LEONARD LIN ANG

Caracterização de telas de cristal líquido de televisores visando a reciclagem

São Paulo

2012

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

LEONARD LIN ANG

Caracterização de telas de cristal líquido de televisores visando a reciclagem

Trabalho de Formatura apresentado a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Engenheiro

Área de concentração:
Engenharia de Metalúrgica e de Materiais

Orientadora:
Profa. Dra. Denise Croce Romano Espinosa

São Paulo
2012

Aos meus pais e família que me deram suporte incondicional durante esse árduo processo.

AGRADECIMENTOS

A Professora Doutora Denise Romano Crocce Espinosa pela confiança em meu trabalho e pela oportunidade de desenvolver um tema tão importante para a sociedade atual.

Ao Professor Doutor Jorge Alberto Soares Tenório por ter me iniciado neste processo e pela conversas informais em horários não convencionais.

A Doutora Viviane Tavares de Moraes pela orientação, paciência e pelo suporte durante o todo processo.

Aos colegas do LAREX pelo clima descontraído que me permitiu desenvolver este trabalho. Em especial a Flávia Silvas pela ajuda nos momentos mais difíceis, a Reynaldo Pini pela ajuda nos ensaios de ICP-OES e a Hugo Hashimoto pelo companheirismo desde o início dessa longa jornada.

A minha família que sempre me deu o apoio necessário para que seguisse meu caminho e nunca duvidou de minha capacidade.

Resumo

As telas de cristal líquido (LCD) são componentes presentes em equipamentos eletroeletrônicos, como: TVs, celulares, tablets, notebooks e calculadoras. O crescente descarte de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) é consequência da rápida obsolescência que estes equipamentos apresentam. Assim, as atenções estão voltadas para o tratamento e recuperação dos materiais que compõem os REEEs. A recuperação dos componentes eletroeletrônicos apresentam interesse comercial para o setor industrial e incentiva os setores governamental e de pesquisa, principalmente pelo apelo ambiental, relacionado ainda a Politica Nacional de Resíduos Sólidos, recentemente promulgada. Visando atender as necessidades do mercado atual propõe-se caracterizar telas de cristal líquido provenientes de televisores, a fim de estudar a recuperação de índio. A metodologia empregada neste estudo foi o desmonte da TV e analise através de dissolução em água, espectroscopia por infravermelho, digestão em água régia e ICP-OES (espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente). A pesquisa demonstrou que a LCD possui 87,7% vidro e 12,3% polímeros (constituídos por camadas de polímero na seguinte ordem: triacetato de celulose, poli (álcool) vinil e triacetato de celulose. A pesquisa demonstrou que a LCD possui 87,7% vidro e 12,3% polímeros (constituídos por camadas de triacetato de celulose, poli (álcool) vinil e triacetato de celulose). Verificou-se a presença de 1,3% de óxido de índio e estanho, sendo que sua taxa de extração encontra-se na faixa de 90% a 100%. Já o índio apresentou taxa de extração de 83%.

Palavras chaves: LCD, Índio, Eletroeletrônico, Reciclagem.

Abstract

The liquid crystal displays (LCD) are electrical and electronic equipment components, such as TVs, phones, tablets, notebooks and calculators. The increasing disposal of waste electrical and electronic equipment (WEEE) is a consequence of rapid obsolescence that these products present. Thus, attention is focused on the treatment and recovery of materials that compose the WEEEs. The electronic component recovery have commercial interest to industry and encourages the government and research sectors, especially by the environmental appeal, is also related to National Policy on Solid Waste, recently enacted. In order to meet the needs of current market it is proposed to characterize TVs liquid crystal display in order to study the indium recovery. The methodology employed in this study was the TV disassembly and the analysis of the components by the dissolution in water, infrared spectometry, aqua regia digestion and ICP-OES (optical emission spectrometry by inductively coupled plasma). Research has shown that the LCD has 87.7% glass and 12.3% polymers (that consisting of cellulose triacetate, poly (alcohol) vinyl and cellulose triacetate layers). It is the presence of 1,3% indium tin oxide (ITO), and their extraction rate is in the range 90% to 100%. The indium extraction rate was 83%.

Key words: LCD, Indium, Electrical and Electronic Equipment, Recycling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução do valor de índio por kg de 2002 a 2012.
Figura 2 - Esquema simplificado dos componentes das LCDs.
Figura 3 - Fluxograma de caracterização de LCD de TV.
Figura 4 - Esquema simplificado dos componentes da LCD de TV.
Figura 5 - Polímeros segregados do polarizador e analisador após dissolução em água.
Figura 6 - Espectro de infravermelho para os polímeros transparentes internos e externos do polarizador e analisador do LCD de TV.
Figura 7 - Espectro de infravermelho do polímero transparente de LCD de aparelhos celulares
Figura 8 - Espectro de infravermelho para os polímeros acinzentados do polarizador e analisador do LCD de TV.
Figura 9 - Espectro de infravermelho do polímero acinzentado de LCD de aparelhos celulares.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quantificação dos materiais que constituem as LCDs de TV.
Tabela 2 - Grupos funcionais em relação ao comprimento de onda encontrados no espectro de infravermelho do polímero transparente.
Tabela 3 - Grupos funcionais em relação ao comprimento de onda encontrados no espectro de infravermelho do polímero acinzentado.
Tabela 4 - Taxa de dissolução de ITO no vidro frontal e traseiro da LCD de TV.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO TEÓRICA

1.1. INTRODUÇÃO AS TELAS DE CRISTAL LÍQUIDO (LCD)

1.2. RECICLAGEM DE LCD

1.2.1. Motivações ambientais

1.2.2. Motivações econômicas

1.2.3. Motivações sociais

1.2.4. Panorama Mundial da Reciclagem de LCD

1.2.5. Panorama Nacional de Reciclagem de LCD

1.3. TELA DE CRISTAL LÍQUIDO (LCD)

1.3.1. Composição

a. Moldura Metálica

b. Polarizador e Analisador

c. Vidro Laminado

d. Cristal Líquido

e. Backlight

1.4. RECICLAGEM DAS TELAS DE CRISTAL LÍQUIDO

2. OBJETIVOS

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. CARACTERIZAÇÃO DA TELA DE CRISTAL LÍQUIDO

3.1.1. Desmontagem

a. Dissolução do polarizador e analisador em água

b. Espectroscopia de Infravermelho

c. Digestão em água régia

d. ICP-OES – Espectroscopia de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. DESMONTAGEM

a. Dissolução do polarizador e analisador em água

b. Espectroscopia de Infravermelho

c. Digestão em água régia

d. ICP – Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado

indutivamente

5. CONCLUSÃO

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. INTRODUÇÃO TEÓRICA

1.1. INTRODUÇÃO AS TELAS DE CRISTAL LÍQUIDO (LCD)

As telas de cristal líquido (LCD) estão muito presentes em nosso dia-a-dia. Seja no trabalho ou em nossos domicílios, são empregados em diversos equipamentos eletroeletrônicos, principalmente em TVs, monitores e telefones celulares.

