais, céσιο, rubídio e tálio^[3,11].

O metal índio tem propriedades similares às dos elementos do mesmo grupo, como: estado sólido a temperatura ambiente e três elétrons na camada de valência. O índio pode ser, assim, encontrado na sua forma mono, di ou trivalente (mais estável). Entretanto, apenas essa última é estável em soluções aquosas^[11].

Quando em soluções pouco ácidas, o índio pode precipitar na forma de sulfeto - o que o diferencia dos demais elementos do mesmo grupo. Contudo, seus compostos sulfatados são considerados instáveis em soluções aquosas quando comparados aos compostos formados com ânions F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻ e SCN⁻^[11].

Métodos de detecção de índio variam, desde teste de coloração de chama à ativação radioativa, e os métodos possíveis para sua quantificação também são diversos. Pode-se citar: método de gravimetria, fotometria, espectrometria, polarografia, radioatividade, de espectrometria de massa e outros^[11]. A precisão de cada método depende da forma em que o índio se encontra e da sua concentração na amostra. Em estudos recentes, verifica-se a quantificação do índio em soluções aquosas em sua maioria realizada por meio de espectroscopia de absorção atômica (*atomic absorption spectroscopy - AAS*)^[9,12], espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (*inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy - ICP-AES*)^[10,13,14] e espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry - ICP-OES*)^[15,16,17].

2.2. Produção de índio

A porcentagem relativa de índio em massa na litosfera terrestre em relação aos demais elementos químicos é de $1,0 \times 10^{-5} \%$, ou seja, é considerada pouco abundante [18]. Além disso, o índio não possui um minério próprio, sendo sua principal fonte de produção primária a mineração de zinco a partir de esfalerita, da qual é obtido como subproduto. O índio metálico em seguida é destinado a inúmeras aplicações, sendo as principais: ITO, ligas metálicas, soldas e semicondutores [2,3,18].

Demais minerais e elementos químicos raros também apresentam índio associado, como minérios de manganês, minérios de cobre e zinco, calcopirita e aluminossilicatos. Porém, a partir deles, o processo de extração e tratamento para obtenção do índio tende a ser economicamente inviável até o momento [18].

Há também produção de índio secundário (índio reciclado), a qual estima-se ser 250% maior que a produção primária [3]. Países como Japão, Coreia do Sul e China reciclam o índio a partir de sucatas de ITO, como telas de LCD, por diferentes rotas.

Diversos estudos sobre o processo de recuperação do índio a partir de sucata contendo ITO já foram desenvolvidos. Em geral, o processo é hidrometalúrgico e consiste em uma etapa inicial de lixiviação do índio a partir do ITO, seguida de uma ou mais etapas de recuperação do índio. Essa etapa de recuperação pode-se dar via adsorção do índio em resina macrc porosa [19,20], por exemplo, ou via extração por solventes [9,13,14].

2.3. Processos de recuperação do índio

2.3.1. Lixiviação Ácida

A primeira etapa da rota de recuperação de índio por via hidrometalúrgica é a lixiviação do ITO. Com a etapa de lixiviação, visa-se a dissolução do índio presente no ITO em uma solução aquosa, podendo esta ser ácida ou básica.

Contudo, estudos já realizados apontam soluções ácidas (HCl, H₂SO₄, NHO₃ ou misturas desses ácidos) como as soluções que mais lixiviam o índio [14,17,21].

Entre elas, a solução de H₂SO₄ se destaca. Este ácido promove lixiviação de forma semelhante ao processo de lixiviação de via biológica [16]. Além disso, estudos indicam que possíveis resíduos orgânicos de polímeros presentes no material de origem (tela de LCD) são dissolvidos, facilitando a etapa de filtração do licor obtido na lixiviação [21].

Após de determinar a solução lixiviante (substância e sua concentração) é importante também identificar os parâmetros ótimos para esta etapa do processo. O tempo (cinética) de lixiviação, a temperatura e a relação sólido:líquido aplicada são fatores que afetam o resultado final e devem ser avaliados.

2.3.2. *Extração por Solventes*

A extração por solventes é uma etapa seguinte à lixiviação ácida, que pode ser utilizada para purificar o índio (metal de interesse). O objetivo dessa etapa é separá-lo dos demais elementos lixiviados na etapa anterior. Baseia-se no princípio da diferença de solubilidade do íon metálico nos dois líquidos (solução resultante da lixiviação ou fase aquosa, e solvente orgânico). Solubilidade é consequência do modo de interação dos íons com o meio [22,23].

A extração por solventes ocorre da seguinte maneira: uma solução aquosa contendo o metal de interesse é colocada em contato com a solução extratante imiscível. Essa solução é uma fase orgânica composta por extratante, diluente e, se necessário, modificador, que favorece o processo. Geralmente, a mistura é submetida a contato por agitação. Dessa forma, garante-se o maior contato entre as fases e maior transferência do íon entre elas. Após o tempo de reação estabelecido, é feita a separação de fases, obtendo-se o extrato (fase orgânica na qual agora se encontra o metal) e o refinado (fase aquosa) [22,23].

O extrato pode seguir para a etapa de lavagem, a qual consiste na remoção seletiva de um metal, impurezas e/ou produtos que possam degradar o solvente

prejudicando a etapa seguinte de recuperação. Contudo, esta não é uma etapa obrigatória para o processo em questão.

Por fim, o extrato, tendo passado pela etapa de limpeza ou não, é direcionado para a etapa de reextração. Será então realizada novamente uma remoção seletiva, porém, neste caso, será promovida a transferência do(s) metal(is) de interesse da fase orgânica para a fase aquosa [17].

2.3.2.1. *Extratantes*

Os extratantes disponíveis para o processo podem ser classificados de acordo com seu mecanismo de extração (modo como solubilizam o íon ou molécula de interesse):

- Extratantes ácidos, como D2EHPA e CYANEX 272, extraem o metal de interesse através da troca catiônica
- Extratantes ácidos quelantes, como LIX 70 e KELEX, extraem o metal a partir da formação de quelatos bidentados com o íon metálico.
- Extratantes básicos, como ALAMINE 336, extraem o metal através da formação de compostos aniônicos.
- Extratantes por solvatação, como TBP e TOPO, solvatam o metal de interesse.

