

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA, DE MATERIAIS E
NUCLEAR

CAROLINA MAEKAWA CHAVES

**Estudo da recuperação de índio de telas de LCD obsoletas usando uma rota
hidrometalúrgica**

São Paulo
2025

CAROLINA MAEKAWA CHAVES

**Estudo da recuperação de índio de telas de LCD obsoletas usando uma
rota hidrometalúrgica**

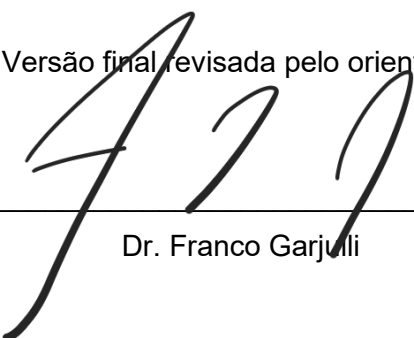
Trabalho final de curso apresentado
à Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo, como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Engenheira de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Denise
Crocce Romano Espinosa
Co-orientador: Dr. Franco Garjulli

São Paulo
2025

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Versão final revisada pelo orientador



Dr. Franco Garjulli

Catálogo-na-publicação

Chaves, Carolina Maekawa

Estudo da recuperação de índio de telas de LCD obsoletas usando uma rota hidrometalúrgica / C. M. Chaves -- São Paulo, 2025.

71 p.

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

1.Hidrometalurgia 2.Óxido de índio-estanho (ITO) 3.Telas de LCD
4.Reciclagem I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

*“Em cada promontório, em cada praia sinuosa, em cada grão de areia há
a história da Terra”*

- Rachel Carson

Agradecimentos

Aos meus pais, que foram inspiração e apoio em todos os momentos, sempre incentivando minha educação e aconselhando em momentos de dúvida, e ao meu irmão, que sempre esteve ao meu lado, apesar da distância.

Ao meu co-orientador, Franco Garjulli, que me guiou desde o início da pesquisa e me mostrou tantas possibilidades, e à professora doutora Denise Croce Romano Espinosa, que permitiu que eu abraçasse todas as oportunidades.

Aos amigos que fiz na faculdade, que passaram inúmeras noites estudando comigo e tornaram a graduação mais leve.

À Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e seus colaboradores, que me propiciaram educação pública de qualidade e me permitiram inúmeras experiências enriquecedoras como pessoa e como profissional. Em especial, ao LAREX, que me forneceu infraestrutura para a pesquisa.

Resumo

Índio é um metal estratégico para a indústria de eletroeletrônicos, sendo utilizado na forma de um filme fino de óxido de índio dopado com óxido de estanho, que age como semicondutor em telas de LCD. Dada a limitada disponibilidade natural desse recurso, recuperá-lo de fontes secundárias torna-se uma alternativa baseada nos princípios de economia circular. Foram estudadas as etapas de pré-tratamento, caracterização, lixiviação e extração por solventes de uma rota hidrometalúrgica para recuperação de índio de monitores de computador obsoletos. As telas foram cominuídas e calcinadas para remoção de compostos orgânicos. O material foi então digerido e sua composição elementar foi determinada, sendo o teor de índio de 0,0199%. Na etapa de lixiviação o ácido sulfúrico foi escolhido, sendo os melhores parâmetros: concentração do ácido de 0,75 mol/L, temperatura de 70°C, relação sólido/líquido de 1/1 e tempo de reação de 15 minutos, obtendo uma extração de $98,81 \pm 0,74\%$ de índio. Para purificar a solução, foi realizada a técnica de extração por solventes. O melhor resultado para essa etapa foi usando D2EHPA diluído em querosene, em uma concentração de 10% (v/v), com uma relação aquoso/orgânico de 1/3, por 15 minutos, a temperatura ambiente e pH original da solução de 0,1, obtendo extração de índio de $99,5 \pm 0,22\%$. O melhor resultado de reextração com ácido clorídrico foi para uma concentração do ácido de 2,5 mol/L, em uma relação aquoso/orgânico de 1/1 por 15 minutos, sem temperatura, resultando em 32,6% de extração.

Palavras-chave: hidrometalurgia, óxido de índio-estanho (ITO), telas de LCD, reciclagem

Abstract

Indium is a strategic metal for the electronics industry, being used in the form of a thin film of indium oxide doped with tin oxide, which acts as a semiconductor in LCD screens. The low natural availability of this resource makes its recovery through secondary means an option aligned with the concept of a circular economy. The stages of pretreatment, characterization, leaching, and solvent extraction of a hydrometallurgical route for the recovery of indium from obsolete computer monitors were studied. The screens were comminuted and calcined to remove organic compounds. The material was then digested, and its elemental composition was determined, with an indium content of 0,0199%. In the leaching stage, sulfuric acid was selected, with the optimal parameters being an acid concentration of 0,75 mol/L, temperature of 70°C, solid/liquid ratio of 1/1, and reaction time of 15 minutes, achieving $98,81 \pm 0,74\%$ indium extraction. To purify the solution, the solvent extraction technique was applied. The best result for this stage was obtained using D2EHPA diluted in kerosene at a concentration of 10% (v/v), with an aqueous/organic ratio of 1/3, for 15 minutes, at room temperature and with the original solution pH of 0,1, achieving $99,5 \pm 0,22\%$ indium extraction. The best stripping result with hydrochloric acid was obtained with an acid concentration of 2,5 mol/L, at an aqueous/organic ratio of 1/1 for 15 minutes, without heating, resulting in 32,6% extraction.

Keywords: hydrometallurgy, indium-tin oxide (ITO), LCD panels, recycling

Lista de Figuras

Figura 1 - Diagrama de Pourbaix para o sistema In-S-H ₂ O calculado pelo software FactSage	8
Figura 2 - Etapas de desmantelamento e cominuição das telas de LCD: (a) monitor completo; (b) monitor desmontado; (c) tela de LCD e folhas difusoras de luz; (d) telas dos seis monitores coletados; (e) panela de tungstênio do pulverizador; (f) tela cominuída	18
Figura 3 - Digestão ácida das telas de LCD	21
Figura 4 - Configuração dos ensaios de lixiviação.....	23
Figura 5 - Configuração para os ensaios de extração por solventes	26
Figura 6 - Distribuição do tamanho das partículas da amostra de telas de LCD moídas.	33
Figura 7 - Imagem de MEV da superfície da tela de LCD.....	35
Figura 8 - Espectro de EDS para o ponto mais claro da Figura 7.....	35
Figura 9 - Mapa da composição química do pedaço de LCD analisado na Figura 7 obtido por EDS para oxigênio, silício, alumínio, cálcio, índio e magnésio	36
Figura 10 - Porcentagem de extração de índio em função da concentração de ácido sulfúrico na lixiviação por 60 minutos a 70°C e relação S/L de 1/5	38
Figura 11 - Porcentagem de extração de índio em função da temperatura na lixiviação por 60 minutos com concentração de H ₂ SO ₄ de 1 mol/L e relação S/L de 1/5	40
Figura 12 - Porcentagem de extração de índio em função da relação sólido/líquido na lixiviação por 60 minutos com concentração de H ₂ SO ₄ de 1 mol/L a 70°C	41
Figura 13 - Porcentagem de extração de índio em função do tempo de reação na lixiviação com concentração de H ₂ SO ₄ de 1 mol/L a 70°C e relação S/L de 1/5	42

Figura 14 - (a) Ensaio preliminar de precipitação; (b) precipitado resultante após filtração à vácuo; (c) precipitado após secagem em condições ambientes; (d) precipitado após calcinação 44

Figura 15 - Determinação da valência do ferro nas soluções da lixiviação por método colorimétrico 45

Figura 16 - Porcentagem de extração de In e Fe em função da relação A/O na etapa de extração por solventes para uma concentração de extratante de 10% (v/v) e pH inicial da fase aquosa de 0,1 47

Figura 17 - Porcentagem de extração de In e Fe em função da concentração de extratante na etapa de extração por solventes para uma relação O/A de 1/3 e pH inicial da fase aquosa de 0,1 48

Figura 18 - Porcentagem de extração de In e Fe em função do pH inicial da fase aquosa na etapa de extração por solventes para concentração de extratante de 10% (v/v) e relação O/A de 1/3 49

Figura 19 - Porcentagem de extração de In em função da relação A/O na etapa de reextração para concentração de HCl de 1 mol/L e 15 minutos de tempo de reação 51

Figura 20 - Porcentagem de extração de In em função da concentração de HCl na etapa de reextração para relação A/O de 1/1 e 15 minutos de tempo de reação 52

Figura 21 - Porcentagem de extração de In em função do tempo de reação na etapa de reextração para relação A/O de 1/1 e concentração de HCl de 1 mol/L 54

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Comparação das propriedades dos principais ácidos inorgânicos usados em processos de lixiviação	9
Tabela 2 - Estrutura, substituintes, classificação, nomes comerciais e reações típicas para D2EHPA, Cyanex 272 e TBP	12
Tabela 3 - Composição típica de telas de LCD.....	14
Tabela 4 - Condição base e parâmetros variados para a lixiviação das telas de LCD em ácido sulfúrico	24
Tabela 5 - Parâmetros variados no estudo de extração por solventes com D2EHPA diluído em querosene.....	27
Tabela 6 - Parâmetros variados no estudo da etapa de reextração com HCl	29
Tabela 7 - Massas dos componentes dos monitores contendo telas de LCD.	31
Tabela 8 – Concentração das impurezas das telas de LCD digeridas	37
Tabela 9 - Extração de In e Fe para os extratantes testados inicialmente (D2EHPA, Cyanex 272 e TBP).....	46

Lista de Abreviaturas e Siglas

A/O	Relação aquoso/orgânico
CEDIR	Centro de Descarte e Reúso de Resíduos de Informática
D2EHPA	Ácido Di-(2-etilexil)fosfórico
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Chama
ITO	Óxido de Índio-Estanho (<i>Indium-Tin Oxide</i>)
LCD	Telas de Cristal Líquido (<i>Liquid Crystal Display</i>)
LED	Diodo Emissor de Luz (<i>Light Emitting Diode</i>)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NDIR	Espectroscopia Infravermelha Não Dispersiva (<i>Non-Dispersive Infrared</i>)
pH	Potencial hidrogeniônico
S/L	Relação sólido/líquido
SX	Extração por solventes
TBP	Tributil Fosfato
TOPO	Óxido de Trioctilfosfina
WEEEs	Resíduos de Eletroeletrônicos (<i>Waste from Electric and Electronic Equipments</i>)

Sumário

1	Introdução.....	1
2	Objetivos.....	1
3	Revisão Bibliográfica.....	2
3.1	Reciclagem de resíduos eletrônicos	2
3.2	Informações sobre o índio	4
3.3	Óxido de índio-estanho (ITO).....	5
3.4	Hidrometalurgia	6
3.4.1	Lixiviação.....	7
3.4.2	Extração por solventes	9
3.4.3	Precipitação e cristalização	12
3.5	Reciclagem de telas de LCD	13
3.5.1	Pré-tratamento.....	13
3.5.2	Caracterização	13
3.5.3	Lixiviação.....	14
3.5.4	Extração por solventes e reextração.....	15
4	Materiais e Métodos	16
4.1	Coleta e pré-tratamento.....	16
4.2	Caracterização da amostra	19
4.2.1	Difração de raios X	19
4.2.2	Difração a laser	19
4.2.3	Analisador de carbono.....	20
4.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	20
4.2.5	Digestão ácida.....	20
4.3	Ensaio de lixiviação.....	22
4.4	Extração por solventes	25
4.4.1	Avaliação das impurezas.....	25
4.4.2	Ensaio de extração por solventes	26
4.4.3	Ensaio de reextração	28
5	Resultados e Discussão	30
5.1	Coleta e pré-tratamento.....	30
5.2	Caracterização da amostra	32
5.2.1	Difração de raios X	32

5.2.2	Difração a laser	33
5.2.3	Analizador de carbono.....	33
5.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	34
5.2.5	Digestão ácida.....	36
5.3	Ensaio de lixiviação.....	37
5.4	Extração por solventes	43
5.4.1	Avaliação das impurezas.....	43
5.4.2	Ensaio de extração por solventes	45
5.4.3	Ensaio de reextração	51
6	Conclusões.....	55
7	Referências.....	56

1 Introdução

Desde 1990, estima-se que, em escala mundial, a quantidade anual de lixo eletrônico descartado esteja entre 30 e 50 milhões de toneladas [1]. A obsolescência programada desse tipo de tecnologia contribui para a demanda por matéria-prima de valor agregado, que tem oferta limitada e é necessária para a manufatura de novos produtos [2]. Telas de cristal líquido ou telas de LCD (*Liquid Crystal Displays*), encontradas em computadores, telefones celulares, tablets e televisões, são parte desse tipo de resíduo. A fabricação dessas telas necessita de índio na forma uma fina camada de óxido de índio-estanho (*ITO*, *Indium-Tin Oxide*), que atua como um eletrodo semicondutor transparente [3], responsável por alinhar os cristais líquidos para a formação de imagens.

O crescimento da indústria de eletroeletrônicos contribui para a demanda por telas de LCD [4]. No entanto, não há uma rota bem estabelecida e economicamente viável para a reciclagem desse tipo de produto [1].

Dentre as alternativas estudadas para a recuperação de materiais presentes em telas de LCD, destaca-se uma abordagem hidrometalúrgica, baseada em processos químicos em meio aquoso para a lixiviação, extração e purificação de metais. Essa técnica tem se mostrado promissora para a recuperação do índio, elemento crítico e de valor estratégico, cuja concentração nas telas é baixa e dispersa (entre 100 e 400 mg/kg de tela [5]), dificultando métodos convencionais de reciclagem.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar uma rota hidrometalúrgica para a recuperação de índio a partir de telas de LCD descartadas, com foco na eficiência da extração e na viabilidade técnica do processo.

2 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi estudar uma rota hidrometalúrgica para a recuperação de índio a partir de telas de LED-LCD obsoletas. Para atingir esse

propósito, foram realizadas a caracterização das amostras de telas coletadas e submetidas ao pré-tratamento, a determinação das condições ótimas de lixiviação, a definição dos melhores parâmetros para a extração por solventes e, por fim, a avaliação da melhor condição de reextração do metal.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Reciclagem de resíduos eletrônicos

Uma importante base para a economia circular é o reaproveitamento de materiais de produtos depois do fim da vida sua vida útil, com o objetivo de minimizar o desperdício, reduzir a extração de recursos naturais e preservar o meio ambiente. Nesse contexto, os eletroeletrônicos obsoletos (WEEEs – *Waste from Electric and Electronic Equipments*) representam uma das principais correntes de resíduos sólidos urbanos, destacando-se pelo volume gerado e pela taxa de crescimento anual: estimativas globais indicam geração de 30 a 50 milhões de toneladas, com aumento anual da ordem de 3% a 5% [1].

Esses resíduos contêm metais, plásticos, vidros e substâncias tóxicas, que podem ser recuperados por meio de processos apropriados. A recuperação desses materiais é essencial para evitar danos ao ambiente e à saúde humana, além de reduzir os impactos negativos associados à extração e processamento de matéria-prima virgem [1], como a degradação ambiental, o consumo energético e as emissões de gases de efeito estufa.

No caso específico das telas de dispositivos eletrônicos, houve uma transição tecnológica: as telas feitas anteriormente com tubos de raios catódicos (CRTs), que já contam com rotas de reciclagem bem consolidadas, foram amplamente substituídas pelas telas de cristal líquido (LCD) e LED-LCD, mais leves e compactas [1], além de terem melhor resolução, cores mais vívidas e menor gasto energético [6]. No entanto, embora mais modernas, essas tecnologias trouxeram novos desafios para a reciclagem.

O principal fator que dificulta a criação de rotas consolidadas e economicamente viáveis para a reciclagem de LCDs é sua composição

multicamadas com vidro, filmes ópticos, polarizadores, cristais líquidos, semicondutores de óxido de índio-estanho (ITO), plásticos, LEDs ou lâmpadas com mercúrio, entre outros componentes. Essa complexidade estrutural dificulta a desmontagem automatizada e a separação seletiva dos materiais [7].

Além disso, o valor comercial da maioria dos materiais recuperáveis (como o vidro, o cristal líquido e os polímeros) e a baixa concentração dos elementos de alto valor (como o índio) reduzem a atratividade econômica da reciclagem convencional. O índio, por exemplo, está presente em quantidades entre 100 e 400 mg/kg de tela [3, 5, 8, 9], exigindo processos seletivos e eficientes para a sua recuperação.

O desenvolvimento do ecossistema de produtos eletrônicos tem resultado em um portfólio de dispositivos que demandam estratégias de economia circular. Esse cenário torna mais complexas etapas de desmontagem e separação de materiais, processos que são prejudicados pela heterogeneidade dos produtos e pela padronização limitada [1, 10], o que exige o desenvolvimento de rotas de processamento adaptáveis.