O LCD substituiu a tecnologia CRT (sigla em inglês - cathod ray tube, em português - tubo de raio catódico) e as vantagens da LCD x CRT deve-se, basicamente, ao menor consumo de matéria prima em sua fabricação e a redução no consumo de energia. [1]

A popularização dos aparelhos eletroeletrônicos tem promovido um aumento considerável na utilização de telas de cristal líquido e consequentemente no acúmulo destes ao atingirem o final de seu ciclo de vida, surge então à necessidade de encontrar uma destinação apropriada para este material.

Além disso, a demanda de matéria-prima para a produção das LCDs tem aumentado e consequentemente seus respectivos preços. A reciclagem, portanto, aparece como uma solução para a diminuição do lixo eletrônico e para a obtenção de matéria-prima de forma mais econômica e sustentável.

1.2. RECICLAGEM DE LCD

1.2.1. MOTIVAÇÕES AMBIENTAIS

A cada dia, mais telas de cristal líquido são produzidas e descartadas sem que se tenha um procedimento considerado sustentável. No longo prazo, se nada mudar, grandes problemas relacionados ao descarte de LCDs surgirão, por esta razão as tecnologias envolvendo a reciclagem dos LCDs estão sendo desenvolvidas. [2]

A organização não governamental (ONG) Greenpeace estima que de 20

a 50 milhões de toneladas de lixo eletroeletrônico são geradas no mundo a cada ano. Ainda de acordo com a ONG, o lixo eletroeletrônico responde hoje por 5% de todo o lixo sólido do mundo, quantia similar à das embalagens plásticas. Com a diferença de que, quando descartados de maneira inadequada, os eletroeletrônicos podem ser mais nocivos, devido à presença de materiais tóxicos como chumbo, cádmio, mercúrio, cristal líquido entre outros.

Os maiores produtores de lixo eletroeletrônico do mundo, EUA, Europa e Japão exportam seu lixo eletrônico para nações pobres, utilizando-se de brechas na legislação ambiental, alegando que este refugo estimularia a inclusão digital. Infelizmente os países de destino raramente possuem um processo adequado para reciclar o material e de forma geral tem uma destinação final inadequada para o material.[3]

O impacto do LCD no aquecimento global pode ser avaliado calculando o valor da emissão de O_2 equivalente ao total da energia consumida durante o ciclo de vida integral do produto desde sua produção até sua disposição final.[3]

Entre as economias emergentes, o Brasil já é o terceiro maior responsável pelo lixo proveniente de aparelhos de TV de acordo com relatório "Recycling – from E-waste to Resources" da UNEP (United Nations Environmental Programme) em 2009[4], portanto fica claro que existe um grande volume de material que pode ser aproveitado.

A recuperação de metais através de procedimentos adequados de reciclagem gera apenas uma fração de emissões de CO_2 e tem benefícios significativos com relação à mineração em termos de utilização de recursos e emissões tóxicas. Como exemplo, a produção de 1 kg de alumínio através da reciclagem usa somente 1/10 ou menos da energia necessária para a produção primária e evita a geração de 1,3 kg de resíduo de bauxita, 2 kg de emissões de CO_2 e 0,011 kg de emissões de SO_2 assim como os impactos e emissões associados à produção dos elementos de liga usados no alumínio. Além disso, a escória salina gerada durante o processo de reciclagem é tratada para recuperar o fluxo de sal para a indústria de reciclagem, gases inertes para a indústria cementeira e de alumínio. No caso de metais preciosos os benefícios da utilização de um procedimento adequado de reciclagem são ainda maiores.

Localmente, o descarte indiscriminado ou uma gestão de resíduos

inadequada pode gerar quantidades significativas de emissões tóxicas que trarão grandes impactos a saúde e meio-ambiente. Neste contexto, três níveis de emissões tóxicas devem ser discriminados:

- Emissões primárias: substâncias tóxicas presentes no lixo eletrônico,
- Emissões secundárias: produtos de reação tóxicos resultantes de processamento inadequado,
- Emissõs terciárias: substâncias ou reagentes tóxicos utilizados durante o processo de reciclagem que são liberados devido a manuseio e tratamentos inadequados.

1.2.2. MOTIVAÇÕES ECONÔMICAS

Os LCDs possuem diferentes tipos de materiais que podem ser aproveitados de diversas maneiras se forem corretamente separados em um processo de reciclagem.

Além do ouro, da prata e do paládio, podemos encontrar cobre, estanho, gálio, índio e mais um família inteira de metais únicos e indispensáveis e, portanto, de altíssimo valor.

O índio, um subproduto da mineração do zinco, é utilizado na produção de ITO (*Indium Tin Oxide*) que é empregado para fins de condutividade elétrica na grande maioria de dispositivos de tela plana, como por exemplo, o LCD. Ele está presente em mais de 1 bilhão de equipamentos fabricados todos os anos. É empregado em menor escala em soldadores e ligas metálicas, componentes elétricos, semi-condutores e pesquisa. A Figura 1 apresenta a evolução do valor do índio de 2002 a 2012.

Figura1 – Evolução do preço de índio por kg de 2002 a 2012

Nos últimos dez anos, o preço do índio aumentou seis vezes. E como sua produção depende da mineração do zinco, não é possível simplesmente produzir mais, porque não há produção suficiente de zinco. Além do que as reservas minerais são limitadas.

Uma grande porção de índio secundário é produzido através da reciclagem do ITO. Devido ao baixo rendimento do processo de pulverização de ITO em substrato, apenas 30% do ITO utilizado é depositado e 70% consiste em perdas de processo que são passíveis de recuperação. Nos casos de telas de LCD, os painéis que atingiram o final do ciclo de vida podem ser triturados e imersos em uma solução ácida para dissolver o ITO de onde o índio será recuperado. [5]

O índio não é o único exemplo. O preço de mercado de outros metais necessários à indústria eletrônica, mesmo que em pequenas quantidades, também disparou. O preço bismuto, utilizado em soldas sem chumbo, e do rutênio, utilizado em resistores e em discos rígidos, praticamente dobraram nos últimos 3 anos.[6]

Levando em consideração as altas taxas de crescimento da produção e utilização de produtos eletroeletrônicos, fica claro que a demanda e os preços dos metais aumentarão. Em particular, a grande demanda de metais especiais e preciosos está ligada ao aumento da funcionalidade dos produtos e das propriedades específicas de certos metais necessários para a obtenção delas. Os eletroeletrônicos, por exemplo, consomem aproximadamente 80% da demanda mundial de índio (camadas condutivas transparentes em LCD), mais

de 80% do rutênio (propriedades magnéticas em discos rígidos (HD) e 50% de antimônio (retardantes de chama). Alguns desses metais ainda são importantes para a geração de energia renovável: selênio (Se), telúrio (Te) e índio (In) são utilizados em painéis fotovoltaicos de filme fino; platina (Pt) e rutênio (Ru) são utilizados em células de combustível (PEM). Muito dos aumentos no preço de metais observados ao longo dos anos estão conectados diretamente aos avanços da indústria eletroeletrônica.[7]

1.2.3. MOTIVAÇÕES SOCIAIS

Nos países em desenvolvimento a indústria da reciclagem tem um forte caráter social, pois permite a geração de subempregos que permite a geração de renda. No Brasil a indústria da reciclagem emprega aproximadamente 500 mil pessoas, desde catadores até artesões.[8]

A reciclagem irá auxiliar na extinção de lixões e diminui o volume da utilização de aterros contribuindo com uma menor taxa de contaminação dos solos que está diretamente ligado a qualidade de vida dos habitantes destas áreas.