Dentre os vários extratantes disponíveis no mercado, de diferentes mecanismos de extração, o ácido di (2-etil-hexil) fosfórico (D2EHPA) é o mais utilizado para extração de índio presente em solução ácida (como a resultante da lixiviação) [14].

A escolha baseia-se em características do extrante como: a sua seletividade para o metal de interesse, seu comportamento na etapa de reextração, sua facilidade de separação da fase aquosa, segurança durante manuseio, estabilidade e de custo acessível. Em alguns casos, é possível utilizar uma combinação de dois ou mais extratantes para que se obtenha uma solução sinérgica, na qual são combinadas características positivas destes dois ou mais extratantes escolhidos.

2.3.2.2. *Diluyente*

Os extrantes são normalmente líquidos viscosos. Por isso, mistura-se a eles uma substância para diluição que não altere as propriedades de extração. Assim, devido à menor viscosidade obtida, a utilização do extratante é facilitada. Por exemplo, a força requerida para agitação e mistura com a fase aquosa durante etapa de extração é reduzida.

O diluente utilizado é um líquido orgânico. Trata-se um hidrocarboneto ou substância orgânica não miscível em água. No caso da extração do índio por D2EHPA o diluente geralmente utilizado é o querosene [14, 16,17].

2.3.2.3. *Variáveis de processo*

Há diversas variáveis de processo que podem alterar os resultados da etapa de extração por solvente, como: pH da solução, velocidade/tempo de agitação, temperatura, razão volumétrica entre fase aquosa e fase orgânica (relação A:O).

O pH está relacionado à sequência de seletividade do extratante; a agitação, à formação de interfaces de extração do metal de interesse de uma fase para a outra; a temperatura, à cinética da extração; a relação A:O, à capacidade de extração [22,23].

2.3.3. *Reextração*

A etapa de reextração do índio consiste na transferência do índio em solução orgânica (solvente) novamente para uma solução aquosa da qual possa ser, por fim, obtido puro em sua forma sólida. O solvente utilizado, como a mistura de D2EHPA em querosene, pode ser então regenerado e reutilizado na etapa de extração.

O tipo de solução de reextração, a concentração da solução reextratante, a relação A:O são alguns dos fatores que podem afetar os resultados obtidos nessa

etapa. Na literatura, identifica-se a solução de HCl, em diferentes concentrações e relações A:O, como a solução reextratante indicada para a recuperação de índio a partir de solução de D2EHPA em querosene ^[16].

Nesta etapa, muitas vezes utiliza-se uma relação A:O de modo a aumentar a concentração final do metal de interesse na solução aquosa final do processo, como relação A:O = 1:2. Além disso, devido a estudos prévios ^[16], verifica-se que a reação de reextração ocorre rapidamente, não sendo necessário um tempo de agitação das fases de 20min, como na extração.

3. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo avaliar uma rota hidrometalúrgica de recuperação do índio presente na forma de ITO em LCDs descartadas como resíduo eletroeletrônico a partir das etapas de:

1. Avaliação da quantidade de índio possível de ser lixiviado a partir das amostras de LCD
2. Avaliação do processo de lixiviação por H_2SO_4 a partir do estudo dos parâmetros: concentração da solução de H_2SO_4 , temperatura e tempo de lixiviação
3. Avaliação do processo de extração por solventes por D2EHPA a partir do estudo dos parâmetros: pH da mistura das fases e relação A:O
4. Avaliação do processo de reextração por HCl a partir do estudo da concentração da solução
5. Propor uma rota hidrometalúrgica de recuperação de índio

4. METODOLOGIA

4.1. Caracterização do ITO por ensaio de digestão em água régia

Foi realizado em duplicata o ensaio de digestão em água régia a fim de quantificar o índio presente no ITO das LCDs possível de ser lixiviado. A água régia trata-se de uma solução de HNO_3 e HCl em relação volumétrica de 1:3.

Com isso estes ensaios, obteve-se um valor de referência para avaliar a lixiviação do índio em diferentes condições.

As amostras de LCD e as condições de ensaio utilizadas foram determinadas de acordo com estudos prévios [24]. Constituíam-se de aproximadamente 20g de vidro de LDC cominuído em moinho de facas com grelhas de 3,0 mm e submetido a ensaio de perda ao fogo em forno tipo mufla em navículas de porcelana. A perda em fogo deu-se a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir 550°C . Após atingir esta temperatura, a amostra permaneceu em forno por 180min [24]. Deste modo, garantiu-se que os componentes orgânicos fossem eliminados. Cada amostra foi imersa em 200mL solução de água régia durante 24h em temperatura ambiente (25°C).

Ao fim de cada ensaio em água régia, filtrou-se as soluções em filtro quantitativo de velocidade rápido. O licor filtrado foi encaminhado para análise química por EDX para quantificação do índio.

4.2. Lixiviação ácida

Visando identificar as melhores condições para a extração do índio, foram realizados ensaios de lixiviação das telas de LDC por H_2SO_4 . Utilizou-se a relação sólido:líquido de 1:10 e avaliou-se a influência das seguintes variáveis:

- Temperatura de lixiviação: 50°C , 60°C , 70°C e 80°C
- Tempo de lixiviação: 0,5h, 1h, 2h, 3h e 4h
- Concentração do agente lixiviante (H_2SO_4); 0,1mol/L, 1,0mol/L e 2,0mol/L

A Tabela 1, a Tabela 2 e a Tabela 3 sintetizam as condições de cada ensaio de lixiviação realizado nessa etapa.