As rotas atualmente mais estudadas para a recuperação de materiais de telas LCD envolvem o desmantelamento (manual, mecânico ou automático), seguido da separação física e/ou térmica dos componentes, por métodos como pirólise, moagem, tratamento físico-químico ou desintegração elétrica. Após essa etapa, realiza-se a recuperação seletiva de metais, em especial o índio, geralmente por meio de lixiviação ácida, extração por solventes, separação por membranas ou métodos a vácuo [11].

Essas abordagens integram o campo da hidrometalurgia aplicada a resíduos sólidos urbanos, que tem se mostrado promissor para o aproveitamento sustentável de materiais críticos e estratégicos. Entretanto, para sua efetiva implementação em escala industrial, é necessário avançar em aspectos como seletividade dos processos, viabilidade econômica, reaproveitamento dos reagentes e tratamento adequado dos resíduos gerados.

3.2 Informações sobre o índio

O índio é um metal da família IIIA da Tabela Periódica, de número atômico 49. O elemento forma cátions, sendo os compostos de In (III) mais estáveis, seguidos dos de In (I) e, por fim, In (II) [12]. A solubilidade do índio é influenciada pelo pH, pela temperatura e pela natureza do meio ácido. Na forma metálica, o elemento é insolúvel em água e em soluções alcalinas, porém pode ser dissolvido em ácidos sob condições controladas, com mecanismos distintos conforme o tipo de ácido, envolvendo a formação de sais de índio e a liberação de espécies gasosas como hidrogênio, dióxido de enxofre ou óxidos de nitrogênio [12]. O índio apresenta afinidade química por elementos como halogênios, oxigênio, enxofre e fósforo, formando sulfetos, cloretos, hidróxidos e óxidos. Além disso, ele forma compostos estáveis com elementos do grupo 15, incluindo arsenetos, antimonetos e fosfetos de índio. Em sistemas aquosos contendo halogênios ou ácidos orgânicos, o índio tende a formar complexos de coordenação bem definidos [12].

O metal é conhecido pela alta capacidade de deformação plástica, mesmo a temperaturas criogênicas [12]. Devido às suas propriedades de autoadesão, soldagem a frio e elevada molhabilidade em diversos substratos, o índio é empregado como material de vedação em sistemas criogênicos e sob vácuo, mantendo suas propriedades mecânicas mesmo em temperaturas próximas ao zero absoluto. Além disso, a adição de índio a metais e ligas pode melhorar propriedades mecânicas e reduzir a temperatura de fusão de soldas utilizadas na indústria eletrônica, contribuindo para a proteção de componentes sensíveis ao calor [12].

O índio apresenta baixo ponto de fusão para um metal (156,6 °C) e alto ponto de ebulição (2072°C) [13]. Além disso, caracteriza-se pela baixa dureza (1,2 na escala Mohs) e baixa eletronegatividade (1,78 na escala Pauling), sendo um material diamagnético e apresentando baixa resistividade elétrica (8,37 $\mu\text{ohm.cm}$) [12].

O elemento apresenta baixa abundância natural, figurando como o 64º mais comum do planeta com concentrações aproximadas de 0,25 ppm na crosta continental e 0,02 ppm nos oceanos [12]. Sua obtenção deriva do tratamento de minérios de zinco e chumbo, e subsequente isolamento por meio da conversão

em sais solúveis e eletrólise. O índio ocorre predominantemente como elemento traço em minérios sulfetados, especialmente na esfalerita (ZnS) e na galena (PbS) [12], onde os teores típicos situam-se em torno de 0,001% e 0,002% [7]. Depósitos com concentrações superiores são pouco frequentes, sendo encontrados minérios com maior riqueza do metal (0,1 a 1%) na Bolívia, Inglaterra e Canadá, e, em menor concentração, Rússia, Europa, Peru, Estados Unidos e China [12]. Estima-se que o consumo anual do metal seja de cerca de 800 t/ano, com tendência a crescimento. O preço do quilo do metal variou entre US\$ 300 e US\$ 800 entre 2009 e 2019, sendo ele controlado majoritariamente pela China [12].

Além da exploração direta na mineração de chumbo e zinco, o índio pode ser recuperado de fontes secundárias. Estuda-se a recuperação do metal das telas de LCD e de lixo eletrônico para suprir a demanda desse metal escasso. Cerca de 70% da produção mundial de índio é destinada à manufatura de telas [7], sendo 50% do índio já advindo da reciclagem, especialmente do óxido de índio-estanho (ITO) depositado pelo processo de sputtering, cujo aproveitamento é de cerca de 30%, ou seja, 70% do material é perdido na deposição e pode ser reaproveitado [7].

O metal é considerado de valor estratégico para a tecnologia e economia, sendo intitulado como crítico pelos Estados Unidos. Ele também pode ser usado na fabricação de equipamentos para a geração de energia solar e eólica [12].

3.3 Óxido de índio-estanho (ITO)

O óxido de índio estequiométrico (In_2O_3) apresenta comportamento isolante, enquanto a introdução de vacâncias de oxigênio ou a dopagem com estanho promove condução do tipo n. No caso do ITO, a substituição de íons In^{3+} por Sn^{4+} e a presença de defeitos de oxigênio atuam como fontes de elétrons livres, resultando em elevada condutividade elétrica [12].

O óxido de índio-estanho apresenta, no geral, proporção de 9:1 ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$) em peso [7], e é uma solução sólida condutora com propriedades únicas: combina alta transparência na região do visível com condutividade

elétrica, características raras entre materiais funcionais. Essa estrutura pode se apresentar tanto na forma amorfa quanto cristalina [12], dependendo do método de deposição e das condições de processamento.

O ITO é um material-chave na fabricação de dispositivos optoeletrônicos modernos, estando presente em aplicações como telas sensíveis ao toque de TVs, laptops, celulares e tablets, além de displays de relógios digitais, painéis solares (células fotovoltaicas), janelas inteligentes, sensores ópticos, detectores de gases, sensores biomoleculares e eletrocatalisadores. Apesar de suas inúmeras aplicações e propriedades desejáveis, o ITO apresenta um alto custo de produção, motivado principalmente pela escassez do índio na natureza e pela dificuldade de sua extração e purificação [12].

3.4 Hidrometalurgia

Hidrometalurgia é a técnica que utiliza soluções aquosas para extração e refinamento de metais. Ela é empregada para recuperar metais puros de minérios, concentrados e fontes secundárias, como rejeitos de mineração e materiais reciclados [14].

O processamento hidrometalúrgico é estruturado, de modo geral, em três etapas: extração, concentração e recuperação dos metais de interesse [15]. As origens da técnica remontam a práticas da alquimia, nas quais processos químicos em meio aquoso eram empregados na tentativa de transmutar metais comuns em ouro [14]. A consolidação dessa área ocorreu no final do século XIX, com o desenvolvimento de processos industriais como a cianetação do ouro e o processo Bayer para a obtenção de alumina a partir da bauxita [14].

A crescente importância da hidrometalurgia está relacionada à redução dos teores dos minérios primários, à maior complexidade dos depósitos minerais e à intensificação da demanda por matérias-primas críticas associadas à eletrificação e à transição para uma sociedade climaticamente neutra. Nesse contexto, a hidrometalurgia desempenha papel central na extração de metais estratégicos, como lítio, níquel e cobalto para baterias, bem como de elementos terras raras

empregados em ímãs permanentes de motores elétricos e turbinas eólicas [14,16].

3.4.1 Lixiviação

A lixiviação consiste na extração de espécies metálicas solúveis a partir de uma fase sólida por meio de soluções aquosas. Esse processo pode ser classificado em reações que envolvem transferência eletrônica, caracterizada por mecanismos de oxidação ou redução, e em reações sem transferência de elétrons, associadas ao ataque ácido ou básico da matriz sólida [17].

Do ponto de vista termodinâmico, as reações de lixiviação podem ser analisadas por meio de diagramas de Pourbaix, gráficos que relacionam o potencial eletroquímico ao pH e indicam as fases termodinamicamente estáveis em função do poder oxidante do meio. As linhas desses diagramas correspondem a equilíbrios entre fases, podendo representar reações de transferência eletrônica (linhas horizontais), reações ácido-base envolvendo prótons ou hidroxilas (linhas verticais) ou processos combinados (linhas inclinadas) [17]. Um exemplo de diagrama de Pourbaix para o sistema In-S-H₂O calculado pelo software FactSage é apresentado na Figura 1.

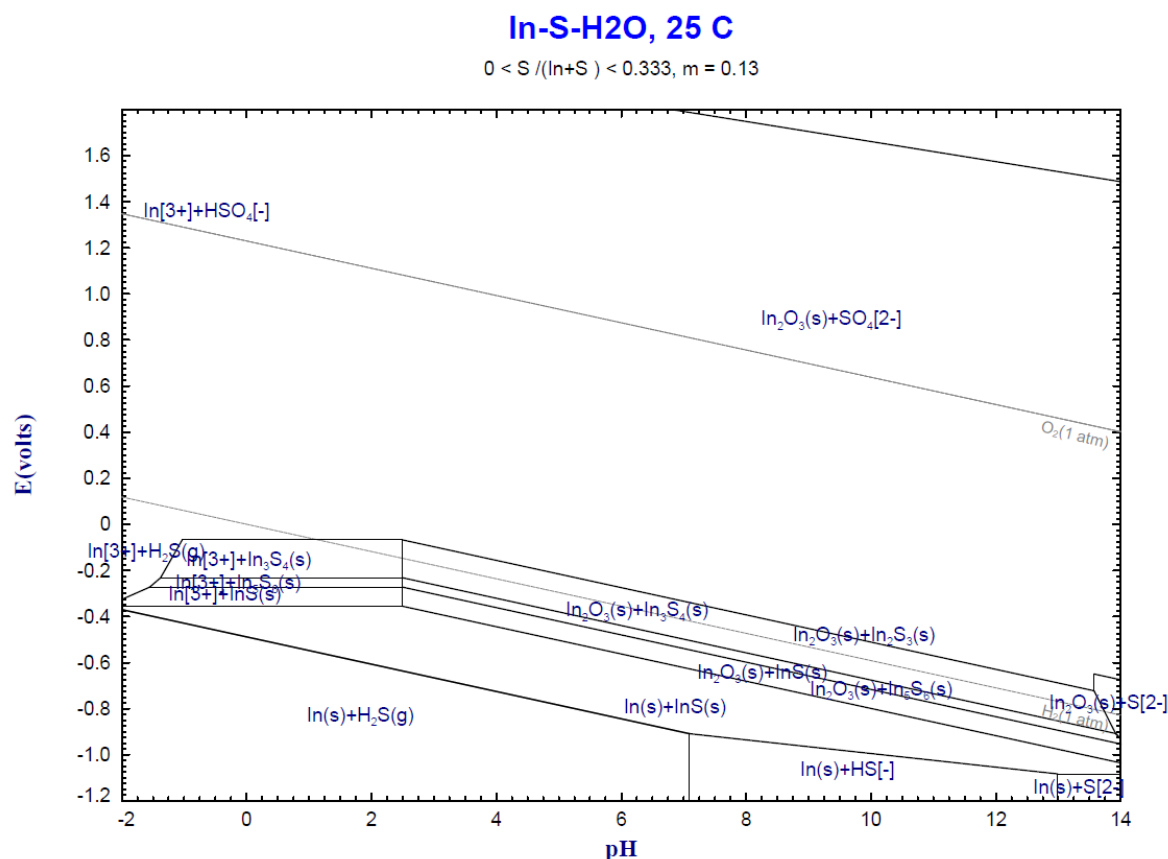


Figura 1 - Diagrama de Pourbaix para o sistema In-S-H₂O calculado pelo software FactSage

Diversos fatores devem ser considerados ao se escolher o agente lixiviante para uma reação: a solubilidade e a cinética de dissolução do metal de interesse, a seletividade do meio lixiviante em relação a espécies concorrentes, aspectos econômicos e operacionais, bem como fatores relacionados à disponibilidade do reagente, segurança, estabilidade, impacto ambiental, entre outros [17]. O ácido sulfúrico é uma escolha recorrente porque tem alto custo-benefício, alta pureza, disponibilidade no mercado, comportamento corrosivo bem conhecido para ligas comuns de engenharia, baixa volatilidade e alta compatibilidade com diversos extratantes orgânicos [17]. A Tabela 1 apresenta uma comparação relativa entre os três principais ácidos inorgânicos usados para lixiviação: ácido sulfúrico, ácido nítrico e ácido clorídrico.

Tabela 1 - Comparação das propriedades dos principais ácidos inorgânicos usados em processos de lixiviação

Lixiviante	Custo relativo	Produção anual global (10 ⁶ MT)	Pureza comercial típica (%)	Pressão de vapor (kPa a 20°C)	Corrosividade relativa (solução 0,5 mol/L a 25°C)
Ácido sulfúrico	1	270	98	0,0001	1
Ácido clorídrico	1 – 1,8	15	38	28,3	4
Ácido nítrico	1 – 2,6	60	68	6,4	0,1

Fonte: Adaptado de Asselin et al. [17]

A cinética das reações de lixiviação é influenciada principalmente por três fatores: topologia das partículas, fatores químicos e fatores térmicos. A topologia se relaciona ao grau de liberação do metal de interesse da ganga e à forma como as partículas se modificam durante a lixiviação. Fatores térmicos se referem à temperatura do sistema, enquanto fatores químicos envolvem o efeito de oxidantes e redutores, ácidos, gases dissolvidos e catalisadores presentes no meio reacional [18].

3.4.2 Extração por solventes

Diversas técnicas podem ser usadas para a parte de purificação e concentração da rota hidrometalúrgica. Dentre elas, destaca-se a extração por solventes (SX), que consiste no uso de solventes orgânicos para extração seletiva de metais de interesse de soluções aquosas. O estudo da técnica remonta a década de 1950, com foco na indústria do urânio, passando a crescer mais em 1960 com o desenvolvimento de reagentes para a extração de cobre [19].

A extração por solventes consiste na agitação de duas fases líquidas imiscíveis, uma aquosa contendo o material de interesse e uma orgânica contendo

o agente extratante. Elas são misturadas formando uma emulsão, momento no qual ocorre a extração; quando em repouso, as fases se separam novamente [18].

A fase orgânica normalmente é a mistura de um extratante, reagente que forma complexos com o componente de interesse da fase aquosa, com um diluente, tipicamente alifático ou aromático, que é usado para ajustar a concentração do extratante à concentração das espécies a serem extraídas da fase aquosa e diminuir a viscosidade da fase orgânica [18]. Pode-se adicionar ainda um modificador que aumenta a solubilidade do complexo extraído na fase orgânica. Outra possibilidade para a fase orgânica é a adição de um segundo extratante, promovendo um sistema de extração sinérgico [18].

Depois do contato e decantação entre as fases aquosa e orgânica, a fase orgânica é separada e passa para outro estágio de contato com uma nova solução aquosa. Esse processo é denominado reextração. Para tanto, a reação de extração deve ser reversível. A fase aquosa original descarregada pode passar por diversas etapas de extração antes de ser descartada [18].

Alguns desafios da técnica envolvem a extração de impurezas da fase aquosa junto do metal de interesse e a possibilidade de pequenas quantidades da solução aquosa não separarem completamente da orgânica. Para evitar esses problemas, pode-se adicionar uma etapa de lavagem (em inglês, “scrubbing”) antes da reextração, na qual a fase orgânica é contatada com uma solução aquosa que contém o elemento de interesse [18].

Os principais objetivos da extração por solventes incluem a separação seletiva de metais de interesse para outras etapas de processamento, como precipitação ou cristalização; concentração do metal de interesse por meio do uso de diferentes volumes para cada fase do processo; e a possibilidade de troca de ânions no processo de reextração [18].

Os extratantes orgânicos, no geral, são reagentes estáveis com altos pontos de ebulição e baixa volatilidade. Eles devem resistir a processos de degradação causados por ácidos e bases [18]. Os extratantes podem ser ácidos, quelantes, pares de íons, neutros ou substituintes de ligantes. Os ácidos normalmente são compostos organofosforados ou carbonatos, sendo os principais exemplos comerciais o ácido di-2etilhexil fosfórico (D2EHPA ou

DEHPA), ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico (Cyanex® 272 ou Ionquest®) e ácido 2-etilhexilfosfônico, mono-2-etilhexil ester (Ionquest 801 ou PC-88A). O D2EHPA é um reagente commodity, sendo relativamente acessível em relação a outros tipos de extratantes [18].

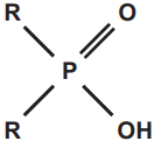
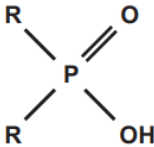
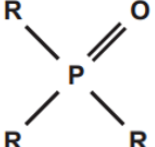
Extratantes quelantes são majoritariamente empregados para extração de cobre, sendo do tipo hidroxioxima e com nome comercial Acorga® e LIX®. Extratantes de pares de íons normalmente são aminas primárias, terciárias e quaternárias. Alguns reagentes comerciais incluem Primene®, Alamine® e Aliquat®, que extraem complexos aniônicos, sendo a principal aplicação a extração de urânio [18].