A queda nos preços dos produtos devido a diminuição nos custo de produção é outra vantagem trazida pela reciclagem que irá permitir que indivíduos com menor renda tenham acesso a bens que dificilmente conseguiriam adquirir devido ao alto custo de manufatura sem o reaproveitamento de materiais.

Nos países em desenvolvimento a quantidade de processos estabelecidos ainda é pequena e a regulamentação deixa muito a desejar e, portanto, grande parte das atividades relacionadas à reciclagem é informal.

A questão social pode ser alterada com o investimento em tecnologia de reciclagem, pois as pessoas que se mantém com os subempregos informais, serão qualificadas para atender o mercado de reciclagem.

1.2.4. Panorama mundial da reciclagem de LCD

Vários países já possuem planos de reciclagem de LCD. Na maioria deles existe regulamentação que obriga o fabricante a dar uma destinação final a grande parte do material produzido por eles.

De acordo com relatório da Universidade das Nações Unidas produzido em 2009. O setor de telecomunicações e tecnologia da informação já responde por 7,7% do produto mundial, segundo dados da OCDE (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico). Só os equipamentos são responsáveis por algo entre 4% (Estados Unidos) e 7% (Alemanha), variando conforme a região e o país. Tendo em vista esses dados, é impensável continuar a desperdiçar recursos dessa magnitude, simplesmente descartando esses bens obsoletos ou queimando-os e lançando seus gases tóxicos na atmosfera.

Para ajudar a organizar esforços mundiais no sentido de se viabilizar a reciclagem de produtos eletroeletrônicos em larga escala e em nível mundial, as Nações Unidas lançaram o programa StEP ("*Solving the E-Waste Problem*") - resolvendo o problema do e-lixo (lixo eletroeletrônico).[10]

O projeto StEP já conta com o apoio das maiores empresas fabricantes de equipamentos de informática e telecomunicações do mundo. Esse esforço conjunto almeja criar padrões mundiais de processos de reciclagem de sucata eletrônica, aumentar a vida útil dos produtos eletroeletrônicos e desenvolver mercados para sua reutilização.[10]

As Nações Unidas pretendem ainda dar aos países elementos que permitam a harmonização das legislações nacionais quanto ao tratamento das sucatas eletrônicas e a coordenação de esforços públicos e privados no sentido de transformar o lixo eletroeletrônico em riqueza.

Na Europa, por exemplo, o WEEE – *Waste Eletronic and Eletronic Equipment* – tem uma meta para reuso e reciclagem de LCD que estava em 65% em peso do produto e exige a desmotagem de telas com áreas maiores que 100 cm quadrados e todas aquelas que possuem *backlight* com lâmpadas florescentes.

Outra diretriz reguladora é a RoHS (*Restriction of Certain Hazardous*

Substances – Restrição de Certas Substâncias Perigosas) que restringe a utilização de determinadas substâncias nocivas, impondo limites claros, em equipamentos eletroeletrônicos e previne a produção de novos aparelhos que estejam fora dos padrões estabelecidos.

1.2.5. Panorama nacional da reciclagem de LCD

No Brasil ainda não existe um programa efetivo de reciclagem de LCDs. Apesar de haver um aparente esforço para que o lixo eletroeletrônico seja reciclado, esses mecanismos de fato não funcionam já que é fato que grande parte do lixo acaba sendo descartado em lixões e aterros.

Com a instituição da lei 12.305/2010 que foi regulamentada no final de 2010 pelo Decreto 7.404/2010, todos os municípios brasileiros devem ter um plano local de resíduos sólidos elaborado até agosto 2012. A obrigatoriedade e o prazo são determinações da Política Nacional de Resíduos Sólidos que sem dúvida irá mudar o panorama da reciclagem dentro do Brasil.

A logística reversa é um instrumento de desenvolvimento econômico e social caracterizado por um conjunto de ações, procedimentos e meios destinados a viabilizar a coleta e a restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial, para reaproveitamento, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada;

De acordo com o relatório da UNEP (*United Nations Environment Programme)* gerado em 2009, o Brasil gera 0,7 kg *per capita* ao ano de lixo eletrônico relacionado a TVs, ficando em 2º dentre os países emergentes. Fica claro, portanto, que existe a necessidade de tratar esse grande volume de material que pode ser convertido em matéria prima para a indústria e pode ser tratado de modo que não traga prejuízo para o meio ambiente.

1.2. TELA DE CRISTAL LÍQUIDO

1.2.1. Composição

A tela de cristal líquido é composta basicamente por: moldura metálica, polarizador, analisador, vidro laminado, cristal líquido e *backlight*. A composição de cada um destes itens será detalhada na Figura 2.

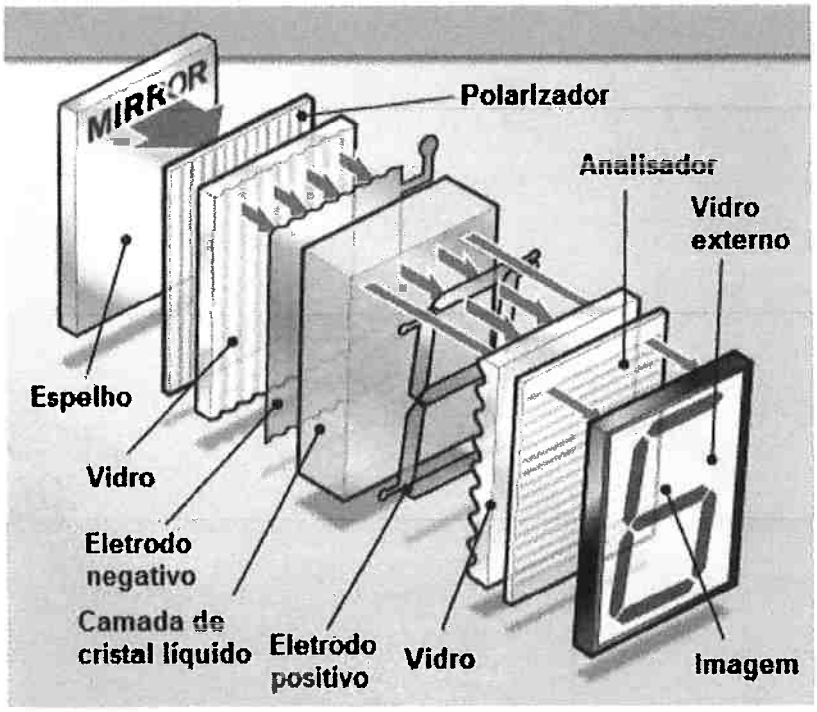

Figura 2 – Esquema simplificado dos componentes das LCDs

a. Moldura metálica

A moldura metálica que envolve a tela de LCD tem o objetivo de preservar a integridade física e acomodar as demais partes que compõem a tela evitando que haja danos causados por influências externas.

b. Polarizador e analisador

O polarizador e analisador são compostos por plásticos com alta resistência mecânica e flexibilidade e estão localizados na camada frontal e traseira do LCD respectivamente. Tem a função de polarizar a luz de forma a transmiti-la seletivamente formando assim a imagem vista pelo observador.