Tabela 1 - Ensaio de lixiviação com solução de ácido sulfúrico 0,1 mol/L

Meio lixiviante		H ₂ SO ₄ 0,1 mol/L			
Temperatura	50°C	60°C	70°C	80°C	
Tempo	0,5h	0,5h	0,5h	0,5h	
	1h	1h	1h	1h	
	2h	2h	2h	2h	
	3h	3h	3h	3h	
	4h	4h	4h	4h	
	Relação sólido:líquido		1:10		

Tabela 2 - Ensaio de lixiviação com solução de ácido sulfúrico 1,0 mol/L

Meio lixiviante		H ₂ SO ₄ 1,0 mol/L			
Temperatura	50°C	60°C	70°C	80°C	
Tempo	0,5h	0,5h	0,5h	0,5h	
	1h	1h	1h	1h	
	2h	2h	2h	2h	
	3h	3h	3h	3h	
	4h	4h	4h	4h	
	Relação sólido:líquido		1:10		

Tabela 3 - Ensaio de lixiviação com solução de ácido sulfúrico 2,0 mol/L

Meio lixiviante		H ₂ SO ₄ 2,0 mol/L			
Temperatura	50°C	60°C	70°C	80°C	
Tempo	0,5h	0,5h	0,5h	0,5h	
	1h	1h	1h	1h	
	2h	2h	2h	2h	
	3h	3h	3h	3h	
	4h	4h	4h	4h	
	Relação sólido:líquido		1:10		

As amostras utilizadas nos ensaios foram preparadas seguindo metodologias de estudo prévio [24]. Assim como na etapa de caracterização do ITO, constituíam-se de amostras de aproximadamente 20g de telas de LCD cominuídas e submetidas a perda ao fogo.

O H_2SO_4 foi utilizado como agente lixiviante em relação sólido:líquido de 1:10 devido aos resultados obtidos em literatura. Estudos já realizados indicam que este ácido é capaz de lixiviar maiores quantidade de índio quando comparado lixiviações com ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO_3). Além disso, a relação sólido:líquido de 1:10 também resultou em maior valor de massa de índio lixiviada em comparação a outras proporções [24].

Cada um dos ensaios de lixiviação foi realizado em balão de cinco bocas com capacidade de 1L conectado a um condensador e um termômetro. O balão foi posicionado sobre uma chapa de aquecimento, a qual também garantia agitação magnética constante do conteúdo interno do balão.

O procedimento para realização do ensaio consistiu em primeiro adicionar a solução de H_2SO_4 dentro do balão sob aquecimento e agitação. Após a estabilização da solução na temperatura desejada, adicionou-se a amostra de LCD e iniciou-se a cronometragem do tempo.

Ao fim da realização de cada ensaio filtrou-se o material em papel de filtro quantitativo de velocidade rápida previamente pesado. A fração sólida foi destinada à secagem em estufa e, em seguida, pesada. O licor foi encaminhado para análise em EDX para quantificação do índio.

4.3. Extração por Solventes

Uma solução ácida obtida a partir da lixiviação das amostras de LCD com H_2SO_4 foi utilizada para realização dos ensaios de extração por solvente. Esta solução ácida catacterizou a fase aquosa.

O extratante utilizado nos ensaios desta etapa foi o D2EHPA com pureza de 97% em solução com querosene (20% em volume de D2EHPA e 80% em volume de querosene) Essa solução caracterizou a fase orgânica.

Cada um dos ensaios foi realizado em béquer com agitação magnética constante. Adicionou-se o volume de fase aquosa e ajustouse o pH da solução com adição de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 10,0 mol/L. Em seguida, adicionou-se a fase orgânica respeitando a relação de volumes entre fase aquosa e fase orgânica (relação A:O) de interesse. Então, deu-se início à contagem do tempo de contato fixado em 20 minutos. O ensaio foi mantido em temperatura ambiente (25°C).

Durante realização do ensaio de extração, o pH foi monitorado e ajustado, caso necessário. Utilizou-se solução de NaOH 10,0 mol/L e/ou solução de H₂SO₄ 1,0 mol/L para manter a solução em pH constante. Ao fim dos 20 minutos, a mistura foi colocada em um funil de separação. Filtrou-se a fase aquosa em papel de filtro qualitativo número 3 (Whatman™) para retirar os resíduos da fase orgânica. Foi recolhida aproximadamente 15mL de alíquota da fase aquosa para análise.

As alíquotas obtidas após os ensaios de extração por solvente foram analisadas quimicamente utilizando o EDX. Com isso, foi possível quantificar o índio presente na fase aquosa pós extração.

4.3.1. Avaliação do pH

Visando identificar a influência do pH da mistura no processo de extração por solventes do índio com D2EHPA, realizou-se um conjunto de ensaios. Fixou-se a relação A:O de 1:1, ou seja, utilizou-se 40mL de fase aquosa para 40mL de fase orgânica. O pH da mistura, entretanto, variou entre os seguintes valores: 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0 e 3,5.

4.3.2. Avaliação da relação A:O

Para analisar o efeito da relação A:O no processo de extração por solventes, realizou-se ensaios com pH 1,0 fixo. Neste conjunto de ensaios variou-se a relação entre A:O = 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 2:1, 3:1 e 4:1.

4.4. Reextração

Um estudo sobre a etapa de reextração foi realizado partindo-se de uma fase orgânica obtida na etapa de extração do índio por D2EHPA. Esta fase orgânica selecionada para o processo foi aquela que apresentou uma das maiores porcentagens de extração.

Utilizou-se para os ensaios de reextração o tempo de contato de 10 minutos e relação A:O = 1:2. A solução de HCl foi determinada como fase aquosa reextratante devido a resultados apresentados em literatura. Os estudos prévios indicam que o HCl é capaz de extrair maiores quantidades de índio da solução de D2EHPA quando comparado a demais soluções de reextração, como H_2SO_4 [16].

Avaliou-se nesta etapa do trabalho o efeito da concentração da solução de HCl no processo. Os ensaios foram realizados variando esta concentração entre 3,0 mol/L, 4,0 mol/L e 5,0 mol/L. Para cada ensaio utilizou-se um béquer posicionado sobre uma placa com agitação magnética. Adicionou-se 30mL da fase orgânica proveniente da etapa de extração e 15mL de solução de HCl. O tempo de contato foi imediatamente cronometrado e a agitação foi ajustada de modo a manter uma mistura homogênea.

Ao fim dos 10 minutos estipulados para o ensaio de reextração, a mistura foi transferida para um funil de decantação. Observada a separação das fases, uma alíquota de aproximadamente 15mL da fase aquosa foi filtrada. Em seguida, a alíquota foi destinada à análise química para a quantificação do índio em EDX. Porém, devido às concentrações de índio esperadas na solução e às limitações do equipamento de EDX, as alíquotas foram submetidas também a análise final em ICP-OES.