Extratantes do tipo neutro promovem a transferência da espécie metálica para a fase orgânica na forma de um complexo neutro, sendo o processo de extração governado pela força iônica da fase aquosa de alimentação. Os principais exemplos incluem TOPO (óxido de trioctilfosfina), TBP (tributil fosfato), cetonas (MIKB – metil isobutil cetona), álcoois e éteres. Eles são menos seletivos em relação aos demais extratantes, e são usados com maior concentração [18].

Os substituintes de ligantes têm como mecanismo a troca de um ligante por outro ou a formação de complexos organometálicos solúveis na fase orgânica. O principal exemplo é o tri-isobutilfosfina (Cyanex® 471), usado para a extração de paládio [18].

A Tabela 2 apresenta a estrutura, os substituintes, a classificação, os nomes comerciais e as reações típicas dos três extratantes utilizados neste trabalho.

Tabela 2 - Estrutura, substituintes, classificação, nomes comerciais e reações típicas para D2EHPA, Cyanex 272 e TBP

Estrutura do extratante	Substituintes	Classificação	Nomes comerciais	Reação típica
	$R = n\text{-C}_4\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHCH}_2\text{O}$	Extratante ácido	D2EHPA DEHPA P204 Baysolvex DEDP	$M_{aq}^{2+} + 2RH_{org} \rightleftharpoons R_2M_{org} + 2H_{aq}^+$
	$R = t\text{-C}_4\text{H}_9\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2$	Extratante ácido	Cyanex® 272	$M_{aq}^{2+} + 2RH_{org} \rightleftharpoons R_2M_{org} + 2H_{aq}^+$
	$R = \text{O-}n\text{-C}_4\text{H}_9$	Extratante neutro	TBP	$M_{aq}^{n+} + nA_{aq}^- + TBP \rightleftharpoons M(A)_n \cdot xTBP$

Fonte: Adaptado de Dixon et al. [18] e Wilson et al. [20]

3.4.3 Precipitação e cristalização

A precipitação é um importante processo para a metalurgia extrativa, explorando a baixa solubilidade de sais de metais de interesse econômico, permitindo sua recuperação. Precipitação e cristalização são processos similares, mas a precipitação caracteriza-se por ter cinética mais rápida, resultando na formação de cristais sólidos por meio de uma reação química. Nesse processo, reagentes solúveis são adicionados à solução contendo o metal de interesse, promovendo a supersaturação e a consequente formação de um precipitado pouco solúvel [21].

A precipitação pode ser feita por métodos como cristalização de sais de metais solúveis (Al, Cu, Ni, Li, Mn, Co, Mo, W, V), redução com gás (Cu, Ni, Ag, Mo, U), redução eletrolítica (Au, Ag, Cu, Ni, Co, Zn), precipitação iônica para

recuperação de sais (Pt, Pd, Au, U, Th, Be), cementação (Au, Ag, Cu, Cd) e precipitação iônica para purificação do licor (Fe, Cu, Co, Ni, Zn) [21].

3.5 Reciclagem de telas de LCD

Telas de LCD obsoletas são tradicionalmente descartadas por meio de incineração ou deposição em aterros [11], técnicas prejudiciais ao ambiente e que levam à perda de materiais de valor agregado. Os principais métodos de reciclagem envolvem as etapas de pré-tratamento como desmantelamento, cominuição, calcinação ou desintegração elétrica; extração do índio via tratamento ácido; e purificação do produto obtido por processos como extração líquido-líquido ou resina de troca iônica [7].

3.5.1 Pré-tratamento

A primeira etapa do pré-tratamento é o desmantelamento dos dispositivos, que pode ser manual ou mecânico, mas, devido à heterogeneidade dos tipos de aparelhos que apresentam o ITO, a técnica manual ainda é mais eficiente [22]. Em seguida, as telas compostas de vidro, polímeros, ITO e cristais líquidos podem ser cominuídas [5], ou podem passar por processos de retirada das partes orgânicas como pirólise, calcinação, dissolução dos adesivos e retirada manual ou desintegração elétrica [7].

A redução da massa, por meio da remoção do material orgânico, facilita a etapa de lixiviação, por retirar compostos apolares e diminuir a quantidade de material que precisa passar pelo processo. A etapa de cominuição é considerada de grande importância para a subsequente lixiviação [23], uma vez que aumenta a relação área-volume da reação.

3.5.2 Caracterização

Hong et al. [24] caracterizaram telas de LCD e obtiveram a composição mássica apresentada na Tabela 3. Outros trabalhos também citaram presença de

traços de Mo, Ag, Mg e Ni [3, 9]. A porcentagem em massa de índio nas amostras estudadas nas referências bibliográficas deste trabalho estão entre 0,01 e 0,06%.

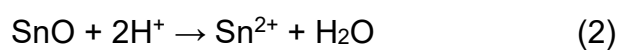
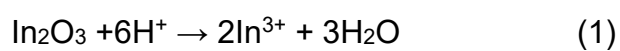
Tabela 3 - Composição típica de telas de LCD.

Elemento	Concentração (%)
Si	70,00
Al	14,00
Ca	9,50
Sr	3,40
Ba	0,85
Fe	0,34
As	0,90
K	0,34
Zn	0,18
Ti	0,13
In	0,06
Cu	0,02
Sn	0,01
Cr	0,01

Fonte: Adaptado de Hong et al. [24]

3.5.3 Lixiviação

Segundo Li et al. [25], as principais reações que ocorrem no processo de lixiviação das telas de ITO em ácido sulfúrico são apresentadas nas Equações 1 e 2.



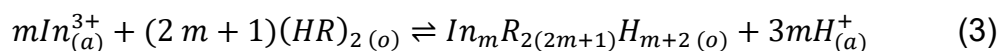
Nesse processo, também pode ocorrer a lixiviação de outros metais presentes nas telas como Al, Zn, Cu, Sr, Fe e Sn [7].

Os ácidos inorgânicos como HCl, HNO₃, H₂SO₄ e água régia foram estudados por alguns autores para lixiviar o ITO. Em particular, a extração de índio é eficiente em ácido sulfúrico a baixas concentrações, entre 0,4 e 1 mol/L [3, 5, 6, 9] e HCl [8]; o ácido nítrico tem extração insignificante em relação aos dois anteriores [6]. Em termos de custo e acessibilidade, o ácido sulfúrico é o mais vantajoso [6].

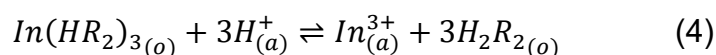
3.5.4 Extração por solventes e reextração

O passo de purificação e recuperação de índio é comumente feito por meio do método de extração por solventes [7]. Extratantes que têm sido empregados nesse processo desde 1960 incluem ácidos carboxílicos e fosfóricos, compostos quelantes e solvatantes como TOPO (óxido de trioctilfosfina) e TBP (tributil fosfato) [26].

Sato et al. [27] investigaram a distribuição de índio entre soluções de H₂SO₄, HNO₃ e HCl e D2EHPA (ácido di-(2-etilexil)fosfórico) em querosene. A reação de extração para o In (III) a partir de soluções com ácido sulfúrico é apresentada na Equação 3, na qual R é o ânion, (a) e (o) se referem às soluções aquosa e orgânica, respectivamente, e $m \geq 1$.



A reextração é o processo oposto da extração, no qual os metais contidos na solução orgânica passam de volta para uma fase aquosa. A reação simplificada é apresentada na Equação 4 [6].



Yang et al. [8] estudaram a extração de índio a partir de soluções de H_2SO_4 e HCl sob 14 condições diferentes, utilizando os extratantes Cyanex 272, Cyanex 923, DEHPA e TBP, diluídos em querosene, tolueno, n-octanol ou ciclo-hexano. A melhor seletividade foi obtida com DEHPA diluído em querosene, para uma fase aquosa contendo 0,1 mol/L ou 1 mol/L de H_2SO_4 durante a extração e 1 mol/L de HCl durante a reextração (remoção do metal da fase orgânica). Mais de 99% do índio da fase aquosa foi recuperado, com uma pureza de 90%. O estudo também concluiu que o ferro era a principal impureza.

Virolainen et al. [26] estudaram a extração de índio utilizando D2EHPA, TBP e uma combinação de 20% D2EHPA e 80% TBP, visando separar índio e estanho de soluções de H_2SO_4 , HNO_3 e HCl . Nenhuma extração significativa dos metais foi obtida com o meio de HNO_3 . Para a extração de índio, o D2EHPA apresentou o melhor resultado quando extraído de solução de H_2SO_4 e reextração seletiva com HCl em concentrações acima de 1,5 mol/L.

Pereira et al. [28] estudaram a recuperação de índio a partir de uma solução sintética simulando o licor resultante da lixiviação de telas de celulares. Foi utilizado D2EHPA diluído em querosene como extratante, e os melhores resultados mostraram mais de 99% de extração de índio, obtidos com uma razão A/O de 40/1 (v/v), 20 minutos de tempo de contato, pH 0,5 e concentração de 30% (v/v) de D2EHPA. As condições de reextração foram: razão A/O de 1/10 (v/v), 10 minutos e 4 mol/L de HCl . A melhor extração para o licor real foi de 96,7%, e o melhor resultado de reextração foi de 61,1%.

4 Materiais e Métodos

4.1 Coleta e pré-tratamento

Telas de LED-LCD obsoletas foram coletadas no Centro de Descarte e Reúso de Resíduos de Informática (CEDIR) do Campus Butantã da Universidade de São Paulo. Foram selecionados seis monitores de computador inoperantes, das marcas Dell e LG, que tinham em média 20 polegadas. Eles foram desmantelados manualmente, pesados e separados em tela de LCD (incluindo o

vidro e os polímeros), moldura plástica, caixa com circuitos, moldura metálica, folhas e difusor de luz (Figura 2b e c).

Em seguida, as telas foram cortadas manualmente em quadrados de aproximadamente 5 cm x 5 cm, que foram cominuídos por meio de pulverizadores de placas de tungstênio (Figura 2e e f) até uma granulometria abaixo de 300 μm , controlada manualmente por uma peneira. Os pulverizadores consistem em aros metálicos concêntricos entre os quais os quadrados de vidro foram colocados; o conjunto foi então agitado, de forma a colidir os aros entre si e quebrar a tela em pedaços menores.

Depois, o material foi quarteado e calcinado por 3h a 550°C em forno do tipo mufla, a fim de retirar a parte polimérica e os cristais líquidos que compõem as telas.



Figura 2 - Etapas de desmantelamento e cominuição das telas de LCD: (a) monitor completo; (b) monitor desmontado; (c) tela de LCD e folhas difusoras de luz; (d) telas dos seis monitores coletados; (e) panela de tungstênio do pulverizador; (f) tela cominuída

4.2 Caracterização da amostra

4.2.1 Difração de raios X

Antes da calcinação, caracterizou-se o material cominuído por meio de difração de raios X (DRX, MiniFlex 300, Rigaku) para obtenção das fases que o compõem. O difratômetro foi operado em modo de reflexão com geometria θ - 2θ . Foi utilizada a radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), com voltagem de 30kV e corrente de 10 mA. As amostras foram preparadas na forma de pó fino, compactadas em suportes de amostra padrão de vidro, com superfície nivelada manualmente para minimizar efeitos de orientação preferencial. A varredura foi realizada no intervalo de 5° a 100° (2θ), com passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 1 s por passo.

Depois da calcinação, realizou-se novamente difração de raios X para comparação com a estrutura anterior. Os parâmetros da análise foram os mesmos citados anteriormente.

4.2.2 Difração a laser

Utilizou-se a técnica de difração a laser para determinação do perfil granulométrico do material cominuído (Malvern Mastersize 2000 - analisador de tamanho de partículas a úmido). As medições foram realizadas em modo de dispersão úmida, com água como meio dispersante.

A dispersão foi realizada no módulo Hydro 2000S, operando com agitação constante e sonicação para garantir a desaglomeração das partículas. Aproximadamente 0,1 g da amostra em pó foi adicionada gradualmente ao sistema até atingir uma obscuração entre 10% e 20%, conforme recomendado pelo fabricante. Os resultados foram expressos em termos dos diâmetros D10, D50 e D90, além da curva de distribuição cumulativa e diferencial.

4.2.3 Analisador de carbono

Antes da calcinação, determinou-se a porcentagem em peso de carbono por meio do analisador de carbono e enxofre (ELTRA CS-2000). Ele opera por combustão à alta temperatura com detecção por espectroscopia infravermelha não dispersiva (NDIR). Cerca de 0,5 g de amostra foi introduzida em cadinho cerâmico junto com acelerador de tungstênio metálico. A combustão foi realizada em atmosfera de oxigênio puro, sob fluxo contínuo, atingindo temperaturas de até 1550 °C. O carbono presente na amostra foi convertido em dióxido de carbono (CO₂), o qual foi conduzido a células NDIR para quantificação. Os teores de carbono foram expressos em porcentagem em massa (%C).

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Amostra não cominuída foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado a espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS - Phenom), para a observação da camada de ITO na superfície do vidro. As condições operacionais foram modo BSD FULL (detector de elétrons retroespalhados) e 15 kV.

Foi observada a seção transversal de um pedaço de cerca de 1 cm x 0,4 cm da tela.

4.2.5 Digestão ácida

Foi também realizada uma digestão ácida do pó calcinado com água régia (mistura em volume de 3:1 de HCl:HNO₃) aquecida a 80°C por duas horas em uma relação sólido/líquido de 1/2. Para esse caso, considerou-se que todo o índio passou para o licor, que foi analisado por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS, Shimadzu, AA-7000), equipado com corretor de background de lâmpada de deutério, atomizador em chama e lâmpada de cátodo oco específica para o índio.

A configuração dos ensaios de digestão pode ser observada na Figura 3.

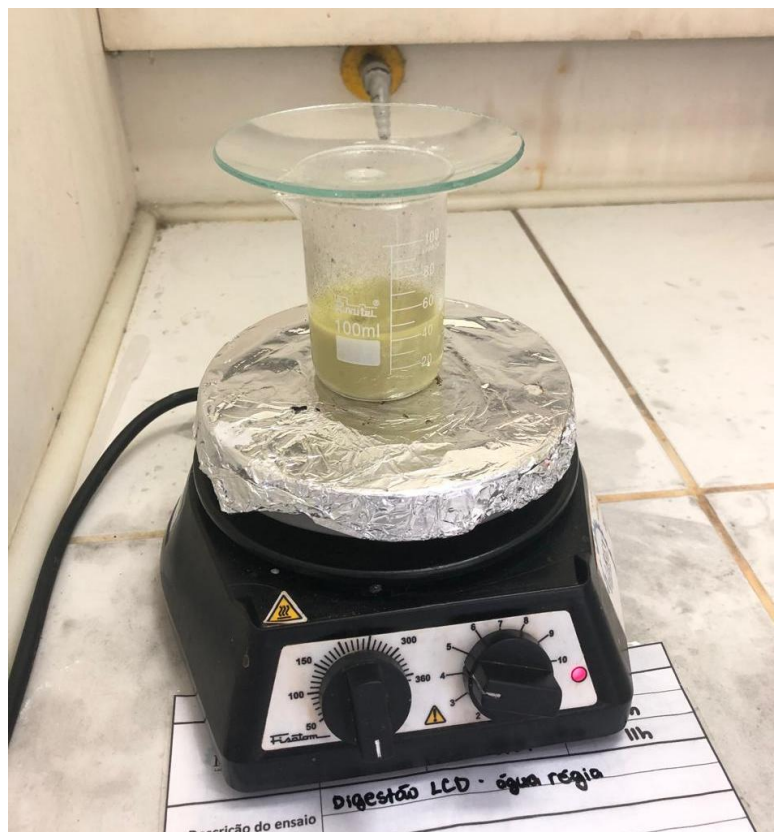


Figura 3 - Digestão ácida das telas de LCD

A chama utilizada foi do tipo ar-acetileno, com vazões de 15 L/min de ar e 2 L/min de acetileno. A corrente da lâmpada foi de 6 mA. As medições foram realizadas em modo absorção, com comprimento de onda e largura de fenda otimizados conforme recomendação do fabricante.

A digestão também foi utilizada para determinação das principais impurezas presentes no licor.

A técnica utilizada para a determinação dos demais elementos presentes na digestão foi a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES – Agilent). O plasma foi operado com argônio de alta pureza ($\geq 99,999\%$). Os comprimentos de onda selecionados para detecção de cada elemento foram definidos com base na menor interferência espectral e maior intensidade de sinal, conforme recomendado pelo software do equipamento.

As curvas de calibração foram obtidas a partir de soluções padrão preparadas a partir de padrão certificado de índio (1000 mg/L), diluído em HNO₃ 3% (v/v). Os resultados foram expressos em ppm.