A escolha do polímero utilizado para esta aplicação foi sendo alterada ao longo do tempo passando pelo nitrato de celulose (inflamável e instável quimicamente), diacetato de celulose (instável e perde flexibilidade ao longo do tempo), acetil-butirato de celulose (baixa transparência do filme polimérico) até que em 1948 a fórmula do triacetato de celulose foi desenvolvida trazendo propriedades óticas (transparência) e mecânicas (resistência e flexibilidade) desejadas.[13], [14]

Devido a sensibilidade que o cristal líquido possui existe a necessidade de um filtro de luz que previna sua degradação e para isso um filme de poli (álcool) vinil, dopado com iodo, é utilizado impedindo a passagem de raios ultravioletas. [14], [15], [16]

c. Vidro laminado

As LCDs são compostas duas lâminas finas de vidro soda cal, que é produzido com uma mistura de dióxido de silício, carbonato de sódio, carbonato de cálcio e tem espessura aproximada de 0,25 cm.

O vidro é dopado de ITO que permitirá a passagem de corrente elétrica para que o cristal líquido contido entre as camadas de vidro possam ser direcionadas permitindo a passagem de luz e assim transmitindo uma imagem ao observador.

d. Cristal líquido

A história do cristal líquido começou de fato em 1888 quando Friedrich Reinitzer examinava as propriedades físico-químicas de vários derivados do colesterol que hoje pertencem à classe de materiais conhecidos como cristais líquidos colestéricos. Reinitzer notou que a mudança de cor no benzoato de colesterila não era uma característica muito peculiar e descobriu que esta

substância se fundia de maneira diferente dos demais, pois possuía dois pontos de fusão ao invés de um.

Os estudos relacionados ao cristal líquido foram continuados por Otto Lehmann, George Friedel que descreveu as diferentes fases dos cristais líquidos (nemática, esmética e colestérica) e Daniel Vorländer, que até a data de sua aposentadoria em 1935, sintetizou grande parte dos cristais líquidos conhecidos atualmente. Entretanto, os cristais líquidos permaneceram apenas como uma curiosidade científica por aproximadamente 80 anos até que em 1965 foi realizada a primeira conferência internacional sobre cristais líquidos que reuniu 100 dos maiores especialistas em cristais líquidos do mundo e marcou o início de um esforço mundial coletivo na pesquisa sobre o assunto que permitiu o desenvolvimento de aplicações práticas para esses materiais.

Cristal líquido é encontrado em telas de jogos eletrônicos, telefones celulares, monitores de computador e notebooks, sistemas de navegação e muitos outros dispositivos portáteis, assim como televisores e painéis de controle industrial. Enquanto monitores de caixas eletrônicos devem possuir um ângulo de visão estreito que previnam a visualização de observadores indesejados, televisores devem ter um amplo campo de visão que permitam uma clara visualização de uma variedade de posições. Painéis especiais – e consequentemente misturas de cristal líquido especiais – são necessárias para cada aplicação.

e. Backlight

O *backlight* é encontrado na parte posterior da tela de LCD. São lâmpadas CCFL (*cold catode fluorescent lamps*) distribuídas equidistantemente entre si.

1.3. RECICLAGEM DAS TELAS DE CRISTAL LÍQUIDO

A cadeia de reciclagem para o lixo eletrônico pode ser classificada

basicamente em três etapas:

- Coleta
- Triagem, desmontagem e pre-processamento
- Processamento final

Todas as etapas envolvidas devem operar e interagir de uma forma holística para que os objetivos gerais da reciclagem sejam atingidos. Os principais objetivos da reciclagem do lixo eletrônico e as considerações básicas para inovação são:

- Tratar frações tóxicas de maneira sustentável
- Maximizar a recuperação de material valioso
- Criar um modelo ecologicamente eficiente e sustentável
- Considerar o impacto social e o contexto local

Para LCDs utilizados em telefonia celular foi constatado que sua composição é de 83% em vidro e 17% em polímero. Contudo o estudo deste trabalho não comtemplou a caracterização do índio, presente no ITO, mas o referido trabalho caracterizou os polímeros do polarizador e analisador, onde os polímeros transparentes foram identificados como triacetato de celulose, e o polímero acinzentado foi o poli (álcool) vinil. O método de liberação de material mais eficiente foi realizado em moinho de martelos e apresentou liberação de 98%, no entanto, na fração mais fina, em que o vidro se concentra, 10% em peso encontra-se contaminado com polímeros. [2]

2. OBJETIVOS

O trabalho tem por objetivo:

- Caracterizar telas de cristal líquido de TV; e
- Quantificar os materiais que compõe a LCD de TV, em especial o índio.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia de caracterização da tela de cristal líquido de TV de 42", está apresentada de forma resumida no fluxograma da Figura 3.