4.5. Síntese do trabalho

O trabalho desenvolvido e os processos descritos anteriormente estão sintetizado na Figura 1. O diagrama apresenta a sequência de ensaios realizados e as variáveis analisadas em cada etapa.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, apresentam-se os resultados obtidos a partir dos ensaios realizados de digestão em água régia, lixiviação em meio ácido (solução de H_2SO_4), extração por solventes (solução de D2EHPA) e reextração (solução de HCl).

5.1. Caracterização do ITO por ensaio de digestão em água régia

Os resultados obtidos a partir dos ensaios de 24h digestão em água régia estão apresentados na Tabela 4. A partir deles, determinou-se que aproximadamente 3,0 mg da amostra de 20, 0 g de LCD corresponde à massa de índio lixiviado. Ou seja, 0,015% da massa da amostra de LCD corresponde à massa de índio possível de ser lixiviada.

O valor correspondente à massa de índio dissolvida (*In exp.*) foi obtido a partir da concentração de índio na solução ao fim do ensaio (*[In]*) e do volume de água régia utilizada no ensaio.

Tabela 4 - Resultados dos ensaios de 24h de digestão em água régia das amostras de LCD

Amostra de LCD (g)	Volume de água régia(L)	[In] (mg/L)	In exp. (g)	% Massa de In na amostra
19,351	0,194	14,703	0,0028	0,015
19,487	0,195	15,539	0,0030	0,015

Para realização das análises seguintes, fixou-se o valor de 0,015% da massa da amostra de LCD como a quantidade máxima de índio possível de ser dissolvida.

5.2. Lixiviação Ácida

A seguir, estão apresentados os resultados e análises referentes à etapa de lixiviação do índio com H_2SO_4 . A quantidade máxima de índio possível de ser

lixiviada a partir de cada amostra de LCD, correspondente a 0,015% da massa da amostra, é indicada nas tabelas como *In teórico*.

A partir dos resultados apresentados na

Tabela 5, na Tabela 6 e na

Tabela 7 (representados nas Figura 2, Figura 3 e Figura 4), verifica-se que a velocidade de extração do índio tende a aumentar junto com a concentração da solução ácida utilizada como agente lixiviante. Ou seja, a curva de lixiviação de índio apresenta estabilização dos valores em um menor tempo de reação conforme o aumento da concentração do ácido sulfúrico.

Tabela 5 - Resultados dos ensaios de lixiviação com H₂SO₄ 0,1 mol/L

H ₂ SO ₄ 0,1 mol/L					
Temperatura (°C)	Tempo (h)	Volume (L)	[In] (mg/L)	In exp. (g)	% Extração
50 Amostra (g): 23,1 In teórico (g): 0,0036	0,5	0,231	2,764	0,0006	17,8
	1	0,221	3,666	0,0008	23,3
	2	0,211	6,517	0,0014	40,1
	3	0,201	7,587	0,0017	46,1
	4	0,191	9,927	0,0021	58,5
60 Amostra (g): 23,5 In teórico (g): 0,0037	0,5	0,235	3,753	0,0009	24,6
	1	0,225	5,729	0,0013	36,3
	2	0,215	9,844	0,0022	60,6
	3	0,205	9,484	0,0021	58,5
	4	0,195	10,087	0,0023	61,8
70 Amostra (g): 19,2 In teórico (g): 0,0030	0,5	0,192	5,377	0,0010	34,6
	1	0,182	5,852	0,0011	37,5
	2	0,172	9,054	0,0017	56,0
	3	0,162	8,422	0,0016	52,5
	4	0,152	7,763	0,0015	49,2
80 Amostra (g): 20,9 In teórico (g): 0,0033	0,5	0,209	6,585	0,0014	42,4
	1	0,199	8,229	0,0017	52,5
	2	0,189	7,760	0,0016	49,7
	3	0,179	8,941	0,0018	56,2
	4	0,169	8,310	0,0017	53,0

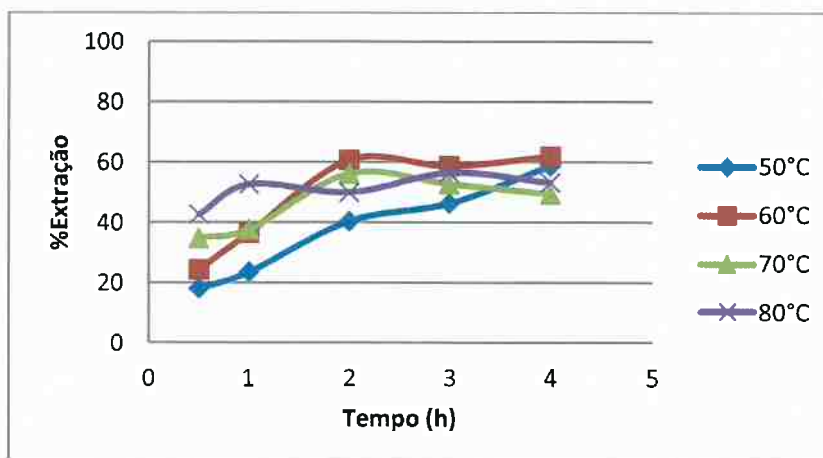


Figura 2 - %Extração em função do tempo para lixiviação com H₂SO₄ 0,1 mol/L

Tabela 6 - Resultados dos ensaios de lixiviação com ácido sulfúrico 1,0 mol/L

H ₂ SO ₄ 1,0 mol/L					
Temperatura (°C)	Tempo (h)	Volume (L)	[In] (mg/L)	In exp. (g)	% Extração
50 Amostra (g): 21,3 In teórico (g): 0,0033	0,5	0,213	5,632	0,0012	36,2
	1	0,203	7,008	0,0015	44,7
	2	0,193	10,857	0,0022	67,1
	3	0,183	7,853	0,0017	50,5
	4	0,173	7,048	0,0015	46,3
60 Amostra (g): 21,9 In teórico (g): 0,0034	0,5	0,219	9,140	0,0020	58,8
	1	0,209	8,463	0,0019	54,7
	2	0,199	10,237	0,0022	65,0
	3	0,189	9,467	0,0021	60,8
	4	0,179	9,318	0,0020	60,0
70 Amostra (g): 21,3 In teórico (g): 0,0033	0,5	0,213	5,065	0,0011	32,6
	1	0,203	9,250	0,0019	58,3
	2	0,193	6,788	0,0015	43,9
	4	0,173	8,714	0,0017	51,9
80 Amostra (g): 22,0 In teórico (g): 0,0034	0,5	0,220	6,468	0,0014	41,6
	1	0,210	7,735	0,0017	49,4
	2	0,200	5,542	0,0013	36,6
	3	0,190	8,503	0,0018	53,0
	4	0,180	8,522	0,0018	53,1