O cálculo feito para a determinação do teor de In nas telas cominuídas e calcinadas é apresentado na Equação 5, sendo [In] a concentração de índio em ppm (mg/kg aproximado para mg/L), V o volume de licor em litros e m a massa de amostra de tela digerida.

$$\%In (m/m) = \frac{[In] \cdot V}{m} \cdot 100 \quad (5)$$

4.3 Ensaios de lixiviação

Os ensaios de lixiviação foram realizados sob agitação magnética e aquecimento em reatores de 100 mL acoplados a condensadores conectados a um banho termostático. O produto da lixiviação foi filtrado a vácuo com papel de filtro (retenção nominal de 2 micra) e o licor obtido foi diluído em água deionizada e analisado por absorção atômica (FAAS, Shimadzu, AA-7000), cujos parâmetros de análise foram descritos na seção 4.2.5.

A configuração dos ensaios de lixiviação pode ser observada na Figura 4.



Figura 4 - Configuração dos ensaios de lixiviação

O ácido estudado foi o sulfúrico e os parâmetros de lixiviação variados foram concentração do ácido, relação sólido/líquido, temperatura e tempo de reação, a partir de uma condição base, como descrito na Tabela 4.

Para a obtenção da condição otimizada de lixiviação, os parâmetros determinados não críticos de relação sólido/líquido e tempo de reação foram mantidos os menores possíveis, enquanto a concentração do ácido e a temperatura foram variados.

Tabela 4 - Condição base e parâmetros variados para a lixiviação das telas de LCD em ácido sulfúrico

	Concentração do ácido (mol/L)	Temperatura (°C)	Relação S/L (g/mL)	Tempo (min)
Condição base	1	70	1/5	60
Variação da concentração do ácido	0	70	1/5	60
	0,1			
	0,5			
	0,75			
	2			
Variação da temperatura	1	25	1/5	60
		40		
		55		
		85		
		100		
Variação da relação S/L	1	70	1/1	60
			1/2	
			1/4	
			1/5	
			1/7,5	
			1/10	
Variação do tempo de reação	1	70	1/5	15
				30
				60
				120
				240
				360

Fonte: Elaboração própria

O cálculo feito para a determinação da porcentagem de índio extraído das amostras de tela lixiviadas é apresentado na Equação 6, sendo $[In]$ a concentração de índio em ppm (mg/kg aproximado para mg/L), V o volume de licor

em litros, m a massa de amostra de tela lixiviada e %In o teor de índio calculado pela Equação 5.

$$\% \text{ extração de } In_L = \frac{[In] \cdot V}{m \cdot (\%In)} \cdot 100 \quad (6)$$

4.4 Extração por solventes

4.4.1 Avaliação das impurezas

Primeiramente, foi realizado um ensaio preliminar de precipitação no licor obtido na etapa de lixiviação, com o objetivo de determinar os principais contaminantes. O teste foi conduzido com a adição de gotas de uma solução de NaOH 1 mol/L ao licor lixiviado, sob agitação magnética à temperatura ambiente, até atingir um pH de aproximadamente 8. O precipitado foi então filtrado a vácuo, calcinado a 1000 °C por 4 horas e analisado por espectroscopia de dispersão de energia (EDS), como descrito na seção 4.2.4.

Uma vez determinado que o ferro seria o principal contaminante a ser removido, optou-se por preparar soluções contendo índio e ferro para o estudo da etapa de purificação. Para tanto, foi inicialmente determinada a valência do ferro lixiviado presente no licor, com o intuito de preparar uma solução com a valência correta. Para isso, foi realizada uma análise colorimétrica comparativa, utilizando três tubos de ensaio. Em todos os tubos, foram adicionados 5 mL de acetato de amônio como solução tampão. Em seguida, 2 mL de água foram adicionados ao primeiro tubo, enquanto 2 mL do licor foram adicionados aos outros dois. Depois, 1,5 mL de água foi adicionado aos dois primeiros tubos, e 1,5 mL de uma solução de hidroxilamina 10% foi adicionada ao terceiro tubo. Por fim, 1,5 mL de uma solução de fenantrolina 1% foi adicionada a todos os tubos.

Esse é um método colorimétrico baseado na complexação do íon Fe^{2+} com a fenantrolina, que ocorre quando um agente redutor, neste caso a hidroxilamina,

está presente, formando um complexo de cor vermelho-alaranjada [29]. O primeiro tubo serviu como controle, enquanto a coloração dos outros dois indicou a valência do ferro: se ambos apresentassem a mesma cor, o ferro presente na amostra seria Fe^{2+} , pois todo o ferro teria sido reduzido a Fe^{2+} no tubo com o agente redutor.

4.4.2 Ensaios de extração por solventes

Os ensaios de extração por solventes foram realizados sob agitação magnética e monitoramento do pH, como pode ser observado na Figura 5.



Figura 5 - Configuração para os ensaios de extração por solventes

Primeiramente, prepararam-se soluções de 10% em volume de D2EHPA, Cyanex 272 e TBP diluídos em querosene, que foram agitados magneticamente junto da solução sintética por quinze minutos a temperatura ambiente em uma relação A/O = 3/1 sem alteração do pH. Retiraram-se amostras da fase aquosa, que foi analisada por absorção atômica (FAAS, Shimadzu) para o índio e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX 7200, Shimadzu) para o

ferro. Os parâmetros utilizados para a análise por absorção atômica foram equivalentes aos apresentados na seção 4.2.5.

O EDX foi operado no modo de fluorescência de raios X por dispersão de energia. Utilizou-se tubo de raio X com alvo de ródio (Rh) e atmosfera de ar. A quantificação do ferro foi feita por calibração com padrões de ferro em matriz de ácido nítrico 3% (v/v).

Uma vez determinado o melhor extratante, variaram-se os parâmetros de relação entre as fases aquosa e orgânica, concentração do extratante e pH, seguindo a Tabela 5. O ajuste do pH foi feito com uma solução de NaOH 8 mol/L antes da mistura com o extratante.

Tabela 5 - Parâmetros variados no estudo de extração por solventes com D2EHPA diluído em querosene

Parâmetros	Relação O/A	[D2EHPA] (% v/v)	pH inicial
Condição base	1/3	10	0,1
Variação relação O/A	1/2	10	0,1
	1/1		
	1/4		
Variação [D2EHPA]	1/3	5	0,1
		15	
		20	
Variação pH inicial	1/3	10	0,2
			0,3
			0,4

Fonte: Elaboração própria

O cálculo feito para a determinação da porcentagem de índio extraído do licor pelo solvente é apresentado na Equação 7, sendo $[In]_{Stock}$ a concentração de

índio em ppm da solução sintética antes da extração e $[In]_{aq, SX}$ a concentração de índio em ppm da solução sintética depois da extração.

$$\% \text{ extração de } In_{SX} = \frac{[In]_{Stock} - [In]_{aq, SX}}{[In]_{Stock}} \cdot 100 \quad (7)$$

4.4.3 Ensaios de reextração

Uma vez determinada a melhor condição de extração, passou-se para o passo de reextração do índio da fase orgânica. Nessa etapa, testaram-se para o ácido clorídrico (HCl) as condições de concentração, relação entre as fases aquosa e orgânica e tempo de reação, seguindo a Tabela 6. Os ensaios foram realizados sob agitação magnética e a temperatura ambiente, sem ajuste do pH. Foram retiradas amostras da fase aquosa, que foram analisadas novamente por FAAS para o índio e por EDX para o ferro. Os parâmetros de análise para a absorção atômica e para a espectroscopia de raios X por energia dispersiva foram os mesmos apresentados na seção anterior.

Tabela 6 - Parâmetros variados no estudo da etapa de reextração com HCl

Parâmetros	Relação O/A	[HCl] (mol/L)	Tempo (min)
Condição base	1/1	1	15
Variação relação O:A	1/2	1	15
	1/3		
	1/4		
Variação [HCl]	1/1	0,5	15
		1,5	
		2	
		2,5	
		3	
Variação do tempo	1/1	1	30
			60

Fonte: Elaboração própria

O cálculo feito para a determinação da porcentagem de índio extraído do solvente pelo ácido é apresentado na Equação 8, sendo $[In]_{org,SX}$ a concentração de índio em ppm da fase orgânica após a extração por solventes e $[In]_{org,R}$ a concentração de índio em ppm da fase orgânica depois da reextração.

$$\% \text{ extração de } In_{SX} = \frac{[In]_{org,SX} - [In]_{org,R}}{[In]_{org,SX}} \cdot 100 \quad (8)$$

A concentração $[In]_{org,SX}$ é obtida pela Equação 9, sendo $V_{aq,SX}$ e $V_{org,SX}$ os volumes das fases aquosa e orgânica, respectivamente, na etapa de extração por solventes.

$$[In]_{org,SX} = \frac{([In]_{stock} - [In]_{aq,SX}) \cdot V_{aq,SX}}{V_{org,SX}} \cdot 100 \quad (9)$$

A concentração $[In]_{org,R}$ é obtida pela Equação 10, sendo $V_{org,R}$ o volume da fase orgânica da reextração, $[In]_{aq,R}$ a concentração de índio na fase aquosa da reextração, $V_{aq,R}$ o volume da fase aquosa da reextração e $V_{org,R}$ o volume da fase orgânica da reextração.

$$[In]_{org,R} = \frac{([In]_{org,SX} \cdot V_{org,R}) - ([In]_{aq,R} \cdot V_{aq,R})}{V_{org,R}} \cdot 100 \quad (10)$$

5 Resultados e Discussão

5.1 Coleta e pré-tratamento

A separação e pesagem de cada componente dos monitores coletados (Figura 2b) estão reportados na Tabela 7.

Tabela 7 - Massas dos componentes dos monitores contendo telas de LCD.

Tela	Modelo e marca	Ano	Polegadas	Monitor completo (g)	Tela inteira (vidro, polímeros e cristal líquido) (g)	Molduras plásticas (g)	Caixa metálica e circuitos (g)	Molduras metálicas (g)	Folhas e difusor de luz (g)
1	Dell Flat Panel Monitor P2317H	2016	23	4940,3	438,6	1235,20	574,9	108,7	482,2
2	LG Flatron E2041T	2012	20	2821,4	471,7	786,00	620,9	291,7	376,8
3	LG Flatron W19415	2009	18,5	2716,6	410,4	562,90	618,3	620,9	501,4
4	LG Flatron E2060	2012	20	1657,5	426,8	420,80	171,8	236,1	401,7
5	LG LM230WF 5	-	23	1492,2	631,7	-	-	295,5	532,8
6	LG Flatron E2060	2012	20	1744,1	426,2	521,70	172,7	228,2	395,5
Média	-	-	20,750	2562,017	467,567	705,75	431,720	296,850	448,400

Fonte: Elaboração própria

A massa média da tela completa de LCD (Figura 2d) representa cerca de 18% do monitor inteiro (Figura 2a). Devido à construção multicamadas da tela, não foi possível calcular a porcentagem de ITO em relação ao todo.

A recuperação de índio pode ser feita a partir de diversas fontes de LCD: monitores de computador, como neste trabalho e nos estudos de Gabriel et al. [5]; telas de televisão, como no estudo de Schuster et al. [3]; e telas de celular, como no estudo de Pereira et al. [28].

O desmantelamento dos eletroeletrônicos é majoritariamente manual, considerando a diversidade de fontes de telas. Assim como neste estudo, Gabriel et al. [5] desmontaram manualmente os monitores e separaram os componentes em tela de LCD, folhas poliméricas, carcaça polimérica e circuitos impressos.

Pereira et al. [28] removeram manualmente telas de LCD de celulares obsoletos e retiraram a parte polimérica.

A cominuição das telas pode ser feita de diversas formas: neste trabalho, optou-se pelo uso de um pulverizador de placas de tungstênio. Gabriel et al. [5] utilizaram um moinho de bolas de alumina por 6 horas, sem remover os materiais poliméricos, até uma granulometria de 5 μm a fim de minimizar o efeito da presença dos polímeros; Yang et al. [8] receberam o material já cominuído industrialmente, sem separação das partes da tela e possivelmente misturado com outras partes dos eletrônicos. Schuster et al. [3] apenas cortaram as telas em pedaços de aproximadamente 4,8 cm^2 ; Cao et al. [6] também apenas cortaram a telas em partes de aproximadamente 1 cm x 1 cm; Pereira et al. [28] cominuíram as telas de celular em um moinho de bolas por 4h a 60 rpm, controlando o tamanho de partícula manualmente com o auxílio de uma peneira.

5.2 Caracterização da amostra

5.2.1 Difração de raios X

A caracterização da amostra antes da calcinação por difratometria de raios X mostrou uma estrutura amorfa, caracterizada por um difratograma com ruídos, sendo impossível determinar quaisquer picos que indiquem fases cristalinas.

A difração de raios X após a calcinação da amostra, por sua vez, apresentou uma curva típica de sólidos amorfos, com uma curva média menos ruidosa que a leitura feita antes da calcinação, mas ainda sendo impossível a determinação de fases cristalinas. Isso provavelmente se deve à eliminação da matéria orgânica.

Zeng et al. [30] estudaram reciclagem de ITO de telas obsoletas cominuídas e limpas por ultrassom. Os autores caracterizaram o pó de tela antes e depois da lixiviação por meio de difração de raios X, e, analogamente a este estudo, obtiveram uma curva característica de materiais amorfos para o material

antes da lixiviação. Depois da lixiviação, o resíduo sólido continuou amorfo, mas com presença de alguns picos que indicam a presença de regiões com ordenamento local.

5.2.2 Difração a laser

A análise de granulometria por difração a laser após a pulverização das telas resultou em 10% de partículas com diâmetro abaixo de 6,439 μm ; 50% das partículas com diâmetro abaixo de 34,715 μm ; e 90% das partículas com diâmetro abaixo de 261,029 μm . O resultado pode ser observado na Figura 6, na qual é perceptível a predominância de dois tamanhos de partícula: 28 μm e 208 μm .

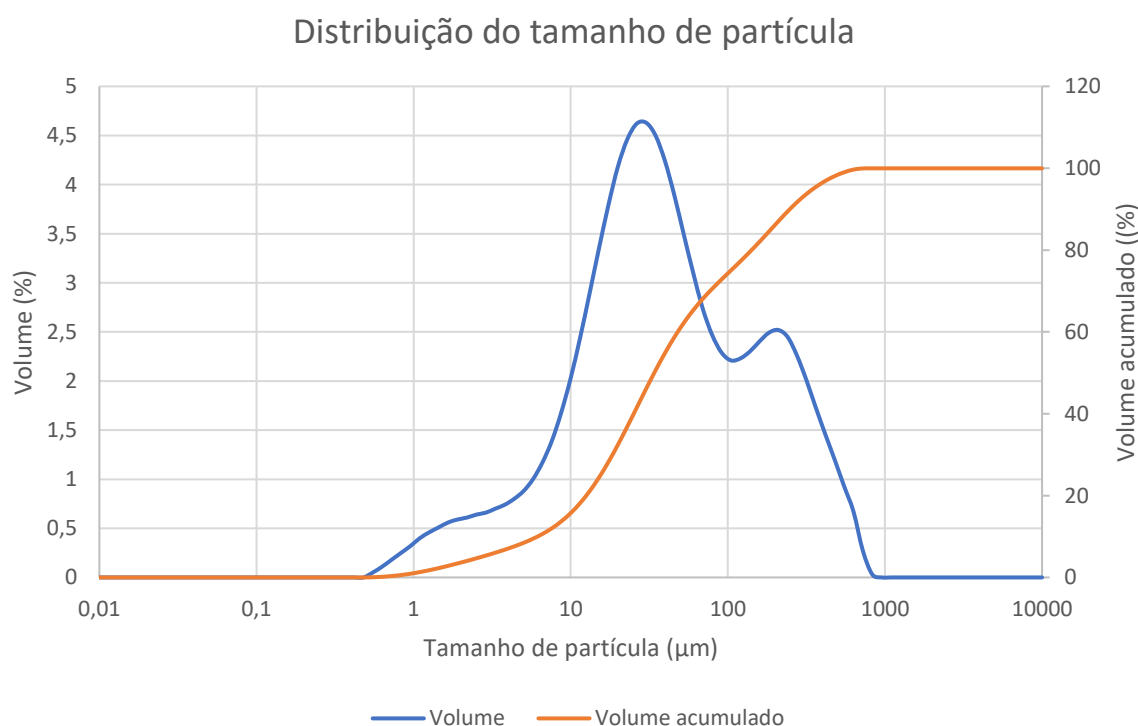


Figura 6 - Distribuição do tamanho das partículas da amostra de telas de LCD moídas.

5.2.3 Analisador de carbono

Na calcinação, a perda de massa média apresentada pelas amostras após a queima foi de 8,44% em relação à massa original, sendo que 4,5% são de

carbono pelo resultado do analisador de carbono. Considerou-se que toda massa perdida foi dos compostos orgânicos presentes nos polarizadores das telas e nos cristais líquidos.