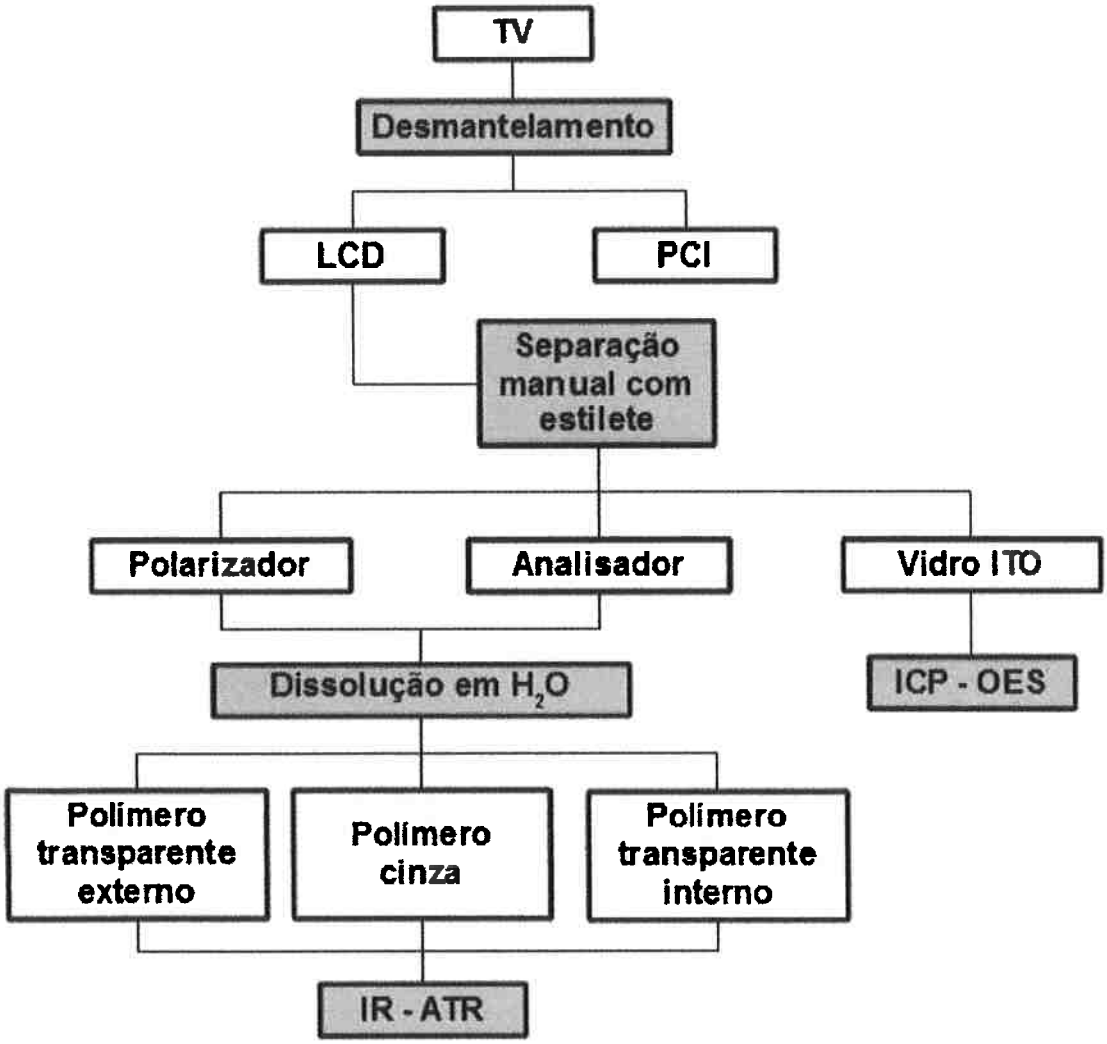

Figura 3 – Fluxograma de caracterização de LCD de TV

A descrição dos métodos utilizados para a caracterização de LCD está descrita nos itens subsequentes.

3.1. CARACTERIZAÇÃO DA TELA DE CRISTAL LÍQUIDO

O material utilizado para a caracterização é constituído por tela de LCD de televisores que atingiram o final de seu ciclo de vida e foram retornados ao

fabricante. E estes foram doados para estudos de reciclagem de materiais.

Para a caracterização da LCD de aparelho de TV, a tela de cristal líquido foi desmontada e analisada através de dissolução em água, espectroscopia de infravermelho, digestão em água régia e ICP-OES (espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente).

3.1.1. Desmontagem

Inicialmente são retirados da LCD de TV de 42", os parafusos externos que fixam o molde de metal externo ao módulo, após isso o mesmo é desencaixado e separado. Em seguida são retirados os parafusos do molde de plástico, retiradas as travas de segurança e separa-se a moldura plástica do módulo que fixam duas camadas de polímero e uma placa de material polimérico que estão posicionados a frente de 20 lâmpadas que estão presas nas laterais e por travas de plástico fixadas na chapa de metal traseira do módulo do LCD.

Quando obtida a tela de cristal líquido foi utilizado estilete para a separação do polarizador e analisador, de forma manual.

a. Dissolução do polarizador e analisador em água.

Primeiramente, foi retirado a camada polimérica (polarizador e analisador) de ambos os lados do LCD com o auxílio de um estilete.

Foi recortado um pedaço de aproximadamente 1cm x 1cm do polarizador e do analisador e foram imersos em água durante 24 horas a temperatura ambiente (25°C), em frascos separados, com a finalidade de separar os plásticos que constituem o polarizador e analisador manualmente, para possibilitar a identificação dos mesmos por espectroscopia de infravermelho.

Todos os materiais segregados do LCD de TV foi quantificado.

Com o sanduíche de vidro, ITO e cristal líquido foi realizado ensaio de

digestão em água régia e ICP-OES.

b. Espectroscopia por Infravermelho

Os polímeros separados do polarizador e analisador após dissolução em água foram submetidos a ensaios de espectroscopia de infravermelho.

O equipamento de infravermelho utilizado é da marca Bruker, modelo Tensor 27, com detector ATR de diamante, com região espectral de 4000 a 500 cm^{-1}, leitura das amostras em transmitância.

c. Digestão em água régia

Após a separação dos polímeros presentes no polarizador e analisador, o vidro da tela, contendo ITO e cristal líquido foi cortado aproximadamente em 5cm x 5cm, para ensaio de digestão em água régia.

O vidro do LCD foi segregado em duas partes: vidro frontal e traseiro, resultando assim em duas amostras de vidro, com ITO, que foram pesados e imersos em água régia, na proporção de 1 para 20, isto é, a cada 1g de amostra foi utilizado 20mL de água régia para dissolução, durante 24h a temperatura ambiente de 25°C (+/- 5°C) para que se possa quantificar o ITO por ICP-OES.

d. ICP-OES - Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente

Para a determinação da concentração de índio e estanho presente no ITO das LCDs lixiviadas por água-régia foi utilizada a técnica de espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), pois esta técnica tem a capacidade de determinação a concentração de metais em solução na faixa de partes por bilhão (ppb).

Uma alíquota de 45mL da solução lixiviada por água-régia foi utilizada para efetuar a análise no equipamento Agilent ICP-OES.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. DESMONTAGEM

A desmontagem do módulo de LCD permitiu identificar alguns constituintes como: polímeros do polarizador, analisador e placas de circuito impresso de aparelhos de TVs.

Após a desmontagem foi possível fazer um esquema simplificado dos constituintes da LCD, conforme apresenta a Figura 4.

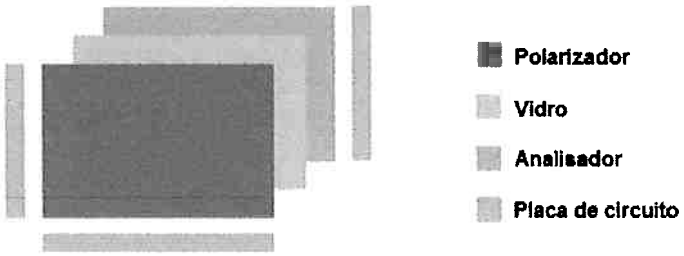

Figura 4 – Esquema simplificado dos componentes da LCD de TV

Após a desmontagem foi possível identificar os constituintes da LCD, conforme apresenta a Tabela 1.

Tabela 1 – Quantificação dos materiais que compõem a LCD de TV de 42"

Material	Massa (g)	% em massa
Vidro e cristal líquido	1.815,5	86,4
ITO	27,3	1,3
Polarizador	131,2	6,2
Polímero transparente externo	65,6	3,1
Polímero acinzentado	27,4	1,3
Polímero transparente interno	38,2	1,8
Analisador	128,4	6,1
Polímero transparente externo	64,2	3,1
Polímero acinzentado	26,8	1,3
Polímero transparente interno	37,4	1,8
TOTAL	2.102,4	100

O ITO (óxido de índio e óxido de estanho) se encontra presente junto com o vidro, por este motivo para a sua quantificação foi utilizada a técnica de dissolução em água régia (descrito no item c).