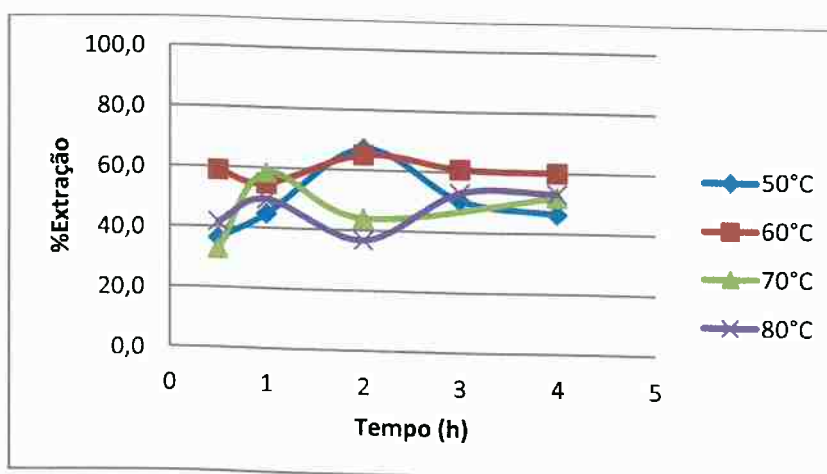


Figura 3 - %Extração em função do tempo para lixiviação com H_2SO_4 1,0 mol/L

Tabela 7 - Resultados dos ensaios de lixiviação com ácido sulfúrico 2,0 mol/L

H2SO4 2,0M					
Temperatura (°C)	Tempo (h)	Volume (L)	[In] (mg/L)	In exp. (g)	% Extração
50 Amostra (g): 20,74 In teórico (g): 0,0032	0,5	0,207	7,222	0,0015	46,5
	1	0,197	8,467	0,0017	54,1
	2	0,187	8,864	0,0018	56,4
	3	0,177	8,941	0,0018	56,8
	4	0,167	8,764	0,0018	55,9
60 Amostra (g): 20,79 In teórico (g): 0,0032	0,5	0,208	9,216	0,0019	59,3
	1	0,198	8,865	0,0018	57,2
	2	0,188	9,336	0,0019	59,9
	3	0,178	9,029	0,0019	58,2
	4	0,168	9,630	0,0020	61,3
70 Amostra (g): 20,91 In teórico (g): 0,0033	0,5	0,209	7,931	0,0017	51,0
	1	0,199	8,644	0,0018	55,4
	2	0,189	9,377	0,0019	59,7
	3	0,179	8,546	0,0018	55,1
	4	0,169	8,532	0,0018	55,0
80 Amostra (g): 20,98 In teórico (g): 0,0033	0,5	0,210	8,930	0,0019	57,5
	1	0,200	9,082	0,0019	58,4
	2	0,190	9,283	0,0019	59,6
	3	0,180	9,547	0,0020	61,0
	4	0,170	9,961	0,0021	63,2

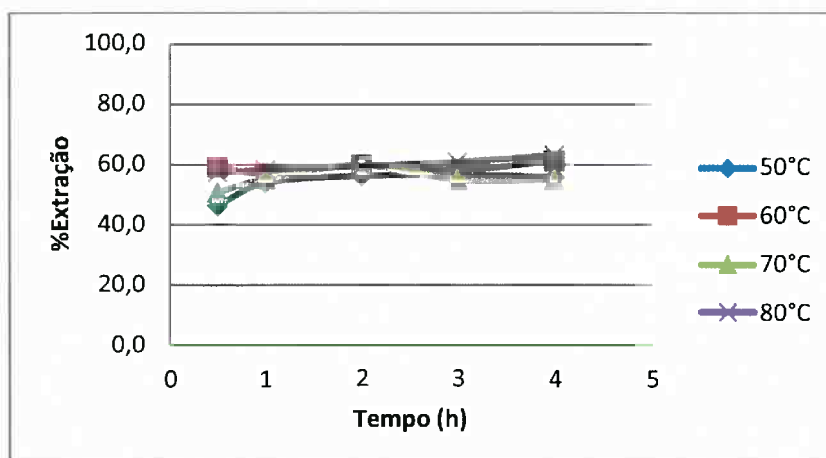


Figura 4 - %Extração em função do tempo para lixiviação com H_2SO_4 2,0 mol/L

A 60°C utilizando-se solução 0,1 mol/L de ácido sulfúrico a extração de 58,5% do índio foi atingida após 3h. Aproximadamente a mesma porcentagem de extração (59,3%) foi obtida em apenas 0,5h de lixiviação quando utilizado ácido sulfúrico 2,0 mol/L à mesma temperatura. Para as demais temperaturas de ensaio observou-se comportamentos similares.

Observou-se também que, para ácido sulfúrico 0,1 mol/L (Tabela 5 e Figura 2) a temperatura do processo afeta os resultados obtidos em relação à cinética de lixiviação. A 50°C foram necessárias 4h de reação para se obter 58,5% do índio - aproximadamente a mesma porcentagem de extração obtida a 60°C em 2h, 60,6% de índio. Entretanto, quando utilizado ácido sulfúrico de maior concentração, 2,0 mol/L (Tabela 7 e Figura 4), nota-se que a temperatura foi menos influente. Pois, após 1h de lixiviação, foi extraído, em média, 56% do índio, em todas as temperaturas ensaiadas.