A análise de carbono para determinar o conteúdo de orgânicos da tela também foi caracterizada no trabalho de Cao et al. [6], no qual o conteúdo de carbono foi de 12,6%, consideravelmente maior do que o encontrado neste trabalho. A diferença provavelmente se deve à variabilidade de composições dos eletroeletrônicos reciclados.

5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura em conjunto com a espectroscopia de raios X permitiu a identificação da película de ITO presente na superfície do vidro da tela de LCD, como pode ser observado na Figura 7, na Figura 8 e na Figura 9, respectivamente, que mostram o corte transversal da tela, o espectro do EDS no ponto mais claro da Figura 7 e o mapa de composição química obtido pela análise com EDS, apresentando os principais elementos que compõem a tela: oxigênio, silício, alumínio, cálcio, índio e magnésio.

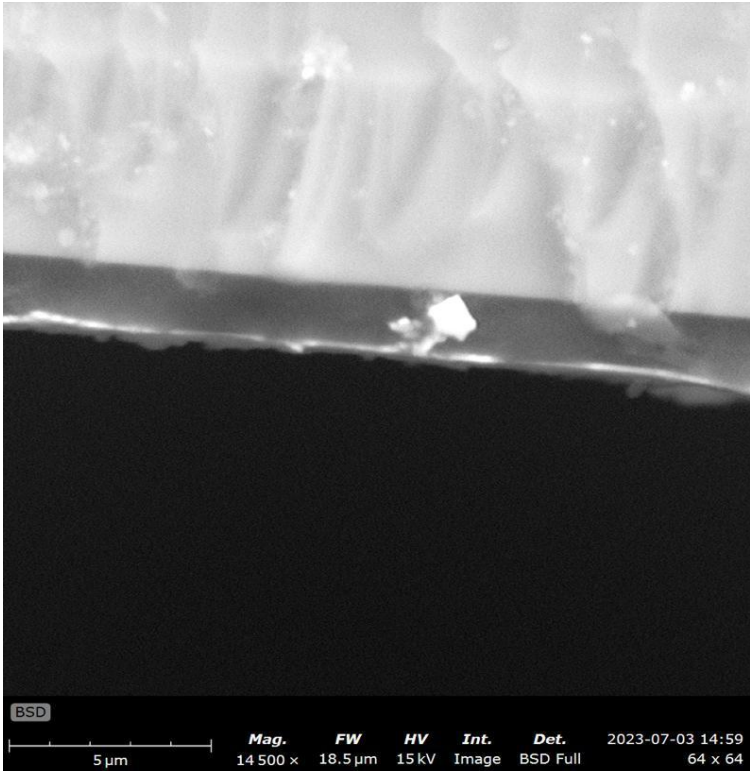


Figura 7 - Imagem de MEV da superfície da tela de LCD.

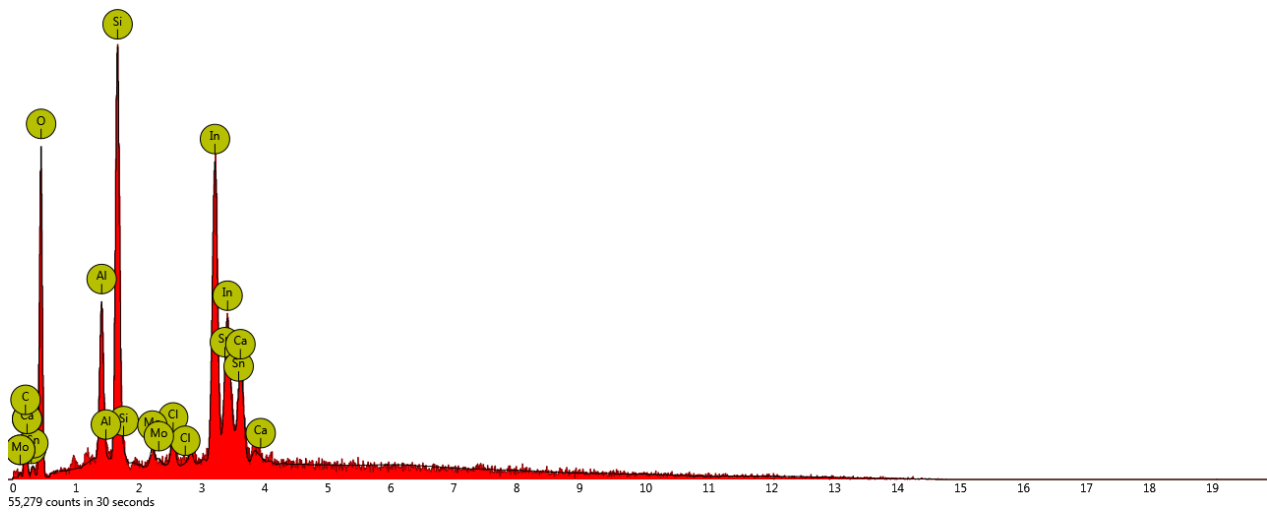


Figura 8 - Espectro de EDS para o ponto mais claro da Figura 7

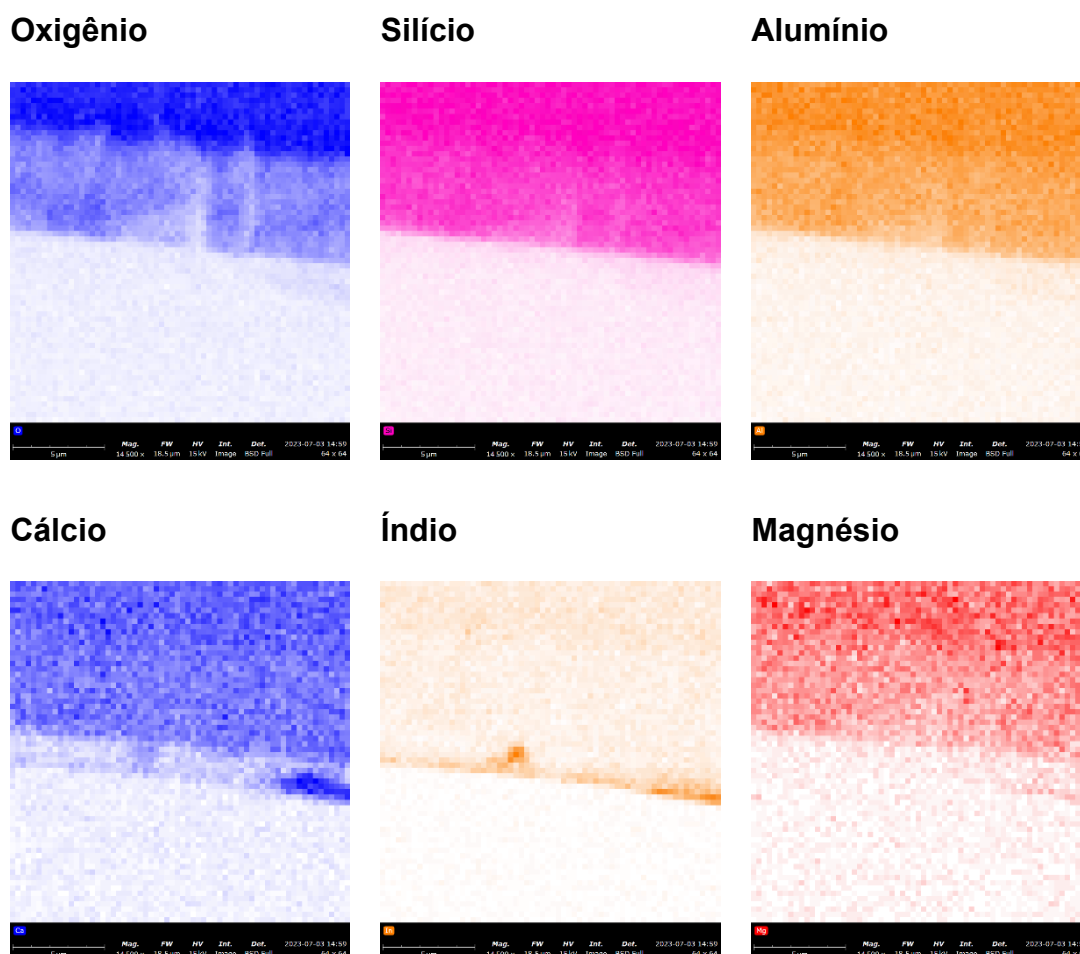


Figura 9 - Mapa da composição química do pedaço de LCD analisado na Figura 7 obtido por EDS para oxigênio, silício, alumínio, cálcio, índio e magnésio

5.2.5 Digestão ácida

A digestão ácida com água régia aquecida (Figura 3) e posterior análise em absorção atômica indicou que o teor em massa de In no material cominuído foi de 0,0199% ou 199 mg/kg.

A determinação dos demais elementos presentes no licor além de In obtida por meio do precipitado do teste preliminar de precipitação apresentou ferro (Fe) e traços de alumínio (Al), cálcio (Ca), fósforo (P), silício (Si) e estanho (Sn). Considerou-se que o restante da composição da tela é óxido de silício.

A digestão com água régia das telas resultou nas concentrações dos elementos citados conforme apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 – Concentração das impurezas das telas de LCD digeridas

Elemento	Concentração (ppm)
Al	551,44
Ca	516,89
Fe	444,4
P	211,26
Si	51,19
Sn	1,15

Fonte: Elaboração própria

O método de digestão ácida com água régia e subsequente análise química foi utilizado neste trabalho para determinação da concentração de índio e dos demais contaminantes no vidro cominuído, assim como no trabalho de Yang et al. [8], que optaram por um tempo de reação de 2 dias e relação S/L de 1/10 g/mL, resultando em uma concentração de índio de 200 mg/kg, além de elementos como Ag, Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Sn e Zn. Schuster et al. [3] também utilizaram água régia a temperatura ambiente por 48h, S/L = 1/10 g/mL, sem agitação para determinar o teor de índio nas amostras, obtendo teores entre 28,7 mg/kg e 91,6 mg/kg em diferentes partes da tela, além de contaminantes semelhantes aos de outros estudos (Al, Zn, Cu, As, Mo, Ag, Sn e Fe).

Gabriel et al. [5] utilizaram fluorescência de raios X (FRX) para determinar o conteúdo de índio nas telas cominuídas, obtendo a concentração de 300 mg/kg; os demais compostos identificados incluem SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , As_2O_3 , K_2O e SnO_2 .

5.3 Ensaios de lixiviação

A Figura 10 apresenta os resultados da extração de índio das telas de LCD em função da concentração de ácido sulfúrico na lixiviação por 60 minutos a 70°C e relação S/L de 1/5. É possível supor pelos dados apresentados na Figura 10 que concentrações a partir de 0,75 mol/L já são suficientes para extrair aproximadamente 100% do índio da amostra para as condições estudadas. Isso

decorre do fato de que o ácido sulfúrico é um ácido forte que ioniza na água e aumenta a concentração de H^+ , o que contribui para a reação de lixiviação apresentada na Equação 1 [6].

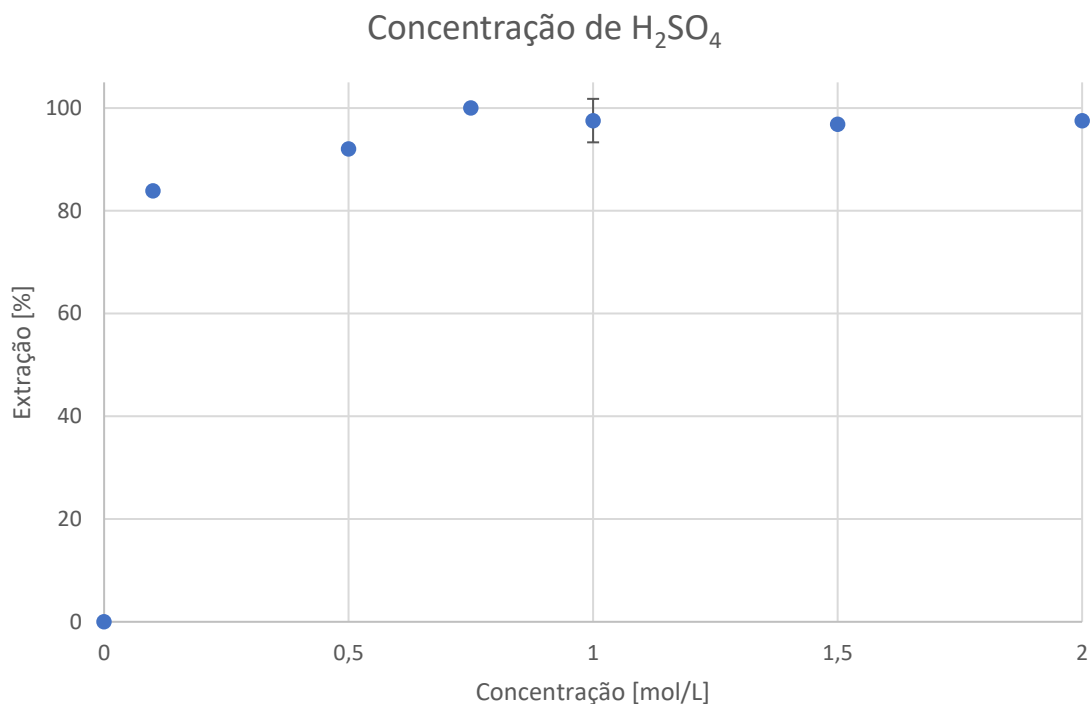


Figura 10 - Porcentagem de extração de índio em função da concentração de ácido sulfúrico na lixiviação por 60 minutos a 70°C e relação S/L de 1/5

Cao et al. [6] estudaram a variação de concentração de ácido sulfúrico, relação S/L, tempo de reação e temperatura de reação na lixiviação de LCD após remoção de orgânicos. A concentração de ácido foi variada entre 0,2 e 2 mol/L em lixiviações a 60°C, por 60 minutos em relação S/L de 1/10. O efeito da concentração do ácido corrobora com os dados obtidos neste estudo: concentrações acima de 0,5 mol/L já extraem cerca de 90% de índio, e acima de 1 mol/L extraem 100%.

Virolainen et al. [26] estudaram a lixiviação de nano pó de ITO em uma relação sólido/líquido de 1/1000 g/mL usando H_2SO_4 0,1 mol/L e 1 mol/L entre 18h e 24h. Também foram feitos experimentos em batelada agitando 0,1 g de ITO por 30h em 100 mL de ácidos a diferentes concentrações (0,001; 0,01; 0,1 e 1 mol/L).

O resultado da lixiviação mostrou que a concentração de ácido de 1 mol/L resultou em uma extração de In maior que a extração de 0,1 mol/L (~700 mg/L em comparação a ~600 mg/L), e o equilíbrio para o ácido mais concentrado foi obtido mais rápido (~6 horas em comparação a mais de 20h). O resultado da influência do ácido é compatível com o resultado obtido neste trabalho, mostrando que ácidos mais concentrados são mais eficientes para a lixiviação.

Gabriel et al. [5] estudaram a lixiviação de telas de LCD usando ácido sulfúrico, variando os parâmetros de concentração do ácido (0,5, 1, 2, 4 e 6 mol/L), temperatura (25°C e 60°C) e tempo de reação (2 e 4 horas), todos com relação sólido/líquido de 1/100; os autores concluíram que os melhores resultados foram obtidos para a concentração de 0,5 mol/L, 2h e temperatura ambiente. Para os parâmetros estudados neste trabalho, concentrações de ácido maiores do que 0,75 mol/L e temperaturas acima de 70°C melhoraram a extração do metal, enquanto para os parâmetros no trabalho de Gabriel et al., concentrações mais baixas de ácido (0,5 mol/L) e temperatura ambiente foram mais eficientes. Essas diferenças podem se dever ao fato de a relação S/L e o tamanho de partículas diferirem significativamente entre os trabalhos, além do fato de os autores não terem retirado os polímeros antes da lixiviação, embora eles tenham concluído que essa etapa não influencia na extração.

A Figura 11 apresenta os resultados da extração de índio em função da temperatura na lixiviação por 60 minutos com concentração de H_2SO_4 de 1 mol/L e relação S/L de 1/5. A temperatura também influencia na extração de índio da amostra para as condições estudadas, uma vez que a extração à temperatura ambiente (79,01%) é significativamente menor que a temperaturas a partir de 55°C (100%), como apresentado na Figura 11. A elevação da temperatura intensifica os fenômenos de transferência de massa e difusão no sistema de lixiviação, aumentando a velocidade da reação e, conseqüentemente, a eficiência do processo [31].