O índio é constituinte do ITO, que representa aproximadamente 22% da tela.

Em geral nas LCDs o ITO aparece nas proporções de: 90% de óxido de índio (In_2O_3) e 10% de óxido de estanho (SnO_2). [19],[20]

a. Dissolução do polarizador e analisador em água

Após a dissolução do polarizador e analisador em água foi possível identificar:

- Do polarizador foi possível visualizar a separação de três polímeros: dois transparentes e um acinzentado.
- Do analisador visualizou-se também a separação dos mesmos polímeros que o polarizador.

A Figura 5 mostra uma foto dos polímeros segregados do polarizador e analisador, após dissolução em água.

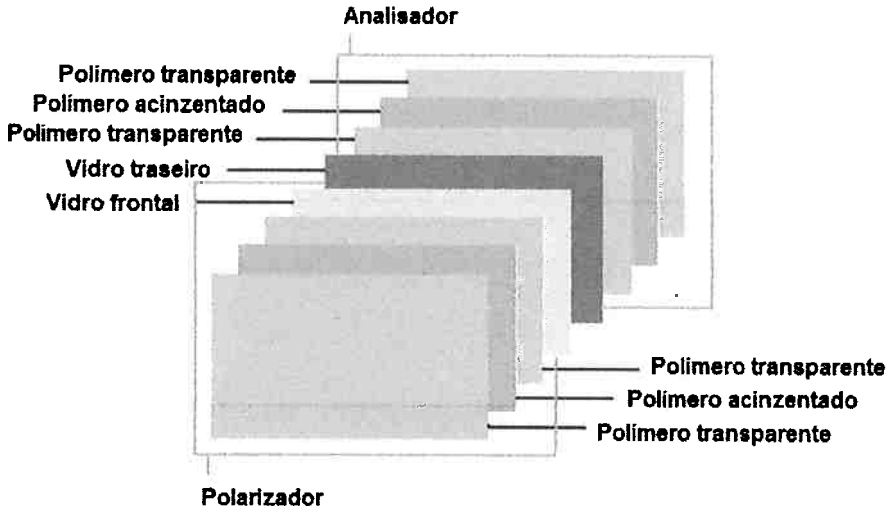

Figura 5 – Polímeros segregados do polarizador e analisador após dissolução em água

b. Espectroscopia por infravermelho

Para a análise de espectroscopia de infravermelho foi coletado um pedaço de 1cm x 1cm dos polímeros: transparente externo, acinzentado e transparente interno do polarizador e analisador, totalizando em 6 polímeros para caracterização.

A análise de espectroscopia de infravermelho dos polímeros transparentes internos e externos, tanto do polarizador quanto do analisador, apresentaram os mesmos espectros, isto é, com picos característicos no mesmo comprimento de onda. Por esta razão pode-se concluir que os polímeros transparentes externos e internos do polarizador e analisador são iguais, conforme Figura 6.

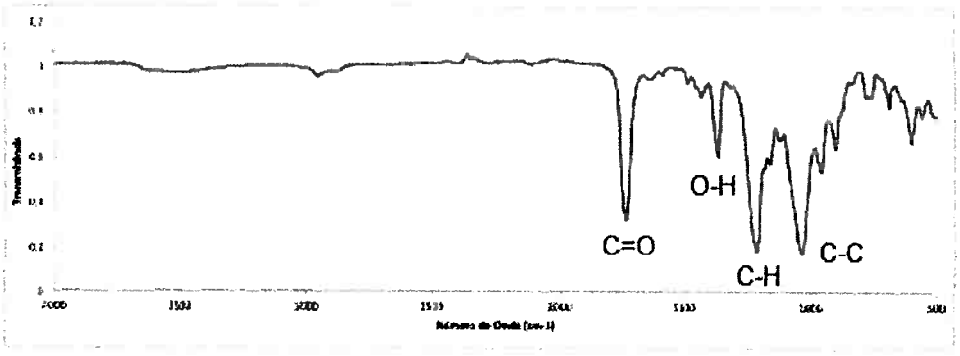

Figura 6 – Espectro de infravermelho para os polímeros transparentes internos e externos do polarizador e analisador do LCD de TV.

Na Figura 6 pode-se observar no espectro, picos característicos de cadeias poliméricas e acetato, semelhante aos materiais caracterizados de LCD de aparelhos celulares, conforme Figura 7.[2]

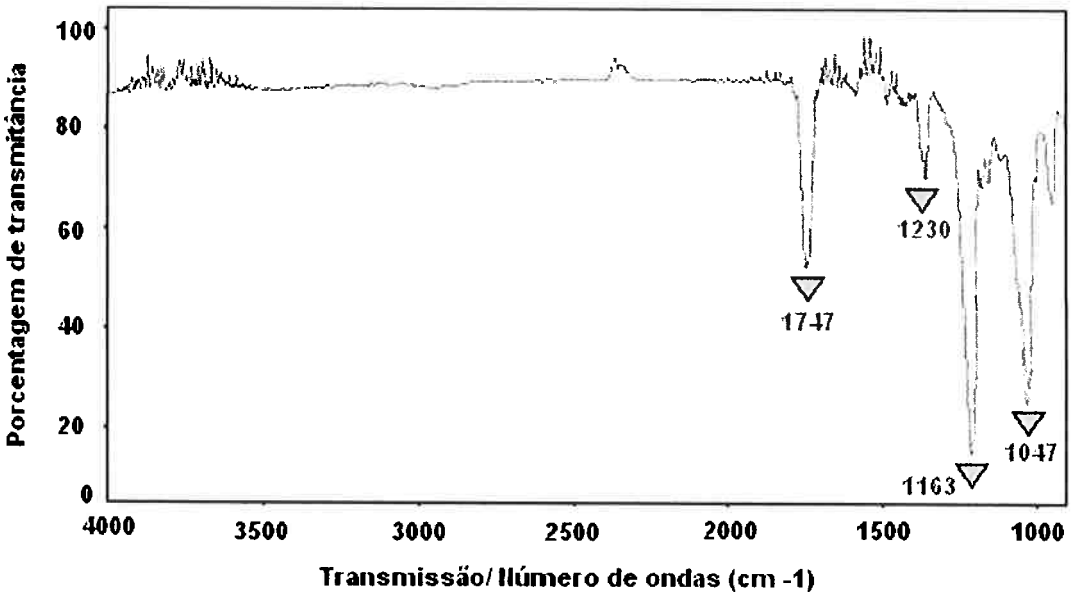

Figura 7 – Espectro de infravermelho do polímero transparente de LCD de aparelhos celulares[2]

Os picos característicos encontrados nos espectros da Figura 6 e 7 estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Grupos funcionais em relação ao comprimento de onda encontrados no espectro de infravermelho do polímero transparente.