Após análise dos resultados obtidos, sugere-se a utilização dos seguintes parâmetros para o processo de lixiviação ácida:

- Relação sólido:líquido = 1:10
- Agente lixiviante H_2SO_4 1,0 mol/L
- Temperatura de lixiviação de 60°C
- Tempo de lixiviação de 4h

Os valores máximos de porcentagem de índio lixiviado das amostras de LCD considerando todos os ensaios foram de aproximadamente 60%. Estas condições de lixiviação propostas atingem o valor máximo. Além disso, a concentração do ácido sulfúrico 1,0 mol/L garante a lixiviação sem consumo excessivo de H_2SO_4 .

5.3. Extração por solventes

5.3.1. Avaliação do pH

A avaliação do pH da mistura das fases aquosa e orgânica está apresentada na Tabela 8. Observa-se que a extração do índio com solução de 20% em volume de D2EHPA, em relação A:O = 1:1, ocorre em pH de 0,5 a 3,5.

Além disso, a porcentagem de índio extraído da fase aquosa para a fase orgânica manteve-se aproximadamente constante. Em média foi possível extrair 58,28% do índio para toda a faixa de pH ensaiada.

Tabela 8 - Resultados dos ensaios de extração por solvente (D2EHPA) em temperatura ambiente (25°C) para avaliação do pH na etapa de extração com A:O = 1:1

A:O	pH	% Extração In
1:1	0,5	58,92
	1,0	64,15
	1,5	58,54
	2,0	51,67
	2,5	46,65
	3,0	65,78
	3,5	62,22

A partir desses resultados optou-se o pH 1,0 para extração de índio com solução de D2EHPA. O ensaio com pH 1,0 apresentou uma das maiores porcentagens de extração do índio (64,15%). Além disso, devido ao pH ácido da solução proveniente da lixiviação com H_2SO_4 , foi necessário um menor consumo de

solução de NaOH para ajuste do pH desejado em relação aos ensaios com pH maior que 1,0.

5.3.2. Avaliação da relação A:O

Os resultados dos ensaios estão contidos na Tabela 9 e foram apresentados graficamente na Figura 5. Pode-se observar que quanto maior a porcentagem de fase orgânica na mistura, maior a porcentagem de extração do In.

Tabela 9 - Resultados dos ensaios de extração por solvente (20% em volume de D2EHPA) em temperatura ambiente (25°C) para avaliação da relação A:O na etapa de extração para pH 1,0

A:O	pH	% Extração In
1:4	1,0	69,40
1:3	1,0	71,41
1:2	1,0	57,91
1:1	1,0	64,45
2:1	1,0	63,71
3:1	1,0	58,79
4:1	1,0	52,37

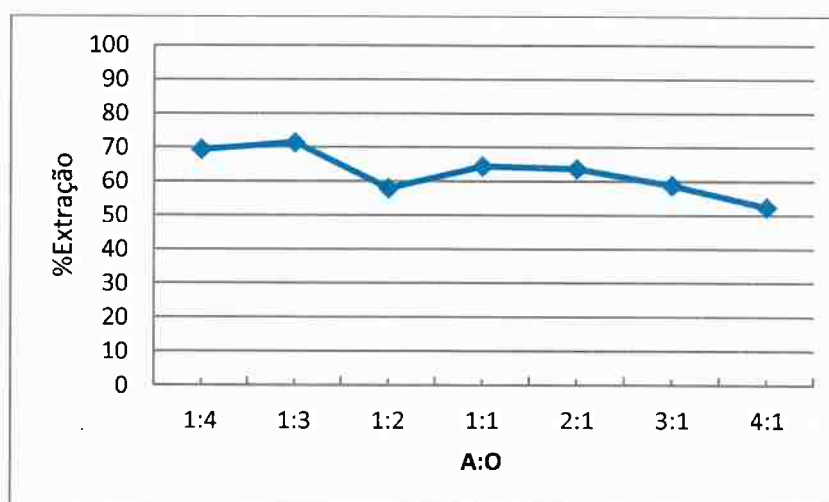


Figura 5 - %Extração em função da relação A:O para os ensaios de extração por solventes (20% em volume de D2EHPA) em temperatura ambiente (25°C) e pH 1,0

Verificou-se que, para as relações A:O = 1:4 e A:O = 1:3, foram obtidas a pH 1,0 as maiores porcentagens de extração de In do conjunto de ensaios. Foram elas: 69,40% e 71,41% de extração do índio da fase aquosa para a fase orgânica,

respectivamente. Estes resultados indicam um possível limite máximo de extração do índio pelo extratante em pH 1,0 de aproximadamente 70%.

Contudo, frações menores de fase orgânica na mistura das fases apresentaram menores porcentagens de extração, indicando que a quantidade de extratante na mistura provavelmente não é suficiente para extrair o índio presente na fase aquosa.

Então, sugere-se a utilização dos seguintes parâmetros para o processo de extração do índio da solução ácida de H_2SO_4 de lixiviação:

- Solução de 20% em volume de D2EHPA em querosene
- pH = 1
- A:O = 1:3
- Temperatura de extração de 25°C

A relação A:O sugerida possibilitou extração do suposto limite máximo de índio (cerca de 70%). Além disso, entre os ensaios com resultados próximos ao limite, a relação A:O = 1:3 é a que possibilita o menor consumo de extratante D2EHPA.

5.4. Reextração

As alíquotas das fases aquosas resultantes dos ensaios de reextração foram analisadas em EDX. Porém, verificou-se que a concentração de índio na fase aquosa era, como esperado, abaixo do limite de detecção do equipamento. Portanto, as alíquotas foram submetidas às análises finais em ICP-EOS. A partir destes resultados, verificou-se que as três soluções de HCl de diferentes concentrações reextraíram 100% do índio presente em fase orgânica.

A menor concentração de HCl que possibilitou transferência de 100% do índio determinada neste trabalho foi inferior à concentração de HCl 3,5 mol/L citada no estudo de Vostal ^[16]. Sugere-se, então, a utilização da solução HCl 3,0 mol/L para etapa de reextração do In presente em fase orgânica de D2EHPA em querosene. Desta forma, garante-se 100% de reextração com menor consumo de ácido.