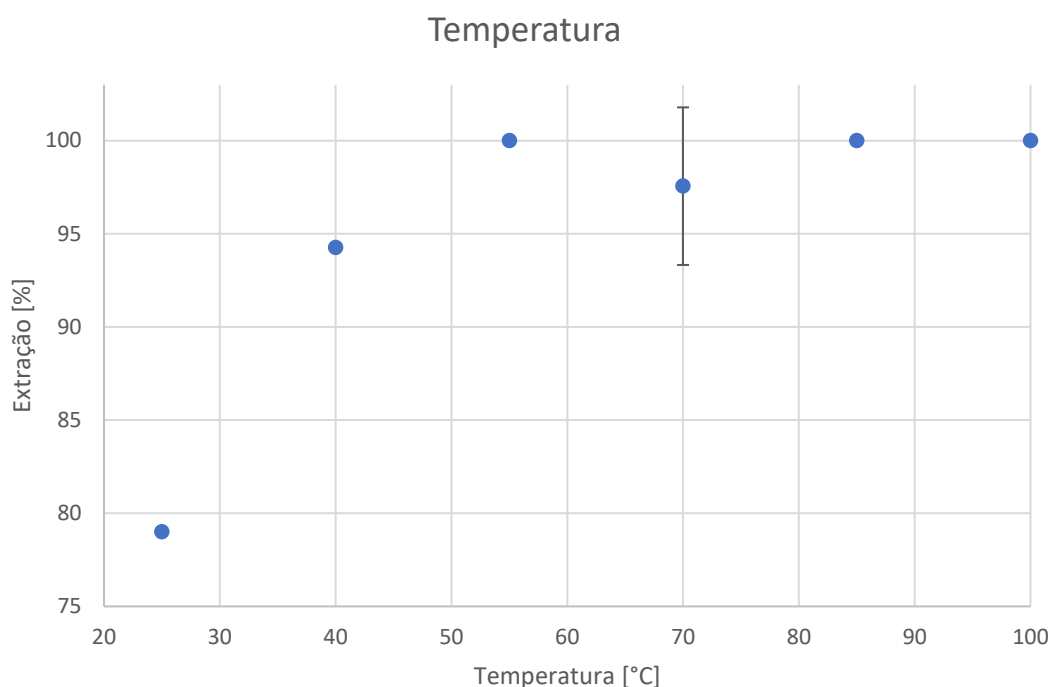


Figura 11 - Porcentagem de extração de índio em função da temperatura na lixiviação por 60 minutos com concentração de H_2SO_4 de 1 mol/L e relação S/L de 1/5

No estudo de Cao et al. [6], as temperaturas foram variadas entre 30°C e 100 °C para uma concentração de ácido sulfúrico de 0,5 mol/L, por 60 minutos e relação S/L de 1/10. A influência da temperatura se mostrou similar à obtida neste trabalho: temperaturas a partir de 70°C extraem 100% do índio das amostras.

A Figura 12 mostra os resultados da extração de índio em função da relação S/L na lixiviação por 60 minutos com concentração de H_2SO_4 de 1 mol/L a 70°C. A relação sólido-líquido, para o intervalo estudado com os outros parâmetros fixos como apresentados na Tabela 4, não influenciou de forma significativa na porcentagem de extração de índio das telas de LCD, uma vez que o comportamento se mostrou aproximadamente linear em torno de 97% para todas as relações, como pode ser observado na Figura 12.

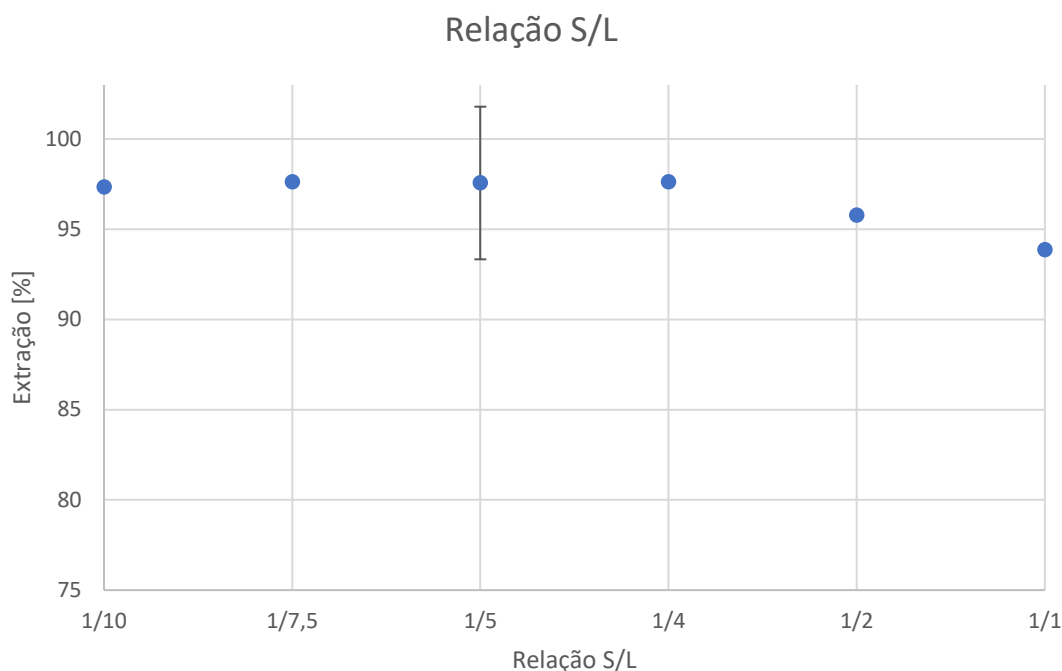


Figura 12 - Porcentagem de extração de índio em função da relação sólido/líquido na lixiviação por 60 minutos com concentração de H_2SO_4 de 1 mol/L a 70°C

A relação S/L também mostrou pouca influência na extração de índio para os parâmetros estudados por Cao et al. [6]: para o ácido sulfúrico em concentração de 0,5 mol/L, 80°C e 60 minutos, variou-se S/L entre 1/50 e 1/1. Relações 1/1 atingiram aproximadamente 100% de extração, assim como nos ensaios deste trabalho.

A Figura 13 apresenta os resultados de extração de índio em função do tempo de reação de lixiviação para concentração de H_2SO_4 de 1 mol/L a 70°C e relação S/L de 1/5. Pode-se supor que o tempo de reação, para os intervalos estudados e com os outros parâmetros fixos, também não influenciou de forma significativa na extração do metal, pois tempos menores de ensaio tiveram resultados similares a tempos mais longos, como apresentado na Figura 13. Estudos cinéticos da influência do tempo de reação em ensaios sulfúricos sugerem que a extração de índio ocorre majoritariamente nos primeiros minutos de reação [32].

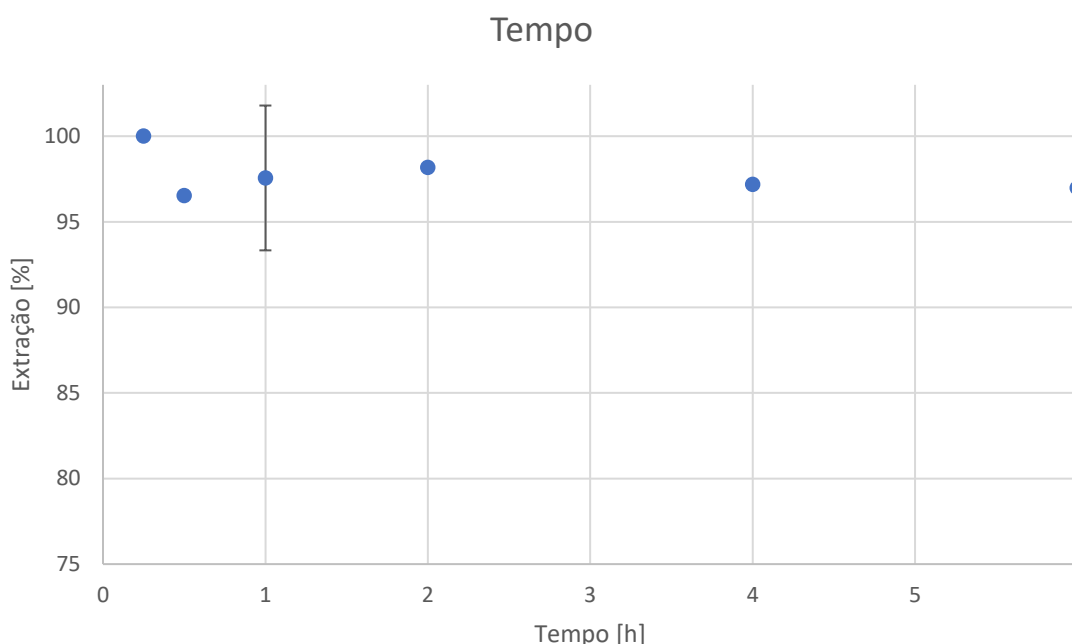


Figura 13 - Porcentagem de extração de índio em função do tempo de reação na lixiviação com concentração de H_2SO_4 de 1 mol/L a 70°C e relação S/L de 1/5

A influência do tempo se mostrou dependente da temperatura nos estudos de Cao et al. [6]: a 60°C, extrações de 100% de In acontecem após 75 minutos; a 80°C, após 30 minutos; e a 100°C, após 10 minutos. Os resultados deste estudo destoam levemente quanto a esse parâmetro, uma vez que a uma temperatura de 70°C, extrações de 100% foram obtidas com tempos de reação de 15 minutos. Essa diferença pode ser resultado de variações experimentais e inomogeneidades no material analisado.

Yang et al. [8] estudaram lixiviação de índio de telas variando a concentração de ácido sulfúrico (0,1, 1 e 6 mol/L) para uma relação sólido/líquido de 1/10 g/mL e tempos de reação entre 20 minutos e 4 dias. Os resultados da extração de índio mostraram que, para as condições estudadas, a maior parte da extração ocorre nas primeiras horas de reação, porém a extração só atinge o equilíbrio cerca de 4 horas após o início da reação. Esse resultado representa uma cinética de reação mais lenta do que a observada neste trabalho, o que pode decorrer das diferenças entre as relações S/L e do uso de aquecimento para melhorar a cinética da reação, além da ausência da parte polimérica no presente estudo.

Schuster et al. [3] lixiviaram as amostras com H_2SO_4 1 mol/L em uma relação S/L de 1/10 g/mL e temperatura ambiente, sem agitação, por 168h. Para essas condições, o equilíbrio demorou 72h para ser atingido, e 72% de extração do metal foi obtida, significativamente menor quando comparada aos ensaios deste trabalho, que utilizam temperatura, agitação e cominuição das telas, a fim de melhorar a cinética da reação. O estudo também mostrou que o ácido sulfúrico pode ser utilizado mais de uma vez para a extração de índio, o que possibilita maior concentração de índio na solução e menor uso de reagentes.

A condição de lixiviação otimizada obtida neste trabalho foi com a concentração de ácido sulfúrico de 0,75 mol/L, a relação sólido/líquido de 1/1, o tempo de reação de 15 minutos e a temperatura de 70°C. A extração de índio obtida para essa condição foi de $98,81 \pm 0,74\%$.

O pH e o potencial da solução após a lixiviação foram $0,28 \pm 0,04$ e $0,357 \pm 0,016$ V, respectivamente.

5.4 Extração por solventes

5.4.1 Avaliação das impurezas

A Figura 14 mostra o ensaio, o precipitado resultante imediatamente depois da filtração e após a secagem, e o precipitado depois de calcinação para o ensaio preliminar de precipitação. Embora o ferro não seja o elemento de maior concentração na digestão (Tabela 8), ele foi o que mais precipitou no teste de precipitação preliminar. Assim, optou-se por estudar a purificação de uma solução sintética com índio e ferro, simulando a solução real.



Figura 14 - (a) Ensaio preliminar de precipitação; (b) precipitado resultante após filtração à vácuo; (c) precipitado após secagem em condições ambientes; (d) precipitado após calcinação

A determinação da valência do ferro resultou em Fe^{2+} , já que os dois tubos de ensaios finais do ensaio colorimétrico apresentaram forte coloração laranja (Figura 15), como esperado para essa valência do elemento. Assim, a solução sintética foi preparada com sulfato férrico (400 ppm) e índio (200 ppm).

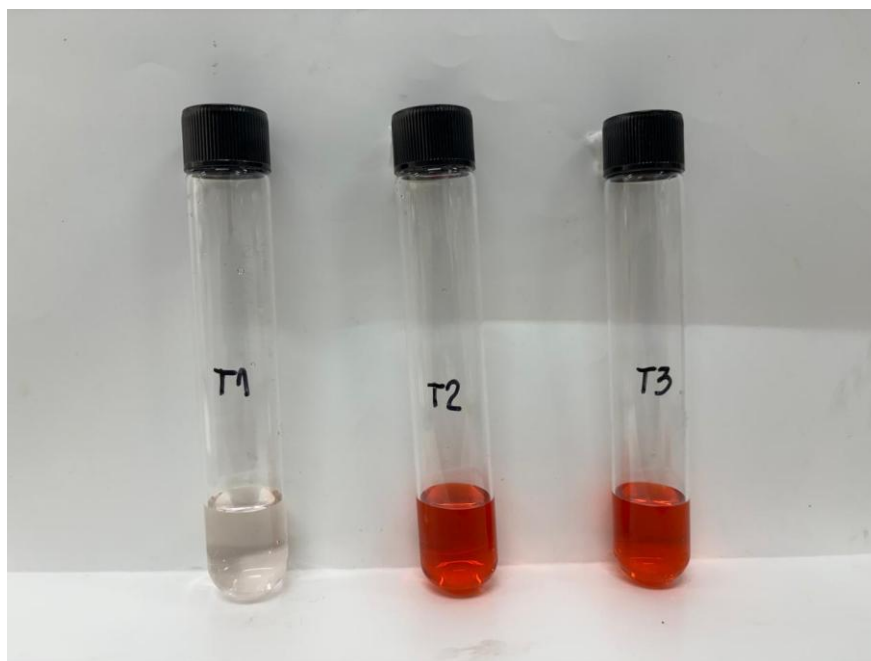


Figura 15 - Determinação da valência do ferro nas soluções da lixiviação por método colorimétrico

Yang et al. [8] estudaram a purificação de uma solução sintética preparada com cloreto de índio e contaminantes incluindo Al, Cu, Fe, Zn e Sn em soluções ácidas variando de 0,1 a 6 mol/L, simulando um licor de lixiviação obtido para uma relação S/L de 1/2 g/mL, já que a relação estudada de 1/10 não concentraria suficientemente os metais para a extração. A solução continha 200 ppm de In, 150 ppm de Al, 150 ppm de Cu, 150 ppm de Fe, 20 ppm de Sn e 150 ppm de Zn. Extração seletiva para In foi obtida pelo sistema de 0,1 mol/L de DEHPA diluído em querosene, sendo a fase aquosa H_2SO_4 0,1 mol/L ou 1 mol/L, e o contaminante mais difícil de ser separado foi o Fe. Esses resultados são compatíveis com os obtidos neste trabalho, que também utilizou uma solução sintética com 200 ppm de In, mas apenas com Fe (400 ppm) que era também o principal contaminante.

5.4.2 Ensaios de extração por solventes

Os resultados dos ensaios iniciais com os três extratantes são apresentados na Tabela 9. É possível perceber que o D2EHPA retirou praticamente todo o índio da fase aquosa (99,47%), mas nada do ferro; já o

Cyanex 272 retirou apenas 52,66% do índio da solução, além de 1,41% do ferro; por fim, o TBP não retirou ferro da solução aquosa, mas retirou apenas 51,93% de índio. Assim, o melhor extratante testado para a condição base inicial (concentração do extratante de 10% (v/v), tempo de reação de 15 minutos, relação A/O de 3/1 e temperatura ambiente) foi o D2EHPA. Além disso, vale ressaltar que o pH inicial da solução é um fator determinante para o resultado dos ensaios, uma vez que os pHs acima de 1,5 testados para essas condições resultavam em turbidez devido à precipitação na fase aquosa.

Tabela 9 - Extração de In e Fe para os extratantes testados inicialmente (D2EHPA, Cyanex 272 e TBP)

Extratante	Extração de In (%)	Extração de Fe (%)
D2EHPA	99,47	0
Cyanex 272	52,66	1,41
TBP	51,93	0

Fonte: Elaboração própria

Os resultados dos ensaios de extração utilizando D2EHPA são apresentados na Figura 16 (relação A/O), na Figura 17 (concentração de extratante) e na Figura 18 (pH inicial da fase aquosa).