Comprimento de onda (cm^{-1})	Grupo funcional	Comportamento
1747	C=O	Ligação de hidrogênio intermolecular e vibração de estiramento, presença de carbonila, presente em acetato
1230	O-H	Confirmando a presença de acetato
1163	C-H	Vibrações de flexão no plano, indicando cadeia polimérica
1047	C-C	Confirmando a cadeia polimérica

Comparando os grupos funcionais encontrados no espectro do polímero transparente (Figura 6) com os espectros encontrados na caracterização de LCDs de aparelhos celulares[2], também do polímero transparente pode-se verificar que as regiões e as vibrações do material analisado é semelhante às encontradas no triacetato de celulose.

Através da comparação entre a Figura 6 e Figura 7 pode-se concluir que o polímero transparente das LCDs de TVs e aparelhos celulares são formados de triacetato de celulose.

Na análise de espectroscopia de infravermelho do polímero acinzentado do polarizador e analisador, também pode-se observar que os espectros apresentavam picos nos mesmos comprimentos de onda e portanto são o mesmo material, conforme Figura 8.

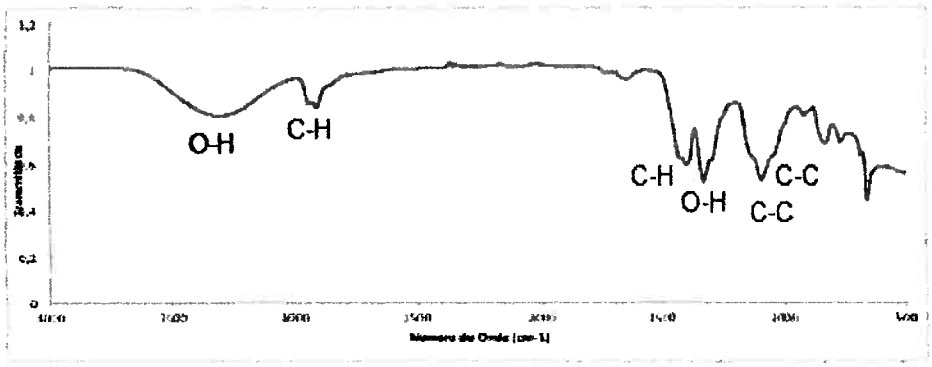

Figura 8 – Espectro de infravermelho para os polímeros acinzentados do polarizador e analisador do LCD de TV.

Na Figura 8 pode-se observar no espectro, picos característicos, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Grupos funcionais em relação ao comprimento de onda encontrados no espectro de infravermelho do polímero acinzentado.

Comprimento de onda (cm^{-1})	Grupo funcional	Comportamento
3315	O-H	Vibrações de estiramento, indicando álcool
2944	C-H	Vibrações de estiramento, indicando cadeia polimérica
2854	C-H	Vibrações de flexão no plano, indicando cadeia polimérica
1500	C-H	Flexão no plano, confirmando a cadeia polimérica
1480	O-H	Deformação, confirmando a presença de álcool
1422	C-H	Flexão no plano, confirmando a cadeia polimérica

1143	C-C	Vibrações de estiramento, indicando cadeia polimérica
1092	C-C	Vibrações de estiramento, indicando cadeia polimérica

Comparando os grupos funcionais encontrados no espectro do polímero acinzentado (Figura 8) com os espectros encontrados na caracterização de LCDs de aparelhos celulares[2], também do polímero acinzentado pode-se verificar que as regiões e as vibrações do material analisado é semelhante às encontradas poli (alcool) vinil, conforme Figura 9.

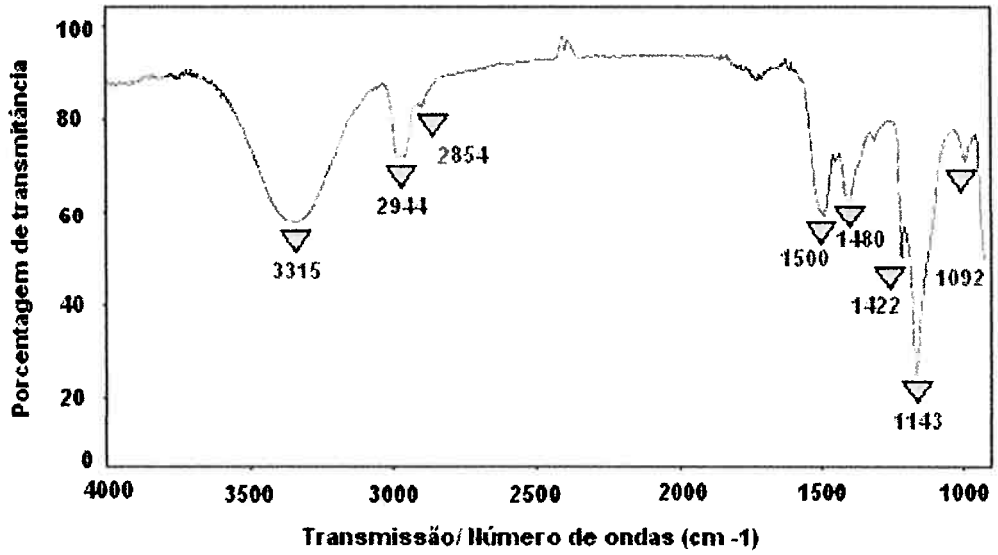

Figura 9 – Espectro de infravermelho do polímero acinzentado de LCD de aparelhos celulares[2]

Portanto para a caracterização dos polímeros do polarizador e analisador tem-se a seguinte caracterização:

- Do polarizador
    - Polímero transparente externo – triacetato de celulose
    - Polímero acinzentado – poli (álcool) vinil
    - Polímero transparente interno – triacetato de celulose
- Do analisador
    - Polímero transparente externo – triacetato de celulose
    - Polímero acinzentado – poli (álcool) vinil
    - Polímero transparente interno – triacetato de celulose

c. Digestão em água régia

Os resultados da lixiviação de ITO em água régia, do vidro frontal e traseiro foram respectivamente: 0,609g/L e 0,712g/L, respectivamente.

Com os valores de digestão em água régia e com os dados da literatura em relação ITO (90% óxido de índio e 10% óxido de estanho)[19],[20] pode-se determinar a quantidade de índio e estanho presentes na solução, com o objetivo de se recuperar o índio, conforme mostra a sequencia de cálculos:

1. Para a dissolução de ITO do vidro frontal, considerando que 90% é In_2O_3 e 10% SnO_2, conforme descrito na literatura:

100% ITO lixiviado – 0,609g/L

90% In_2O_3 – 0.548g/L

10% SnO_2 – 0,061g/L

Descontando o valor de óxido presente nos óxidos do ITO, tem-se o cálculo estequiométrico:

$In_2O_3 = 2.\ In + 3.\ O$

$278g = 230g + 48g$

0,548g/L de In_2O_3 = 0,454g/L de índio presente no lixiviado

$SnO_2 = Sn + 2.\ O$

$151g = 119g + 32g$

0,061g/L de SnO_2 = 0,048g/L de estanho presente no lixiviado

2. Para a dissolução de ITO do vidro traseiro, considerando que 90% é In_2O_3 e 10% SnO_2, conforme descrito na literatura:

100% ITO lixiviado – 0,712g/L

90% In_2O_3 – 0.641g/L

10% SnO_2 – 0,071g/L

Descontando o valor de óxido presente nos óxidos do ITO, tem-se o cálculo estequiométrico:

$In_2O_3 = 2.\ In + 3.\ O$

278g = 230g + 48g

0,641g/L de In_2O_3 = 0,530g/L de índio presente no lixiviado

$SnO_2 = Sn + 2.\ O$

151g = 119g + 32g

0,071g/L de SnO_2 = 0,056g/L de estanho presente no lixiviado

Os resultados nos quadros destacados em cinza foram comparados com os resultados de ICP-OES a fim de avaliar a eficácia de dissolução do índio e do estanho em água régia.

Com a comparação dos resultados foi possível concluir que o ITO presente na LCD de TV de 42", corresponde a 90% de In_2O_3 e 10% SnO_2, conforme descrito na literatura.[19],[20]

d. ICP - Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente

Os resultados de ICP-OES apresentam os valores de índio e estanho presentes nas amostras em g/L.

Desta forma foi possível calcular a taxa de dissolução de ITO no vidro frontal e traseiro, conforme mostra a Tabela 4.

Tabela 4 – Taxa de dissolução de ITO no vidro da LCD de TV.

Vidro	Metal	Concentração de metais na solução lixiviada de água régia (g/L)	Resultado de ICP-OES (g/L)	Taxa de dissolução
Frontal	In	0,395	0,410 (+/- 0,04)	90%-100%
	Sn	0,047	0,048 (+/- 0,005)	89%-100%
Traseiro	In	0,472	0,510 (+/- 0,05)	90%-100%
	Sn	0,059	0,056 (+/- 0,006)	89%-100%

Considerando uma taxa de lixiviação de 90% do ITO presente na LCD de Tv de 42", pode-se concluir que para uma tela inteira pode-se obter 24,6g de ITO extraído (27,3g ITO, 1,3% na LCD, conforme Tabela 1).

Avaliando a massa de índio que pode ser recuperado a partir de uma LCD de TV de 42", considerando 90% de lixiviação de ITO, tem-se:

1. Considerando que 90% é In_2O_3 e 10% SnO_2, em uma taxa de extração de 90%, tem-se:

100% ITO extraído – 24,6g (90% de extração de ITO)

90% In_2O_3 – 22,1g

10% SnO_2 – 2,5g

Descontando o valor de óxido presente nos óxidos do ITO, tem-se o cálculo estequiométrico:

$$In_2O_3 = 2.\ In + 3.\ O$$

$$278g = 230g + 48g$$

22,1g de In_2O_3 = 18,3g/L de índio presente no lixiviado

$SnO_2 = Sn + 2.O$

$151g = 119g + 32g$

$2,5g/L$ de SnO_2 = 2,1g/L de estanho presente no lixiviado

Avaliando a massa de índio que pode ser recuperado a partir de uma LCD de TV de 42", considerando 100% de lixiviação de ITO, tem-se:

1. Considerando que 90% é In_2O_3 e 10% SnO_2, em uma taxa de extração de 100%, tem-se:

100% ITO extraído – 27,3g (100% de extração de ITO)

90% In_2O_3 – 24,6g

10% SnO_2 – 2,7g

Descontando o valor de óxido presente nos óxidos do ITO, tem-se o cálculo estequiométrico:

$In_2O_3 = 2.In + 3.O$

$278g = 230g + 48g$

$24,6g$ de In_2O_3 = 20,4g/L de índio presente no lixiviado

$SnO_2 = Sn + 2.O$

$151g = 119g + 32g$

$2,7g/L$ de SnO_2 = 2,1g/L de estanho presente no lixiviado

Portanto a taxa de extração de índio é de aproximadamente 90% de recuperação de índio.

Conclusão

Considerando os parâmetros utilizados neste trabalho e os resultados obtidos foi possível concluir que:

1. Os LCDs de televisores podem ser separados em polímero polarizador e analisador, LCD e placas de circuito impresso. Sendo 87,7% vidro e 12,3% polímeros (polarizador e analisador).
2. O polarizador e analisador são constuídos por três camadas de polímero na seguinte ordem: triacetato de celulose, poli (álcool) vinil e triacetato de celulose.
3. O ITO presente no vidro corresponde a 22% da LCD.
4. A taxa de lixiviação do índio presente no ITO foi de 90% a 100%.
5. A taxa de recuperação do índio na LCD foi de 90%.

Referências

1. Franke, C., S. Kernbaum, and G. Seliger. **Remanufacturing of flat screen monitors**. in Innovation in Life Cycle Engineering and Sustainable Development. 2006. Grenoble: Springer.

2. Tavares, V. **Caracterização e processamento de telas de cristal líquido visando a reciclagem.** 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

3. http://revistagalileu.globo.com/Revista/Galileu/0,,EDG87014-7943-217,00-onde+os+eletronicos+vao+morrer+e+matar.html

4. UNEP. **Recycling – from E-waste to Resources.** Sustainable Innovation and Technology Transfer Industrial Sector Studies. July, 2009. Disponível em: <http://www.unep.org>

5. USGS. **Minerals Yearbook – Indium 2009.** Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/myb1-2009-indiu.pdf>

6. USGS. **Mineral Yearbook – Bismuth 2010.** Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/bismuth/myb1-2010-bismu.pdf>

7. StEP. **Annual Report 2009.** Disponível em: <http://www.step-initiative.org/tl_files/step/_documents/Annual_Report_2009.pdf>

8. PNUMA. **Empregos Verdes.** Setembro, 2008. Disponível em: <www.oitbrasil.org.br/info/publ.php>

9. UNEP. **Green Jobs.** Disponível em <www.unep.org/labour_environment/features/greenjobs.asp>

10. http://www.step-initiative.org/

11. Stannett, V. **Cellulose acetate plastics.** Chemical publishing, NY, 1951, p.1-10, p.256-268.

12. Brydson, J. A. **Plastics materials.** 6th Ed, Oxford, Butterworth Heinmann, 1995. p 594-615

13. United States Patent Application. Wang, Y. et al. **Polarizing plate laminated with an improved glue composition and a method of manufacturing the same.** USA A1 – 20050249932

14. Konica Minolta Opto Inc. Shoichi, Sugitani. **Cellulose ester film, method for producing the same, polarizing plate produced by using the film and liquid crystal display device produced by using the polarizing plate.** JP A – 2005-239916, 08 set, 2005.

15. Saint Gobain. **Propriedades.** Disponível em: <http://sembalagens.com.br/default.asp?secao=embalagem_propriedades>.

16. C. Coutal, A. Azema, J.-C. Roustan, **Thin Solid Films 288** (1996) 248.

17. V.P. Singh, D.C. Morton, M.R. Miller, **IEEE Trans. Electron Devices 35** (1988) 38.