5.5. Sugestão para rota hidrometalúrgica de recuperação do índio

A partir dos resultados do trabalho, sugeriu-se para cada etapa um conjunto de parâmetros a serem adotados a fim de recuperar o índio. A Figura 6 apresenta de forma sintetizada as sugestões para a rota hidrometalúrgica de recuperação de índio a partir das amostras de LCD e os resultados esperados. Os valores em massa de índio correspondem a um processo de recuperação a partir de uma amostra de 20,0 g de LCD e considerando 3,0 mg (0,015% da massa da amostra) de índio possível de ser lixiviado.

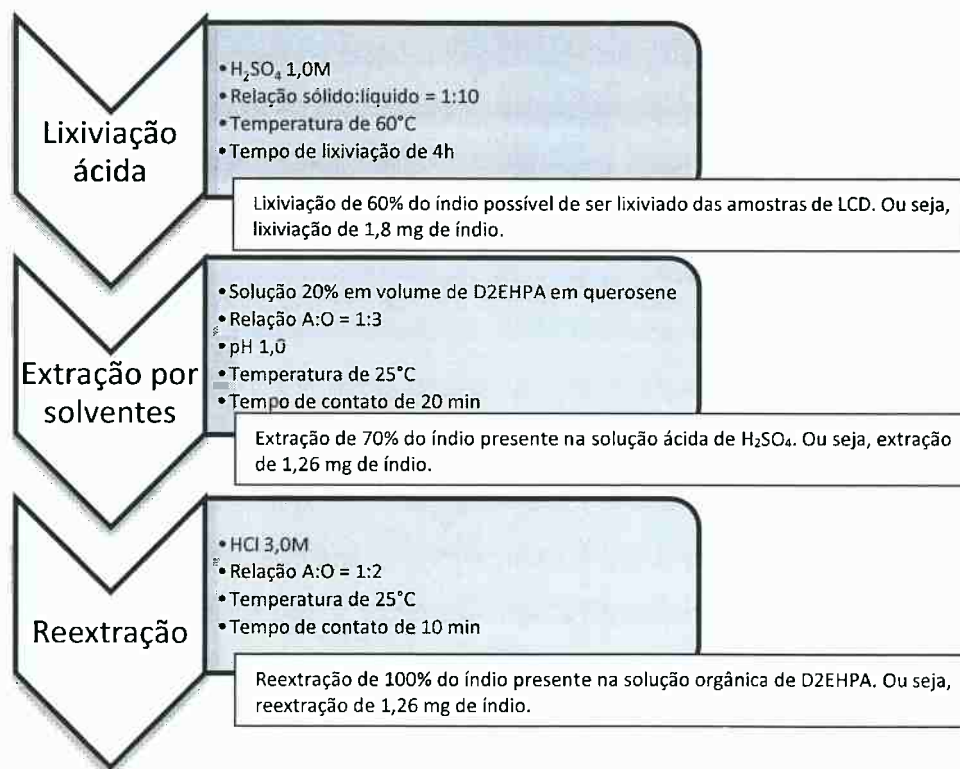


Figura 6 - Diagrama da rota hidrometalúrgica de recuperação de índio a partir das amostras de LCD com especificação dos parâmetros sugeridos para cada etapa do processo e os resultados esperados para uma amostra de 20g de LCD previamente cominuída e submetida a perda ao fogo

Com base nos resultados esperados em cada etapa do processo, estimou-se a porcentagem de recuperação final a partir da multiplicação das porcentagens de recuperação do índio em cada etapa. Então, tem-se que aproximadamente 42%

do índio possível de ser lixiviado das amostras de LCD poderá ser recuperado via a rota hidrometalúrgica sugerida. Ou seja, dos 3,0 mg de índio da amostra, recupera-se 1,26 mg de índio.

6. CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos, apresentados e discutidos anteriormente para as etapas de caracterização do ITO, lixiviação, extração por solventes e reextração desenvolvidas para estudo da recuperação de índio, é possível concluir:

1. A massa de índio possível de ser lixiviada a partir do ITO de telas de LCD corresponde a aproximadamente 0,015% da massa da amostra de LCD utilizada. Ou seja, 3,0 mg de índio possível de ser lixiviado em uma amostra de 20,0 g de LCD.

2. A temperatura, o tempo e a concentração do H_2SO_4 como agente lixiviante influenciam diretamente no processo de lixiviação do índio da seguinte forma:

- A temperatura apresentou-se mais influente no processo de lixiviação quanto menor a concentração do ácido sulfúrico. Para concentração de ácido sulfúrico mais baixa (0,1 mol/L) é mais intensa a relação: quanto maior a temperatura do processo de lixiviação, maior a velocidade de reação até que se atinja o limite de lixiviação.
- Quanto maior a concentração do agente lixiviante (H_2SO_4) utilizado, maior a velocidade de reação de lixiviação do índio até que esta atinja seu limite.

3. A extração do índio por solventes orgânicos (solução de 20% D2EHPA em querosene) ocorre em pH de 0,5 a 3,5 e apresenta comportamento constante com porcentagem média de extração de índio de 58%.

4. Com relação A:O = 1:3, obteve-se o melhor resultado na etapa de extração por solventes: 71,41% do índio extraído.

5. Na etapa final de reextração do índio todas as soluções de HCl ensaiadas (3,0 mol/L, 4,0 mol/L e 5,0 mol/L) reextraíram 100% do índio da fase orgânica para a fase aquosa.

6. Sugere-se uma rota a partir dos resultados desse trabalho para recuperação do índio a partir de LCDs descartadas constituída nas seguintes etapas:

- Lixiviação ácida da amostra de LDC previamente moída e queimada. Utilização de relação sólido:líquido = 1:10 com H_2SO_4 1,0 mol/L a 60°C durante 4h. Lixiviação de aproximadamente 60% do índio da amostra.
- Extração por solventes do índio utilizando de solução orgânica de 20% em volume de D2EHPA em querosene em relação A:O = 1:3 em pH = 1. Mantendo-se o sistema em temperatura ambiente e tempo de contato entre as fases de 20 minutos. Extração de aproximadamente 70% do índio da fase aquosa para a fase orgânica.
- Reextração com HCl em concentração 3,0 mol/L em relação A:O = 1:2. Processo realizado à temperatura ambiente e com tempo de contato de 10 minutos. Assim, esta etapa atingiu 100% de reextração do índio para a solução de HCl.
- Recuperação final de aproximadamente 42% do índio possível de ser dissolvido das amostras de LCD. Ou seja, para uma amostra de 20g de LCD, que contém 3,0 mg de índio possível de ser lixiviado, é possível recuperar 1,26 mg de índio.