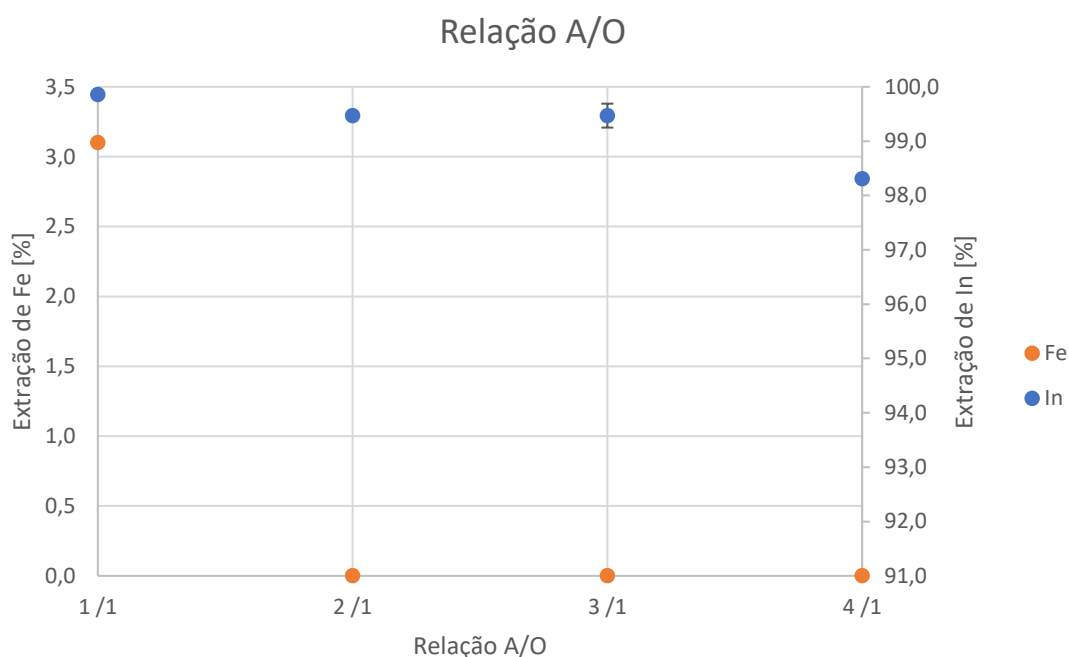


Figura 16 - Porcentagem de extração de In e Fe em função da relação A/O na etapa de extração por solventes para uma concentração de extratante de 10% (v/v) e pH inicial da fase aquosa de 0,1

A Figura 16 mostra os resultados da extração de índio e ferro da solução sintética em função da relação A/O na etapa de extração por solventes para uma concentração de extratante de 10% (v/v) e pH inicial da fase aquosa de 0,1. É possível concluir que a extração apenas diminui na relação A/O de 4/1, obtendo antes disso extração acima de 99% para o índio e abaixo de 3% para o ferro.

Cao et al. [6] estudaram a extração por solventes da solução resultante da lixiviação com concentração de índio de 0,99 mg/L usando D2EHPA diluído em querosene. A variação da relação A/O foi entre 2/1 e 15/1, com uma concentração de D2EHPA de 20% e tempo de reação de 5 minutos. Assim como neste trabalho, a relação A/O se mostrou pouco relevante para extração, embora no estudo de Cao et al., a eficiência só comece a diminuir para relações de 15/1, enquanto neste trabalho a relação de 4/1 já começou a diminuir levemente (extração de 98,31% em relação a mais de 99% para relações abaixo de 3/1).

Pereira et al. [28] estudaram a extração por solventes de índio de telas de celular obsoletas. Foi preparada uma solução sintética para determinação da melhor condição de extração, variando os parâmetros de pH inicial da solução

aquosa, relação A/O, concentração de D2EHPA e tempo de contato. A temperatura de reação foi ambiente (25°C) para todos os ensaios. A solução sintética continha 33,74 mg/L de In. Foram estudadas relações A/O entre 3/1 e 15/1 para pH inicial de 0,5, concentração de D2EHPA de 20% (v/v) e tempo de contato de 5 minutos. Relações A/O acima de 6/1 diminuíram a eficiência de extração. A relação A/O se mostrou semelhante às obtidas neste trabalho, cuja eficiência foi elevada (>98%) até a relação de 4/1.

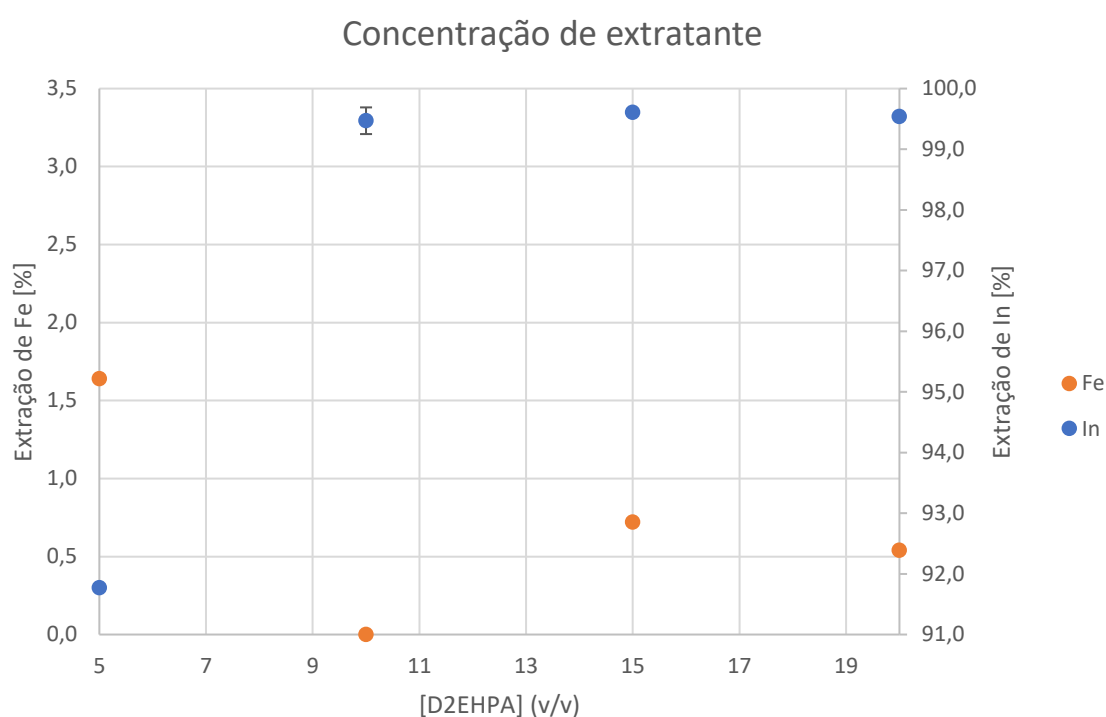


Figura 17 - Porcentagem de extração de In e Fe em função da concentração de extratante na etapa de extração por solventes para uma relação O/A de 1/3 e pH inicial da fase aquosa de 0,1

A Figura 17 apresenta os resultados da extração de índio e ferro em função da concentração de extratante na etapa de extração por solventes para uma relação O/A de 1/3 e pH inicial da fase aquosa de 0,1. A concentração de extratante demonstrou menor resultado quando era de 5% (91,77% de extração de índio e 1,64% de extração de ferro), mas a partir de 10%, extrai quase todo o índio (acima de 99,47%) e praticamente nenhum ferro (abaixo de 0,72%).

No estudo de Cao et al. [6] a concentração de D2EHPA foi variada entre 10 e 50% em volume, para 5 minutos de reação e relação O/A de 1/5. A concentração de extratante se mostrou relevante para a extração de índio, sendo uma concentração de 10% (v/v) suficiente para extrair 92% do metal e a partir de 20% (v/v) de D2EHPA suficiente para extrair 100%. Neste trabalho, 10% (v/v) de D2EHPA já foi suficiente para retirar mais de 99% de In, resultado um pouco melhor que o dos autores, o que pode decorrer da relação O/A menor (1/5) no trabalho de Cao et al., em comparação a 1/3 neste trabalho.

No trabalho de Pereira et al. [28], foram estudadas concentrações entre 10 e 40% (v/v) para pH inicial de 0,5, relação A/O de 1/1 e tempo de reação de 5 minutos. O efeito da concentração de D2EHPA mostrou que valores entre 20 e 25% (v/v) são efetivas para extração de índio. A concentração de D2EHPA necessária para extração foi menor neste trabalho (10%), o que pode decorrer da diferença entre a relação A/O e tempo de reação (1/2 e 15 minutos neste trabalho).

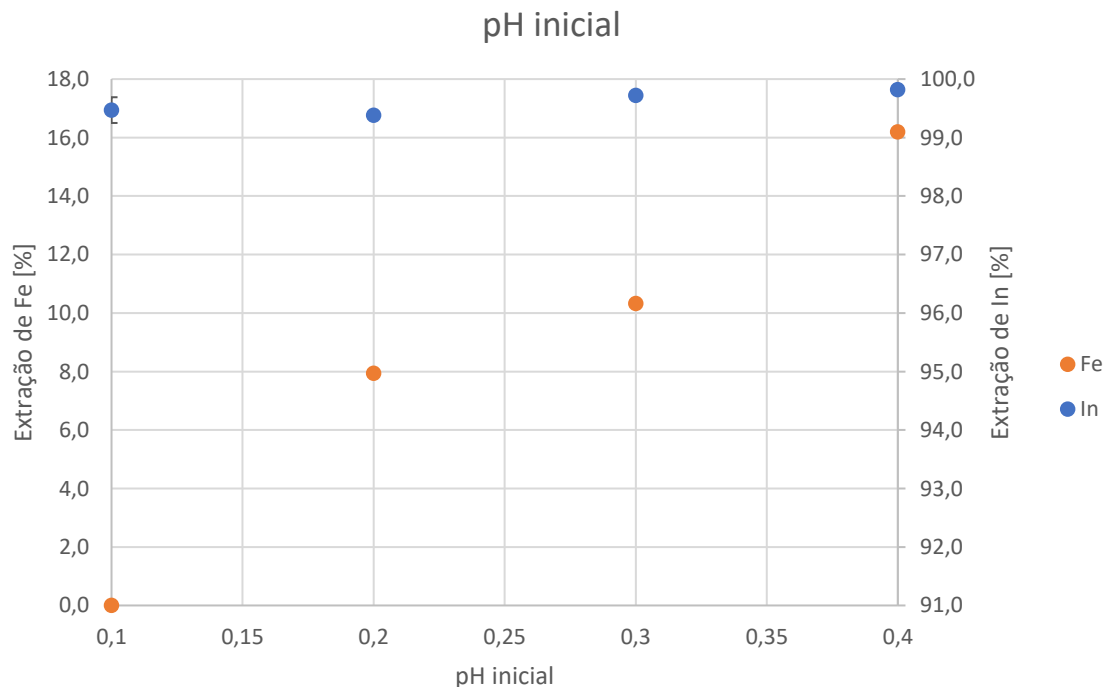


Figura 18 - Porcentagem de extração de In e Fe em função do pH inicial da fase aquosa na etapa de extração por solventes para concentração de extratante de 10% (v/v) e relação O/A de 1/3

A Figura 18 mostra os resultados da extração de índio e ferro em função do pH inicial da fase aquosa na etapa de extração por solventes para concentração de extratante de 10% (v/v) e relação O/A de 1/3. O pH inicial da solução aquosa apresentou leve aumento na extração de índio (de 99,47% para 99,82%), mas aumentou significativamente a extração de ferro (de 0% para 16,2%), o que é indesejado.

No estudo de Pereira et al. [28], o pH inicial da fase aquosa foi variado entre 0 e 2,5 para relação A/O de 6/1, concentração de D2EHPA de 20% (v/v) e tempo de contato de 3 minutos. O parâmetro se mostrou ótimo entre 0,5 e 1, com piores desempenhos (<50%) para pH 0 e pHs acima de 2. O efeito do pH se mostrou condizente para o pH mais próximo testado neste trabalho (0,4), resultando em extração acima de 99%.

Virolainen et al. [26] estudaram a extração por solventes de soluções de ITO dissolvido em uma relação sólido/líquido de 1/1000 no ácido, resultando em concentrações de ~740 mg/L de índio e ~33 mg/L ou ~80 mg/L de estanho, a depender do reagente usado para preparar a solução. Inicialmente, o D2EHPA foi lavado com HCl 6 mol/L e água destilada antes do uso. O D2EHPA diluído em ShellSol 2046 ou Exxsol D-80 foi carregado em uma relação aquoso/orgânico de 1/1 da solução preparada com H₂SO₄ 1 mol/L. O tempo de contato do carregamento foi de 3h. O efeito da concentração inicial de ácido da fase aquosa mostrou que a extração com D2EHPA 1 mol/L foi de 100% até a concentração de 1,5 mol/L, caindo para ~65% para 5 mol/L e aumentando novamente para ~85% para 8 mol/L. Esse resultado é condizente com o deste trabalho, no qual se observou que a influência do pH na solução inicial foi irrelevante para a extração de índio para soluções de concentração 0,75 mol/L de H₂SO₄ ajustadas com NaOH.

Logo, chegou-se à conclusão de que a condição base, com relação A/O de 3/1, concentração de D2EHPA de 10% e pH inicial inalterado, de cerca de 0,1, é a melhor condição estudada de extração. A extração de In para essa condição foi de $99,5 \pm 0,22\%$ e a extração de Fe foi de $1,03 \pm 1,79\%$.

5.4.3 Ensaios de reextração

Os resultados dos ensaios de reextração utilizando HCl são apresentados na Figura 19 (relação A/O), Figura 20 (concentração do ácido) e Figura 21 (tempo de reação).

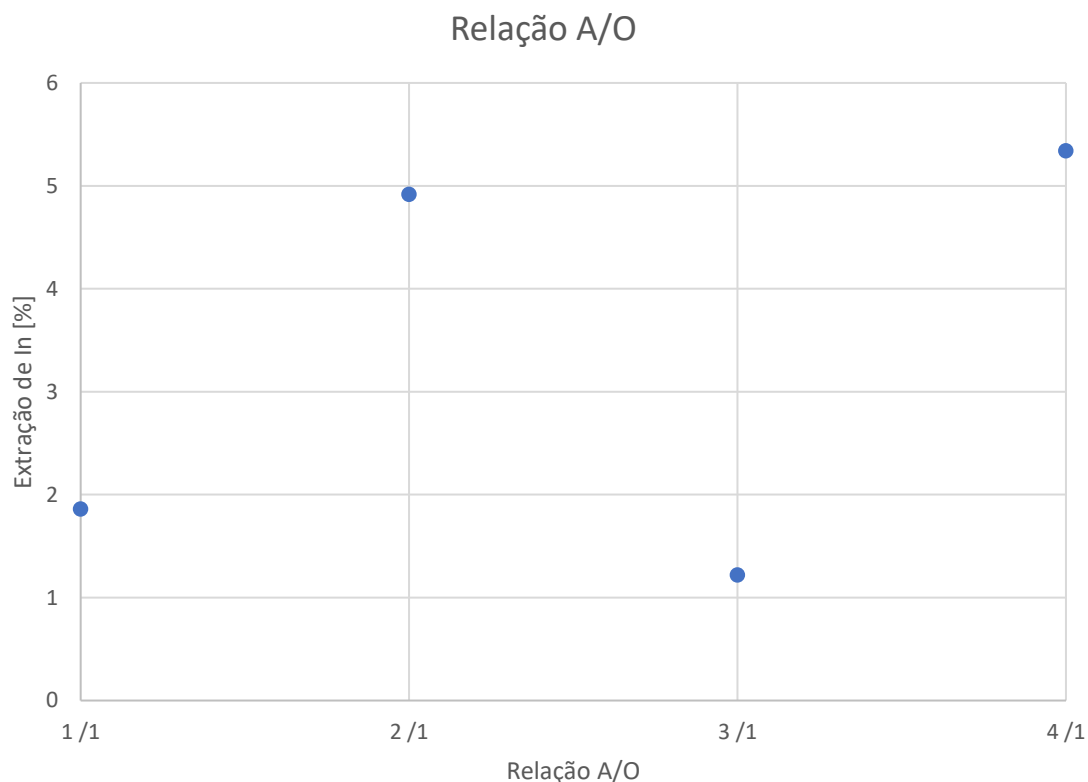


Figura 19 - Porcentagem de extração de In em função da relação A/O na etapa de reextração para concentração de HCl de 1 mol/L e 15 minutos de tempo de reação

A Figura 19 mostra a extração de índio do solvente em função da relação A/O na etapa de reextração para concentração de HCl de 1 mol/L e 15 minutos de tempo de reação. A relação A/O não teve efeito claro, com extrações variando entre 1% e 5%, o que pode derivar de imprecisões nos ensaios e da baixa concentração do ácido.

Cao et al. [6] estudaram a reextração de índio com HCl de soluções 20% (v/v) D2EHPA diluído em querosene, após 3 minutos de extração em uma relação O/A de 1/10. Eles variaram a relação A/O entre 1/1 e 1/15 para HCl 4 mol/L e 10

minutos de reação. Eles encontraram uma condição ótima a 1/10, enquanto os resultados do presente trabalho não tiveram condição ótima clara para esse parâmetro.

Pereira et al. [28] estudaram a reextração de índio de telas de celular obsoletas. Os parâmetros estudados foram a concentração de HCl e a relação A/O. Todos os ensaios foram feitos a temperatura ambiente (25°C). A relação A/O foi variada entre 1/10 e 1/1 para 5 minutos de reação com HCl 4 mol/L. Os resultados mostraram que relações diferentes de 1/1 diminuíram a extração, embora relações mais próximas de 1/1 tenham beneficiado a concentração do metal na solução, o que facilitaria uma futura precipitação.

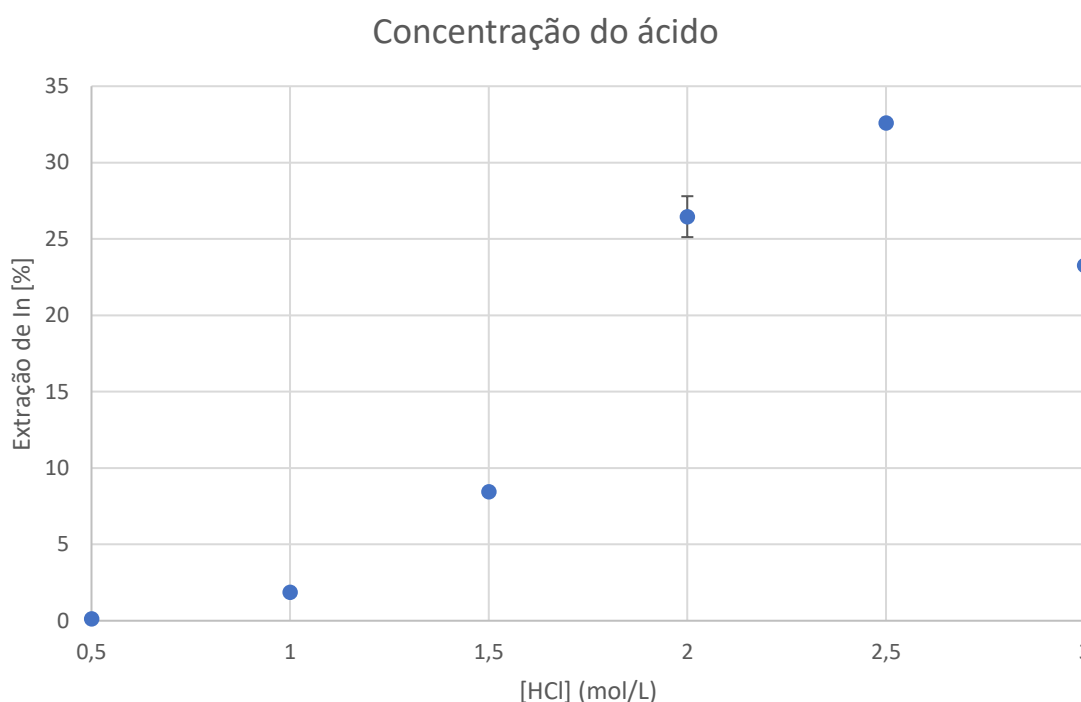


Figura 20 - Porcentagem de extração de In em função da concentração de HCl na etapa de reextração para relação A/O de 1/1 e 15 minutos de tempo de reação

A Figura 20 mostra a extração de índio do solvente em função da concentração de HCl na etapa de reextração para relação A/O de 1/1 e 15 minutos de tempo de reação. A concentração do ácido apresentou evidente efeito

crescente na reextração do índio até 2,5 mol/L, embora o melhor resultado seja de apenas 33% de extração de índio.

Yang et al. [8] estudaram a reextração de índio com ácido clorídrico em diferentes concentrações usando uma relação orgânico/aquoso de 1/1 a temperatura ambiente por 10 minutos. HCl 1 mol/L resultou em uma extração de $96 \pm 2\%$. Esses resultados diferem significativamente dos encontrados neste trabalho, no qual a melhor eficiência de reextração foi de 33% para uma concentração de HCl de 2,5 mol/L, sob condições similares (A/O = 1/1, temperatura ambiente e tempo de reação de 15 minutos).

Como aconteceu neste trabalho, a concentração do ácido influenciou na extração de índio, atingindo um pico ótimo e depois diminuindo a eficiência de extração no trabalho de Cao et al. [6]. No entanto, no estudo de Cao et al., concentrações de 4 mol/L foram o pico ótimo, atingindo 97,25% de extração, enquanto o melhor resultado obtido neste trabalho foi de 33% para 2,5 mol/L de HCl.

Virolainen et al. [26] estudaram a reextração de soluções orgânicas de D2EHPA 20% diluído em ShellSol 2046 ou Exxsol D-80. A relação aquoso/orgânico foi de 1/1 usando soluções de HCl de concentrações entre 0,1 e 3 mol/L. O tempo de contato foi de 3h. Os resultados mostraram extração acima de 94% de índio a partir de 1,5 mol/L de HCl. Novamente, esse resultado difere significativamente dos obtidos neste trabalho, cuja melhor extração não passou de 33%.

Pereira et al. [28] variaram a concentração de HCl entre 2 e 5 mol/L para relação A/O de 1/1 e 5 minutos de reação. O efeito desse parâmetro se mostrou diretamente proporcional à extração, sendo que concentrações acima de 4 mol/L foram suficientes para extração de mais de 99% de índio.

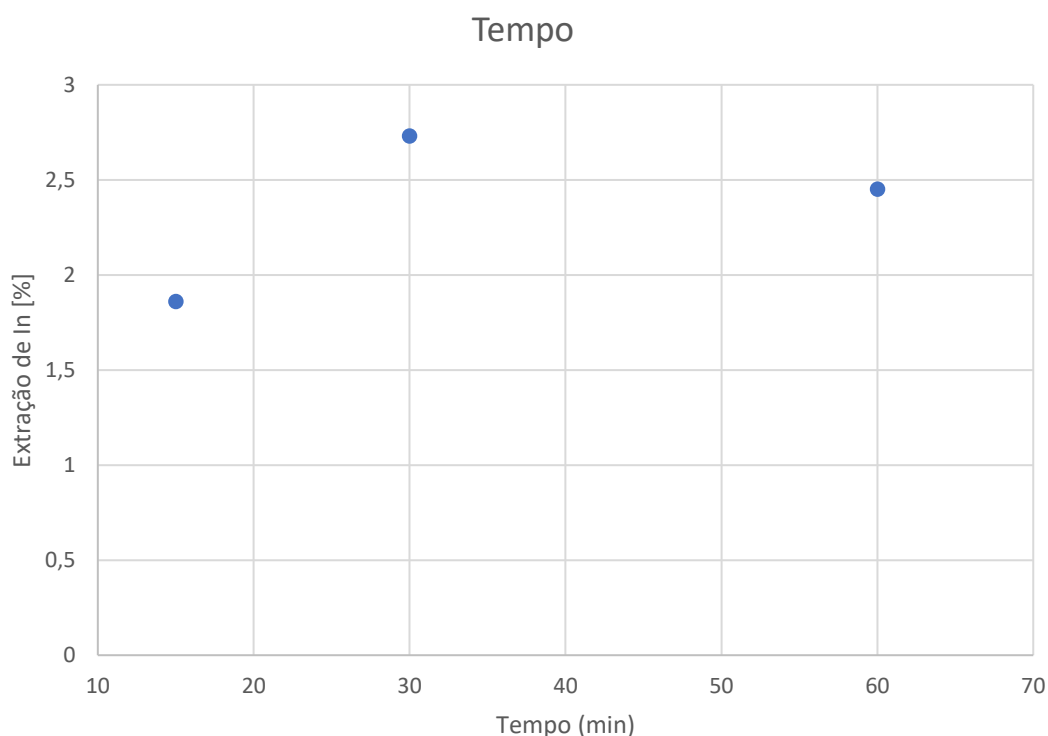


Figura 21 - Porcentagem de extração de In em função do tempo de reação na etapa de reextração para relação A/O de 1/1 e concentração de HCl de 1 mol/L

A Figura 21 mostra a extração de índio do solvente em função do tempo de reação na etapa de reextração para relação A/O de 1/1 e concentração de HCl de 1 mol/L. O efeito do tempo de reação também não se mostrou claro, resultando em baixas extrações (entre 1,86% e 2,73%) para todos os tempos estudados.

Cao et al. [6] estudaram tempos de 6 a 10 minutos para HCl 4 mol/L e relação O/A de 10/1. Eles constataram que 10 minutos são suficientes para retirar mais de 97% do metal, enquanto o tempo pareceu não influenciar significativamente as extrações neste trabalho, o que pode ser resultado da baixa concentração do ácido na condição base estudada para a determinação do tempo de reação.

As diferenças na etapa de reextração entre os resultados encontrados na literatura e os resultados obtidos nessa pesquisa podem decorrer de contaminações ou degradações no extratante ou diluente utilizados neste trabalho. São necessárias mais investigações a fim de otimizar o processo de

reextração a fim de continuar para um passo de precipitação, uma vez que as baixas concentrações de índio seriam insuficientes para essa etapa.

6 Conclusões

Diante dos resultados apresentados, para a caracterização, pode-se concluir que a morfologia das telas de LCD é amorfa, mesmo após calcinação, e não é possível identificar a fase de ITO. A análise de tamanho de partícula mostrou que a maior parte da amostra tem tamanho menor que 261,029 μm , sendo os dois tamanhos mais frequentes 28 μm e 208 μm . A microscopia eletrônica de varredura em conjunto com o EDS permitiu a observação da fina película de ITO na superfície de um fragmento de tela. Por fim, a digestão ácida resultou em um teor de índio no material de 0,0199%.

Quanto à lixiviação, os resultados mostraram que a concentração do ácido sulfúrico foi um fator determinante para a extração de índio, assim como a temperatura da lixiviação. Por sua vez, a relação sólido-líquido e o tempo de reação não mostraram determinantes para a extração do metal. A melhor condição de lixiviação é com a concentração de ácido sulfúrico de 0,75 mol/L, a relação sólido-líquido de 1/1, o tempo de 15 minutos e a temperatura de 70°C. A extração de índio obtida para essa condição foi de $98,81 \pm 0,74\%$.

Na etapa de extração por solventes com uma solução sintética com In e Fe (principal impureza das soluções lixiviadas), pôde-se perceber que a concentração do extratante, a relação A/O e o pH inicial da fase aquosa influenciam na extração do índio e do ferro, sendo a melhor condição com relação A/O de 3/1, concentração de D2EHPA de 10% e pH inicial inalterado, de cerca de 0,1. A extração de In para essa condição foi de $99,5 \pm 0,22\%$ e a extração de Fe foi de $1,03 \pm 1,79\%$.

Quanto à reextração, A relação A/O não teve efeito claro, a concentração do ácido apresentou evidente efeito crescente na reextração do índio até 2,5 mol/L, e o efeito do tempo de reação também não se mostrou claro, sendo o melhor resultado de apenas 33% de extração de índio, indicando que essa etapa da rota precisa de maiores investigações para otimização do processo.

7 Referências

1. Cucchiella, F., et al., *Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams*. Renewable & sustainable energy reviews, 2015. **51**: p. 263-272.
2. Tansel, B., *Increasing gaps between materials demand and materials recycling rates: A historical perspective for evolution of consumer products and waste quantities*. Journal of environmental management, 2020. **276**: p. 111196-111196.
3. Schuster, J. and B. Ebin, *Investigation of indium and other valuable metals leaching from unground waste LCD screens by organic and inorganic acid leaching*. Separation and purification technology, 2021. **279**: p. 119659.
4. Salhofer, S., M. Spitzbart, and K. Maurer, *Recycling of LCD Screens in Europe - State of the Art and Challenges*. 2011. p. 454-458.
5. Gabriel, A.P., A.C. Kasper, and H.M. Veit, *Acid leaching of indium from the screens of obsolete LCD monitors*. Journal of environmental chemical engineering, 2020. **8**(3): p. 103758.
6. Cao, Y., et al., *Leaching and purification of indium from waste liquid crystal display panel after hydrothermal pretreatment: Optimum conditions determination and kinetic analysis*. Waste management (Elmsford), 2020. **102**: p. 635-644.
7. Zhang, K., et al., *Recycling indium from waste LCDs: A review*. Resources, conservation and recycling, 2015. **104**: p. 276-290.
8. Yang, J., T. Retegan, and C. Ekberg, *Indium recovery from discarded LCD panel glass by solvent extraction*. Hydrometallurgy, 2013. **137**: p. 68-77.
9. Houssaine Moutiy, E., et al., *Optimized indium solubilization from LCD panels using H₂SO₄ leaching*. Waste management (Elmsford), 2020. **114**: p. 53-61.
10. Ryen, E.G., et al., *Community Ecology Perspectives on the Structural and Functional Evolution of Consumer Electronics*. Journal of Industrial Ecology, 2014. **18**(5): p. 708-721.
11. Gotze, R. and V.S. Rotter, *Challenges for the recovery of critical metals from waste electronic equipment - A case study of indium in LCD panels*. EGG, 2012: p. 1-8.
12. Monteiro, A., et al., *ÍNDIO: UMA VISÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DE UM METAL ESTRATÉGICO*. Química Nova, 2020. **42**(10): p. 1162-1171.
13. Habashi, F., *Indium, Physical and Chemical Properties*, in *Encyclopedia of Metalloproteins*, R.H. Kretsinger, V.N. Uversky, and E.A. Permyakov, Editors. 2013, Springer New York: New York, NY. p. 981-982.
14. Dixon, D.G. and V.G. Papangelakis, *Chapter 2.1 - Importance of Hydrometallurgy, Introduction*, in *Treatise on Process Metallurgy*, S. Seetharaman, et al., Editors. 2025, Elsevier. p. 291.

15. Free, M.L., *Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications*. 2021: Springer International Publishing.
16. Binnemans, K. and P.T. Jones, *The Twelve Principles of Circular Hydrometallurgy*. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2023. **9**(1): p. 1-25.
17. Asselin, E., *Chapter 2.2.1 - Industrial Leaching Chemistries*, in *Treatise on Process Metallurgy*, S. Seetharaman, et al., Editors. 2025, Elsevier. p. 295-314.
18. Dixon, D.G., *Chapter 2.2.2 - Leaching Kinetics*, in *Treatise on Process Metallurgy*, S. Seetharaman, et al., Editors. 2025, Elsevier. p. 315-332.
19. Molnar, R., *Chapter 2.3.1 - Solvent Extraction*, in *Treatise on Process Metallurgy*, S. Seetharaman, et al., Editors. 2025, Elsevier. p. 391-410.
20. Wilson, A.M., et al., *Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy*. *Chemical Society Reviews*, 2014. **43**(1): p. 123-134.
21. Lewis, A., *Chapter 2.3.3 - Precipitation and Crystallization*, in *Treatise on Process Metallurgy*, S. Seetharaman, et al., Editors. 2025, Elsevier. p. 423-437.
22. Kopacek, B., *ReLCD recycling and re-use of LCD panels*. ISSST, 2010: p. 1-3.
23. Mi, G., F. Saito, and M. Hanada, *Mechanochemical synthesis of tobermorite by wet grinding in a planetary ball mill*. *Powder technology*, 1997. **93**(1): p. 77-81.
24. Hong, H.S., H. Jung, and S.-J. Hong, *Recycling of the indium scrap from ITO sputtering waste*. *Research on chemical intermediates*, 2010. **36**(6-7): p. 761-766.
25. Li, Y., et al., *Recovery of indium from used indium–tin oxide (ITO) targets*. *Hydrometallurgy*, 2011. **105**(3): p. 207-212.
26. Virolainen, S., D. Ibane, and E. Paatero, *Recovery of indium from indium tin oxide by solvent extraction*. *Hydrometallurgy*, 2011. **107**(1): p. 56-61.
27. Sato, T. and K. Sato, *Liquid-liquid extraction of indium (III) from aqueous acid solutions by acid organophosphorus compounds*. *Hydrometallurgy*, 1992. **30**(1): p. 367-383.
28. Pereira, E.B., et al., *Recovery of indium from liquid crystal displays of discarded mobile phones using solvent extraction*. *Minerals Engineering*, 2018. **119**: p. 67-72.
29. Rodrigues, A.R., *Especiação Química de Ferro em Tomates Utilizando um Analisador Automático FBA e Imagens Digitais*, in *Departamento de Química*. 2018, Universidade Federal da Paraíba.
30. Zeng, X., et al., *Recycling Indium from Scraped Glass of Liquid Crystal Display: Process Optimizing and Mechanism Exploring*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015. **3**(7): p. 1306-1312.
31. Li, Y., et al., *Chaos enhanced leaching of indium from indium tin oxide (ITO) waste targets*. *Journal of Cleaner Production*, 2025. **490**: p. 144815.

32. Lahti, J., et al., *Membrane Filtration Enhanced Hydrometallurgical Recovery Process of Indium from Waste LCD Panels*. Journal of sustainable metallurgy, 2020. **6**(4): p. 576-588.