7. TRABALHOS FUTUROS

A fim de complementar os resultados e conclusões obtidos neste trabalho, sugere-se a realização de ensaios e estudos adicionais:

- Ensaios para avaliação da influência de outros metais presentes nas telas de LCD no processo de recuperação de índio desenvolvido neste trabalho. Avaliação nas etapas de lixiviação, extração por solvente e reextração.
- Ensaios para avaliar demais condições de extração por solvente D2EHPA. Sugere-se estudos sobre a influência da variação da concentração de extratante na fase orgânica e temperatura de extração.
- Ensaios para melhor avaliar a etapa de reextração do índio, a partir da fase orgânica de D2EHPA contendo o metal em solução. Sugere-se o estudo com soluções de HCl de concentrações abaixo de 3,0 mol/L, a fim de determinar uma solução de reextração por HCl com menor consumo de ácido.
- Ensaios de reextração de índio, a partir da fase orgânica de D2EHPA contendo o metal em solução, utilizando H₂SO₄ em diferentes concentrações. A solução de ácido sulfúrico como fase aquosa de reextração apresenta a vantagem de poder ser reinserida no processo de lixiviação do índio. Portanto, a avaliação do ácido para a etapa de reextração é de grande interesse.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Indium Corporation. **Indium Tin Oxide (ITO) (In_2O_3):(SnO_2)**. Disponível em: <<http://www.indium.com/inorganic-compounds/indium-compounds/indium-tin-oxide/>>. Acesso em: Maio 2018.
- [2] Tolcin, A. C. **Indium**. In: 2015 U.S. Geological Survey Minerals Yearbook – INDIUM [ADVANCE RELEASE].
- [3] Mercer, C. N. **Indium – Bringing Liquid-Crystal Displays Into Focus**. In: USGS Mineral Resources Program. 2015.
- [4] Wang, H., Gu, Y., Wu, Y., Zhang, Y.-N., Wang, W. **An evaluation of the potential yield of indium recycled from end-of-life LCDs: A case study in China**. In: Waste Management. Vol. 46, p.480-487. 2015.
- [5] U.S. Geological Survey. **2014 Mineral Commodity Summaries**. p.74-75. 2014.
- [6] U.S. Geological Survey. **2016 Mineral Commodity Summaries**. p.80-81. 2016.
- [7] U.S. Geological Survey. **2018 Mineral Commodity Summaries**. p.78-79. 2018.
- [8] Shanks, W. C. III, Kimball, B. E., Tolcin, A.C., Guberman, D. E. **Germanium and Indium**. In: Critical Mineral Resources of the United States – Economics and Environmental Geology and Prospects for Future Supply. U.S. Geological Survey Professional Paper 1802, p.11-127. 2017.
- [9] Ruan, J., Guo, Y., Qiao, Q. **Recovery of indium from scrap TFT-LCDs by solvent extraction**. In: Procedia Environmental Sciences. Vol. 16, p.545-551. 2012.
- [10] Souada, M., Louagea, C., Doisy, J.-Y., Meunier, L., Benderrag, A., Ouddane, B., Bellayer, S., Nuns, N., Traisnel, M., Maschke, U. **Extraction of indium-tin oxide from end-of-life LCD panels using ultrasound assisted acid leaching**. In: Ultrasonics Sonochemistry. Vol. 40, part A, p.929-936. 2018.
- [11] Busev, A.I. **The Analytical Chemistry of Indium**. Oxford New York Pergamon Press. 1962.
- [12] Zhang, Y., Jin, B., Ma, B., Feng, X. **Separation of indium from lead smelting hazardous dust via leaching and solvent extraction**. In: Journal of Environmental Chemical Engineering. Vol.5, p.2182-2188. 2017.

- [13] Swain, B., Mishra, C., Hong, H. S., Cho, S.-S. **Beneficiation and recovery of indium from liquid-crystal-display glass by hydrometallurgy**. In: Waste Management. Vol.57, p.207-214. 2016.
- [14] Virolainen, S., Ibane, D., Paatero, E. **Recovery of indium from indium tin oxide by solvent extraction**. In: Hydrometallurgy. Vol.107, p.56-61. 2011.
- [15] Ferella, F., Berardi, G., Marsili, A., De Michelis, I., Veglio, F. **Separation and recovery of glass, plastic and indium from spent LCD panels**. In: Waste Management. Vol.60, p.569-581. 2017.
- [16] Vostal, R., Singliar, U., Bertau, M., Fröhlich, P. **Process for indium recovery from extremely diluted solutions**. Proceedings of EMC 2017. p.549-564. 2017.
- [17] Yang, J., Retegan, T., Ekberg, C. **Indium recovery from discarded LCD panel glass by solvent extraction**. In: Hydrometallurgy. Vol.137, p.68-77. 2013.
- [18] Habashi, F. **Principles of extractive metallurgy**. Vol.1. New York Gordon and Breach. 1969.
- [19] Lee, S.-K., Lee, U.-H. **Adsorption and desorption property of iminodiacetate resin (Lewatit TP207) for indium recovery**. In: Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 40, p.23-25. 2016.
- [20] Assefi, M., Maroufi, S., Nekouei, R. K., Sahajwalla, V. **Selective recovery of indium from scrap LCD panels using macroporous resins**. In: Journal of Cleaner Production. Vol.180, p.814-822. 2018.
- [21] Li, J., Gao, S., Duan, H., Liu, L. **Recovery of valuable materials from waste liquid crystal display panel**. In: Waste Management. Vol.29, p.2033-2039. 2009.
- [22] Rydberg, J., Musikas, C., Choppin, G. R. **Principles and practices of solvent extraction**. Marcel Dekker, Inc. New York. 1992.
- [23] Ritcey, G. M. **Solvent Extraction**. Vol.1. Elsevier Science Publishing Company Inc. 1984.
- [24] Hashimoto, H. **Estudo da extração de índio a partir de telas de cristal líquido (LCD)**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo.