

TATIANA PEREIRA MORENO

**Caracterização de resíduos de tela de cristal líquido (LCD) e extração
do índio visando a reciclagem**

2016

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

TATIANA PEREIRA MORENO

**Caracterização de resíduos de tela de cristal líquido (LCD) e extração
do índio visando a reciclagem**

Trabalho Final de Graduação

Apresentado ao Departamento de

Engenharia Metalúrgica e de Materiais da

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Área de Concentração:

Engenharia de Materiais

Orientador:

Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório

2016

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Escola Politécnica e ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais por todos os aprendizados que me proporcionaram. No PMT pude conviver com profissionais de alta qualidade e que sempre visaram o desenvolvimento de seus alunos.

Agradeço à equipe do Larex, por terem me acolhido durante a Iniciação Científica e Trabalho de Formatura. Agradeço ao Professor Tenório por ter aceitado ser meu orientador e pelo desenvolvimento acadêmico e pessoal que me proporcionou. Agradeço também ao Hugo por ter me ajudado, não só com suporte na pesquisa, mas também com sua amizade.

Agradeço aos meus amigos da faculdade pelos momentos alegres e também pelo apoio incondicional. Agradeço também ao time de futsal da POLI por todos os momentos incríveis que compartilhamos – minha história na graduação não teria o mesmo brilho sem o time.

Finalmente, agradeço aos meus pais, Stella e Gustavo, e ao meu irmão, Marcelo, por terem me apoiado durante toda a vida, buscando sempre o meu melhor. Sem vocês, minhas principais conquistas - como a entrada na Escola Politécnica e a formação como Engenheira de Materiais - não teriam sido possíveis. Vocês são minha base e eu amo vocês.

“Change your thoughts and you change your world.” –

Norman Vincent Peale

RESUMO

Desde que foram criadas, as telas de LCD passaram a dominar o mercado de televisões, celulares e computadores. Com isso, as televisões de LCD apresentaram uma acentuada taxa de consumo nas últimas décadas, e isso se refletiu também na crescente deposição desses componentes em aterros. Assim, torna-se necessária a criação de uma rota apropriada de reciclagem para seus componentes.

Além disso, um dos componentes das telas de LCD é o ITO (óxido de índio e estanho), que é majoritariamente formado por óxido de índio. Este raro metal, por sua vez, é um elemento valioso e classificado pela Comissão Europeia como um elemento de recursos críticos. Dessa forma, têm se tornado cada vez mais importantes os estudos para recuperação desse elemento.

O presente estudo visa caracterizar os principais componentes da tela de LCD, a fim de facilitar o desenvolvimento de uma rota de reciclagem. Para isso, foi realizada a separação e pesagem dos componentes da televisão, separação e análise dos polímeros da tela de LCD via espectroscopia de infravermelho e análise termogravimétrica e dissolução do vidro em água régia para verificar a quantidade de índio, a partir da análise de espectroscopia óptica com plasma acoplado.

Além do mais, para estudar a extração do índio, foram realizados diferentes ensaios de lixiviação verificando a influência do agente lixiviante, tempo e temperatura, e ensaios de extração por solvente variando o pH e a relação aquosa/orgânica.

Palavras chave: LCD, ITO, Caracterização, Lixiviação, Extração por Solvente.

ABSTRACT

Since their creation, LCD screens have dominated television's, cellphone's and computer's markets. Also, LCD televisions have presented a high consumption rate on the last decades, and that fact has reflected on the crescent deposition of those components in landfills. Therefore, the creation of an appropriate recycling route has become extremely necessary, in order to recover important components and to treat waste appropriately.

Furthermore, an important constituent of LCD screens is indium tin oxide (ITO), which is mainly composed by indium oxide. Indium, which is a rare and valuable metal, is classified by the European Commission as an element of critical resources. Considering that, studies on indium recovery have become necessary.

The present study aims to characterize LCD screen's main components, in order to facilitate the development of a recycling route. For that, all the television constituents were separated and weighted; the polymers which compose the screen were isolated and analyzed through infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis; glass dissolution was obtained through aqua regia and further analysis through inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), aiming to find out indium concentration.

Furthermore, with the objective of studying indium extraction, several leaching experiments were performed, changing the following parameters: leaching agent, time and temperature. Also, solvent extraction was studied when changing pH and aqueous/organic ratio.

Key Word: LCD, ITO, Characterization, Leaching, Solvent Extraction.

Sumário

1	Revisão Bibliográfica	1
1.1	Telas de LCD e ITO	1
1.2	Importância do Índio	3
1.3	Reciclagem	7
1.4	Lixiviação	7
1.5	Extração por Solvente	9
2	Objetivo	10
3	Materiais e Métodos	11
3.1	Desmantelamento.....	11
3.2	Separação dos polímeros do vidro.....	11
3.3	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier - (FTIR)	12
3.4	Análise termogravimétrica (TGA).....	12
3.5	Calcinação.....	12
3.6	Dissolução em água régia.....	12
3.7	Lixiviação	13
3.7.1	Agente lixiviante.....	13
3.7.2	Temperatura de lixiviação	14
3.7.3	Tempo de lixiviação.....	14
3.8	Extração por solvente.....	14
3.8.1	Influência do pH	15
3.8.2	Influência da relação aquosa/orgânica	15
4	Resultados e discussões	16
4.1	Desmantelamento.....	16
4.2	Separação dos polímeros do vidro.....	17
4.3	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier - (FTIR)	18
4.4	Análise termogravimétrica (TGA).....	20
4.5	Calcinação.....	21

4.6	Dissolução em água régia.....	21
4.7	Lixiviação	22
4.7.1	Agente lixiviante.....	22
4.7.2	Temperatura de lixiviação	24
4.7.3	Tempo de lixiviação.....	26
4.8	Extração por solvente.....	27
4.8.1	Influência do pH	27
4.8.2	Influência da relação aquosa/orgânica	27
5	Conclusão	29
6	Referências bibliográficas.....	31

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Vantagens das telas de LCD em comparação com as CRT.....	2
Tabela 2 - Esquema simplificado dos ensaios de lixiviação realizados - Estudo do agente lixiviante, temperatura e tempo de lixiviação.....	14
Tabela 3- Porcentagem mássica dos componentes da televisão.....	17
Tabela 4 - proporção mássica do vidro e dos polímeros que constituem a tela de LCD	18
Tabela 5 - Influência da temperatura na porcentagem de extração do índio para diferentes ácidos.....	26

Lista de Figuras

Figura 1 - Unidades de TVs de LCD vendidas nos Estados Unidos de 2008 a 2014.	3
Figura 2 - Projeção da demanda de índio na UE em diferentes setores da tecnologia, como porcentagem do fornecimento mundial em 2020-2030.....	4
Figura 3 - Histórico do preço do índio desde 2000 até 2014 (em US\$/kg).	5
Figura 4 - Produção mundial de índio, em toneladas, nos últimos 40 anos.	7
Figura 5 - Curva típica da lixiviação - influência do tempo na concentração do metal em solução.	8
Figura 6 - Esquema simplificado da extração por solvente.....	10
Figura 7 - Esquema dos componentes da Televisão de LCD após desmantelamento.	16
Figura 8- ConFiguração da tela de LCD.....	18
Figura 9 Espectrograma de infravermelho da camada central de polímero acinzentada.	19
Figura 10-Espectrograma de infravermelho da camada externa de polímero transparente.....	19
Figura 11-Espectrograma de infravermelho da camada interna de polímero transparente.....	20
Figura 12-DTA- Gráfico de perda de massa do triacetato de celulose.....	21
Figura 13-Porcentagem de extração do índio usando H ₂ SO ₄ como agente lixiviante.....	22
Figura 14-Porcentagem de extração do índio usando HCl como agente lixiviante.	23
Figura 15--Porcentagem de extração do índio usando HNO ₃ como agente lixiviante.....	23
Figura 16-Porcentagem de extração do índio a 25°C usando diferentes ácidos.	24
Figura 17-Porcentagem de extração do índio a 40°C usando diferentes ácidos.	25
Figura 18-Porcentagem de extração do índio a 60°C usando diferentes ácidos.	25
Figura 19 - Influência do pH na extração do índio.	27
Figura 20 - Influência da relação aquosa/orgânica na extração do índio.	28
Figura 21 - Diagrama de McCabe-Thiele para determinar número de estágios teóricos de extração do índio.....	29

1 Revisão Bibliográfica

1.1 Telas de LCD e ITO

No ano de 2007, pela primeira vez, as vendas de televisores de LCD superaram as de CRT (tubo de raios catódicos), e a partir desse ano as telas de LCD passaram a dominar o mercado de displays em televisores. Algumas das maiores vantagens do LCD em relação ao CRT estão representadas na Tabela 1. Como consequência do crescimento das vendas dessa tecnologia, veio também a crescente taxa de deposição desses materiais, uma vez que se estima que os mesmos são substituídos em até cinco anos. (Bootstrike.com) (Jiaxu Yang)

Tabela 1 - Vantagens das telas de LCD em comparação com os displays CRT.

	CRT	LCD
Espessura	Grossa, a estrutura traseira é proporcional ao tamanho do monitor.	Telas de LCD são finas, podendo chegar a espessuras de aproximadamente 1"
Qualidade da transmissão	A área visível é cerca de 0,9" a 1,1" menor do que o tamanho especificado na descrição do produto, devido ao Quadro que cerca a tela	A área visível é sempre a mesma do que está escrito nas especificações do produto.
Radiação	CRTs emitem considerável radiação eletromagnética, que pode promover danos à saúde	LCDs emitem baixa quantidade de radiação, quando comparadas aos CRTs.
Peso	CRTs são displays mais pesados. Aqueles de dimensão de 19" pesam cerca de 20 kg.	LCDs são displays leves e portáteis. Aqueles de dimensão de 19" pesam cerca de 7 kg.
Gasto energético	Requer alto gasto energético, 200% a mais do que um display LCD do mesmo tamanho.	Mais econômico
Burn-In	Efeito de burn in é comum, especialmente se usado sem pausas, por período prolongado.	LCDs não sofrem efeitos de burn in
Aquecimento	A parte traseira aquece após curto período de uso	Baixo ou nulo

Além disso, na Figura 1, está apresentado o histórico das vendas dos televisores de LCD nos Estados Unidos, que chegou a um número expressivo de 40 milhões em 2013 (Watch).

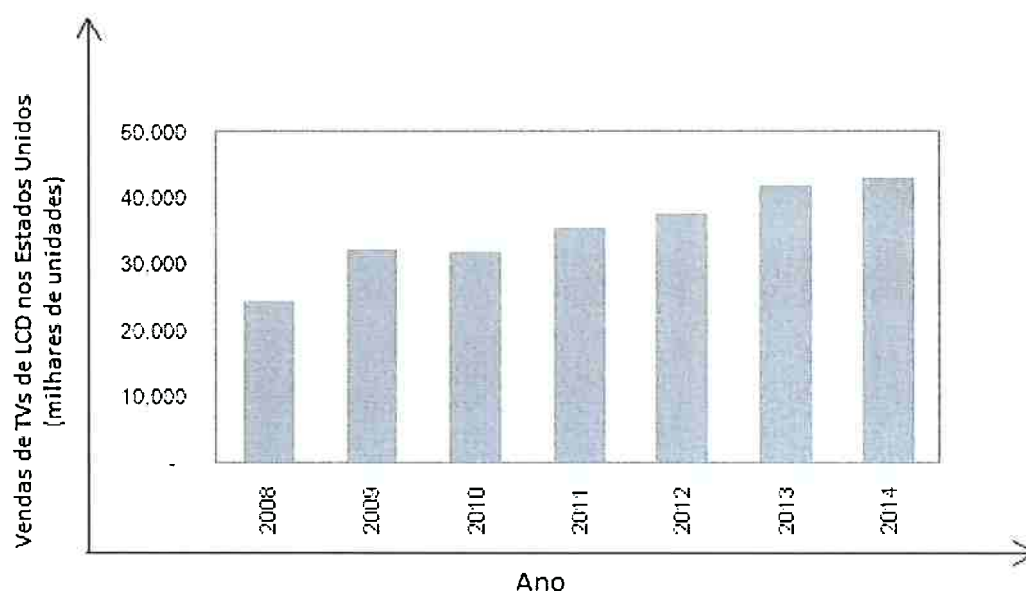


Figura 1 - Unidades de TVs de LCD vendidas nos Estados Unidos de 2008 a 2014.

Com a crescente demanda nas últimas décadas e a consequente deposição em aterros, que deve aumentar nos próximos anos, torna-se extremamente necessária a criação de uma rota de reciclagem apropriada a fim de recuperar componentes valiosos e tratar aqueles que forem contaminantes.

1.2 Importância do índio

Importante componente das telas de LCD é a camada de óxido de índio e estanho (ITO), devido às propriedades condutoras desse composto e ao fato de formar uma camada transparente. A recuperação de índio na forma de ITO está se tornando cada vez mais importante, tanto em aspectos econômicos quanto ambientais. O índio é um raro e valioso metal, hoje classificado pela comissão europeia como um elemento de recursos críticos ((EC), 2010), e é usado principalmente em filmes de ITO (Indium Tin Oxide - óxido

de índio e estanho). Os filmes de ITO são compostos 90% por In_2O_3 e 10% de SnO_2 , e eles apresentam notáveis propriedades ópticas e elétricas. Essas propriedades se devem aos índices de espaçamento entre camadas eletrônicas e condutividade elétrica à temperatura ambiente do ITO (S. Harinath Babu).

Atualmente, o ITO é amplamente utilizado na indústria de semicondutores, em ligas de metais com baixo ponto de fusão - sendo direcionados para a seção dos metais de solda e na produção de revestimentos em vidros transparentes e condutores (principalmente em telas de celulares, computadores e televisões de cristal líquido). A demanda por índio tende a aumentar significativamente no futuro por causa do desenvolvimento de novas tecnologias em placas solares que utilizarão este valioso elemento na sua composição (Virolainen Sami). Na Figura 2, está apresentada a projeção da demanda de índio entre 2020-2030 na União Europeia e o domínio na demanda no setor de células fotovoltaicas (SETIS).

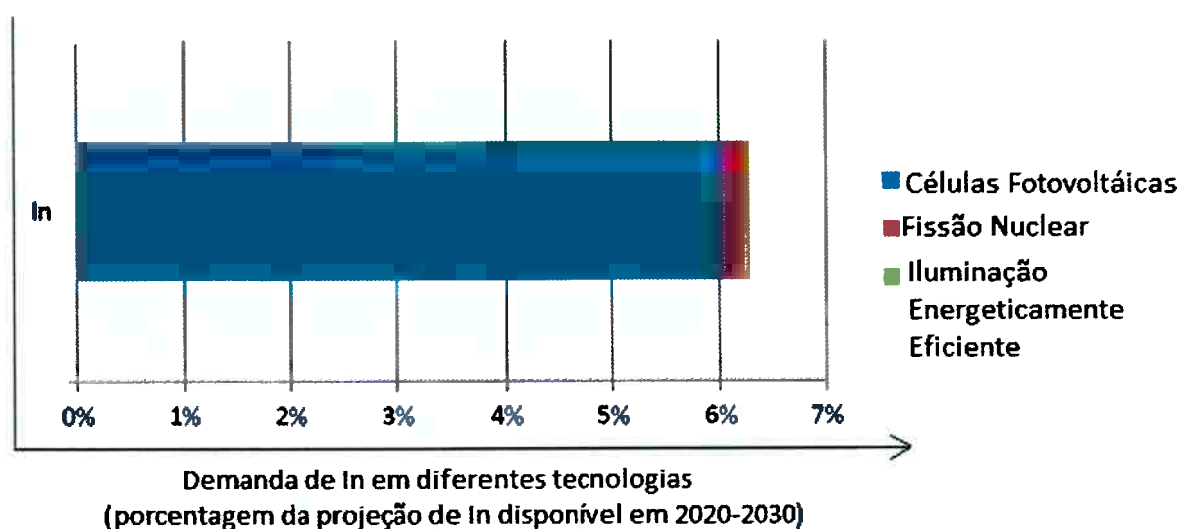


Figura 2 - Projeção da demanda de índio na UE em diferentes setores da tecnologia, como porcentagem do fornecimento mundial em 2020-2030.

Em relação à distribuição do índio, esta é bem uniforme na crosta terrestre e este elemento não está associado a nenhum minério, sendo necessária a sua recuperação como subproduto de outros processos metalúrgicos. Ele está em 68º lugar no ranking de elementos mais abundantes na crosta terrestre, com uma concentração de

aproximadamente 160 ppb (Virolainen Sami). A Sociedade Real de Química considera a reserva de Índio baixa a ponto de haver um risco desse elemento se esgotar em menos de um século. Na maior parte dos casos, o índio está associado a minérios de zinco, chumbo, cobre ou estanho.

Atualmente o preço do índio é de 589 USD/kg (Metals). Na Figura 3, está representado o histórico do preço deste elemento desde 2000 até 2014 e a notável valorização do mesmo a partir do ano de 2004 (SETIS).

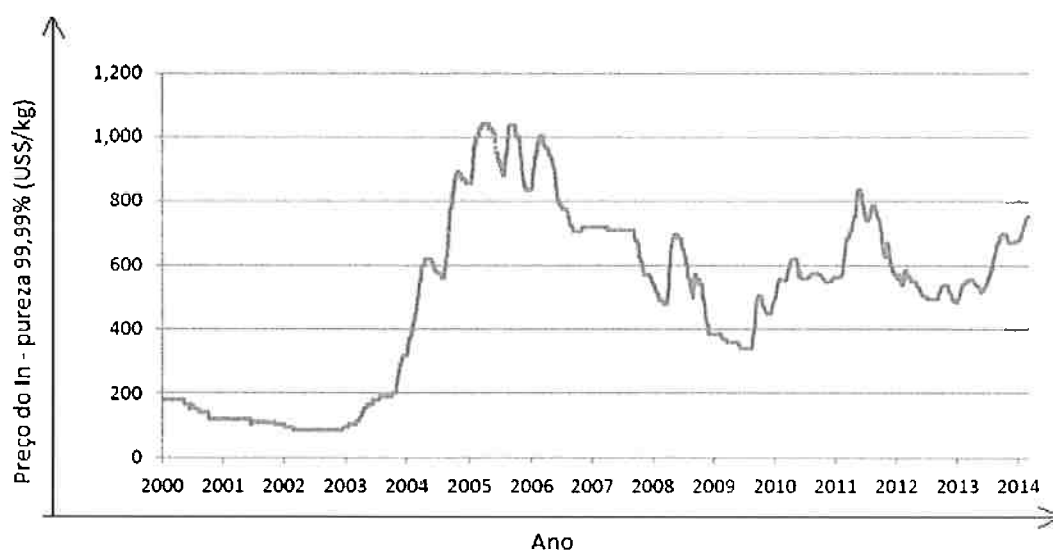


Figura 3 - Histórico do preço do índio desde 2000 até 2014 (em US\$/kg).

A ausência de minérios de índio e o fato de que este metal está altamente presente em depósitos de cobre, estanho, ferro e chumbo faz com que a principal fonte seja como subproduto destes metais. Em grande parte dos casos na indústria, o índio é lixiviado da escória e da poeira da produção dos metais citados e uma purificação é feita a partir de eletrólise (Earnshaw).

A China, além de ser a maior produtora de índio, também tem a maior reserva do metal. Sua produção em 2014 foi de 420 toneladas. Outros grandes produtores são Coreia do Sul, Japão e Canadá, que tiveram sua produção em 2014 de aproximadamente 150, 72 e 65 toneladas, respectivamente. A quantidade de índio produzido em toneladas, nos anos de 2013 e 2014, está apresentada na Tabela 2:

Tabela 2 - Principais produtores de índio e sua produção (em toneladas) nos anos de 2013 e 2014.

País	Ano	
	2013	2014
Estados Unidos	-	-
Bélgica	30	30
Canadá	65	65
China	415	420
França	33	48
Alemanha	10	10
Japão	72	72
Coréia do Sul	150	150
Peru	11	11
Rússia	13	13
Mundial total	799	820

Atualmente, a quantidade de rejeitos de telas de LCD de computadores e televisões está aumentando, principalmente por sua crescente popularidade em uso, o que torna o desenvolvimento de métodos de recuperação do elemento índio cada vez mais importante.

Desde 2007, a produção de índio tem sido maior em processos de recuperação de materiais secundários do que da extração de materiais primários. Na figura 4, está apresentada a crescente produção de índio no mundo nos últimos 40 anos. Nota-se que, a partir de 1990, a produção passou a crescer significativamente, juntamente à importância desse metal nas tecnologias em telas de televisores de LCD, computadores e celulares (Survey, April 1, 2014).

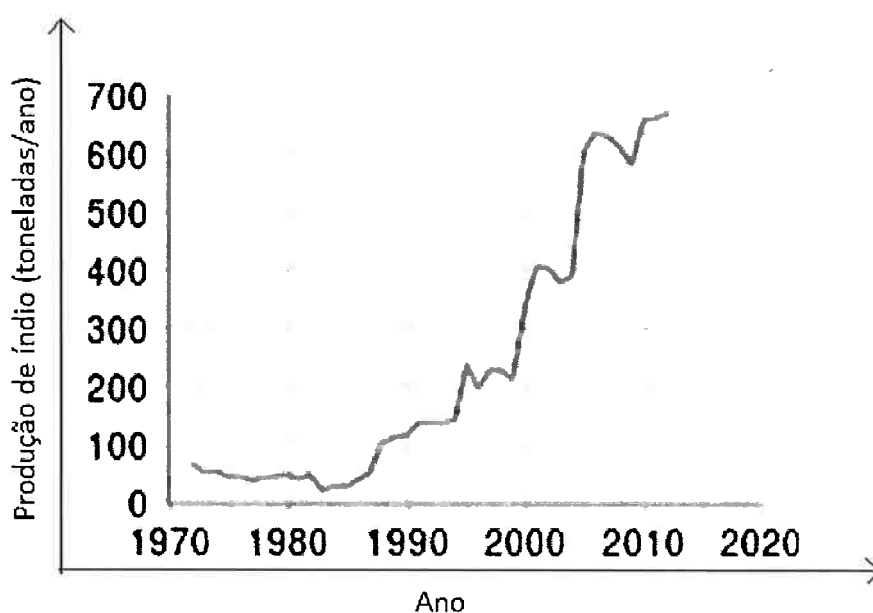


Figura 4 - Produção mundial de índio, em toneladas, nos últimos 40 anos.

Os métodos mais comuns para lidar com os rejeitos de LCD são incineração e deposição em aterros, no entanto os mesmos não levam em consideração os poluentes que são lançados na atmosfera, contaminação da água, ou a difícil biodegradação dos componentes do LCD (Gotze, 2012).

1.3 Reciclagem

Na reciclagem do índio a partir de telas de LCD, contaminantes metálicos e não metálicos estão presentes e podem dificultar a extração do índio. Atualmente, os procedimentos mais conhecidos para extração do índio são baseados em métodos hidrometalúrgicos, principalmente lixiviação seguida de extração por solvente.

1.4 Lixiviação

Lixiviação é a extração da fração solúvel de uma fase sólida insolúvel a partir da utilização de agentes lixiviantes líquidos, que podem incluir água, ácidos, bases, etc. O objetivo da lixiviação no processo de recuperação do índio é dissolver o óxido de índio e estranho (ITO) a partir de solução ácida.

Nas indústrias de processamento de metais, a lixiviação é amplamente usada para remover metais na forma de sais solúveis, e dentre os métodos de tratamento pré-lixiviação, destacam-se a queima, esmagamento e moagem, a fim de garantir maior porcentagem de extração. Além do mais, dentre os agentes lixiviantes, destacam-se os ácidos (Jiaxu Yang).

Diversos estudos mostram a influência do tamanho de partícula na porcentagem de extração obtida, e um deles é o de Dodbiba G. et al.: a fim de aumentar a eficiência dos métodos de lixiviação, estudou-se o impacto da redução do tamanho de partícula segundo dois métodos: Moagem convencional e desintegração elétrica. O segundo método, por ter resultado em menor tamanho de partícula do vidro, consequentemente aumentando a exposição da camada contendo óxido de índio aos agentes lixiviantes, apresentou maior porcentagem de extração (Gjergj Dodbiba).

Quando se estuda a influência do tempo na lixiviação de acordo com as leis físico-químicas, espera-se uma curva típica como a apresentada na Figura 5. A estabilização da curva corresponde ao momento em que a reação de dissolução do metal atingiu o equilíbrio.

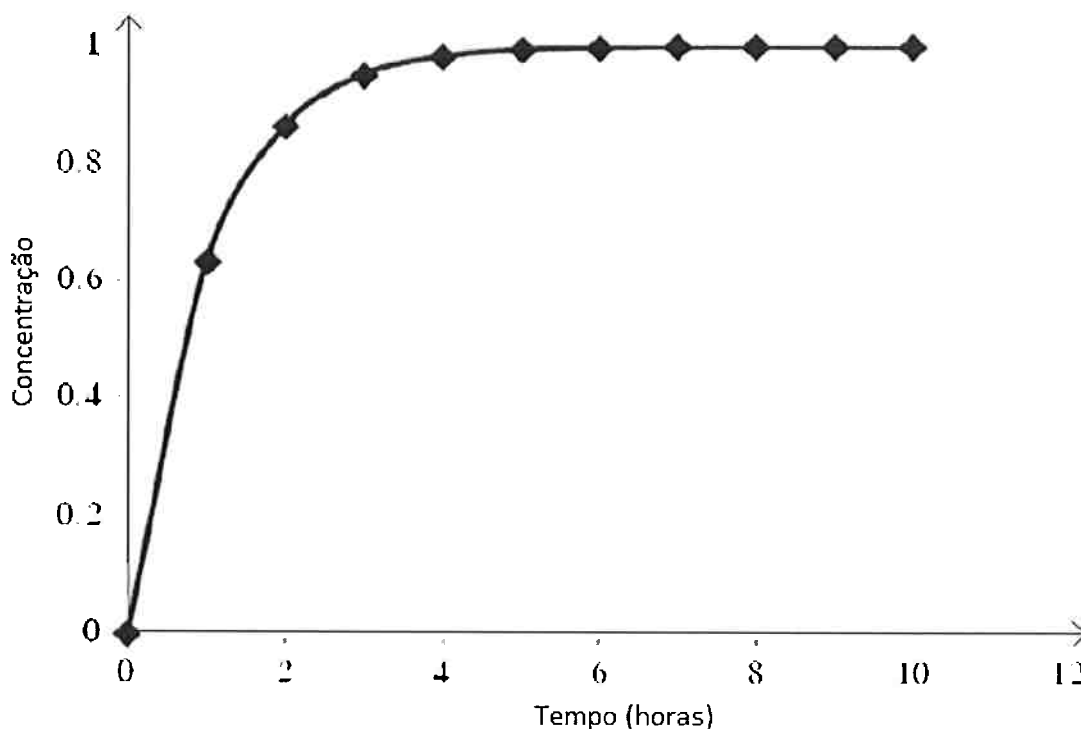


Figura 5 - Curva típica da lixiviação - influência do tempo na concentração do metal em solução.

1.5 Extração por Solvente

A extração por solvente tem se tornado um método cada vez mais comum na purificação do índio, e suas pesquisas foram iniciadas ao redor do ano de 1960.

A extração por solvente visa extrair o índio da solução ácida resultante da lixiviação e separá-lo de outros contaminantes, como o ferro, estanho e zinco – metais de alta representatividade nas telas de LCD. Este é um método amplamente utilizado em refinarias de zinco, onde o índio é geralmente recuperado de soluções de sulfato (Virolainen Sami).

Nos procedimentos de extração por solvente, diversos extratantes podem ser utilizados e, dentre os principais, estão os ácidos carboxílicos, derivados de ácidos fosfóricos, compostos quelantes como hidro oximas e azóis, e extratantes de solvatação tais como o fosfato de tributilo (TBP), óxido de trioctilfosfina (TOPO) e metil-isobutilcetona (MIBK). No entanto, na purificação do índio, o ácido di-2-etilhexilfosfórico (D2EHPA) é, de longe, o extratante mais popular, pois tem grande capacidade de capturar o metal em questão e boa seletividade do íon In^{+3} comparados a outros íons metálicos como Zn^{+2} , Fe^{+2} , Cd^{+2} , entre outros (Virolainen Sami).

A Figura 6 mostra um esquema simplificado de como funciona a extração por solvente:

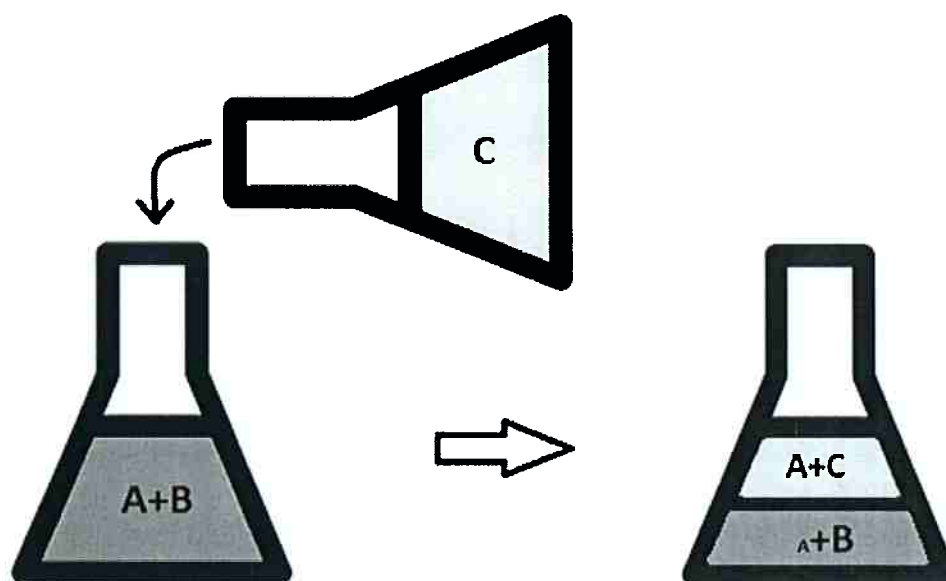


Figura 6 - Esquema simplificado da extração por solvente.

Na extração do índio utilizando D2EHPA, “A” corresponde aos íons In^{+3} , “B” aos demais metais em solução (os quais não se tem intenção de recuperar), e “C” à fase orgânica. Ao final, a fase aquosa (em cor azul) deve conter baixa concentração do metal que se deseja extrair, o qual deve ficar retido na fase orgânica (em amarelo). Tradicionalmente, a fase aquosa deposita-se no fundo do recipiente e, a partir da filtragem, separam-se as duas fases.

2 Objetivo

Este estudo tem como objetivo caracterizar os principais componentes da tela de LCD, para auxiliar na criação de uma rota de reciclagem para esse item tecnológico. Além disso, almeja-se estudar a extração do índio a partir de lixiviação variando diferentes parâmetros (temperatura, tempo e agente lixiviante), e a recuperação do metal a partir da extração por solvente, variando pH e relação aquosa/orgânica.

3 Materiais e Métodos

3.1 Desmantelamento

A fim de separar os componentes interessantes a este estudo e identificar todos os demais componentes que compõem a televisão de LCD, realizou-se o desmantelamento da mesma. Foi utilizada uma televisão de 32 polegadas, e a desmontagem aconteceu na seguinte ordem:

- Remoção dos parafusos externos que fixam a cobertura metálica ao resto do módulo;
- Remoção dos parafusos internos e travas de segurança;
- Separação da cobertura plástica e das quatro folhas difusoras;
- Separação do perspex (placa de acrílico) e dos tubos de luz;
- Separação das lâmpadas, caixa de luz, placas de circuito impresso e cobertura traseira;
- Isolamento da tela de LCD.

Depois do desmantelamento da televisão, cada componente foi pesado.

3.2 Separação dos polímeros do vidro

Antes de iniciar o processo de extração do índio da tela de LCD, foi realizada caracterização dos componentes que compõem a tela a fim de reconhecer outros potenciais materiais apropriados à reciclagem.

Uma amostra da tela, que é revestida por polímeros, foi cortada e pesada. Por causa da dificuldade de separação das camadas de polímeros com estilete, foi utilizada água a 70°C para amolecer os plásticos e facilitar o manuseio.

Após imersão do pedaço da tela de LCD em água destilada a 70°C por 30 minutos, foi separada uma amostra do plástico que reveste o vidro da televisão, e verificou-se manualmente o número de camadas poliméricas que compõem o mesmo.

Além disso, foram medidas as proporções mássicas de cada componente da tela de LCD. Como uma das três camadas poliméricas é solúvel em água, foi realizado um balanço de massa ao final da dissolução, a fim de estimar o seu peso.

3.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier - (FTIR)

Com o intuito de caracterizar os polímeros que revestem os vidros traseiro e dianteiro da tela de LCD, as diferentes camadas foram analisadas por espectroscopia de infravermelho em equipamento Bruker-Tensor 27, com detector de diamante e espectro entre 4000 e 500 cm^{-1} .

3.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi utilizada para confirmar parte dos resultados obtidos na espectroscopia por infravermelho. Foi utilizado o equipamento STA 449 F1 - NETZSCH, com fluxo de gás nitrogênio a 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Uma camada polimérica foi submetida a taxa de aquecimento de 10°C por minuto e a análise só foi finalizada depois que foi atingida a temperatura de 1000°C.

3.5 Calcinação

Uma vez que o processo de caracterização dos polímeros foi concluído, a caracterização do vidro começou a ser preparada. Para estudar a camada de ITO depositada na tela de cristal líquido, primeiramente foi necessário retirar resquícios dos polímeros no vidro, e isso foi realizado a partir da moagem e queima.

Na moagem, foi utilizado um moinho de facas para obtenção de grãos com tamanhos menores do que 3mm. Logo após a moagem, uma amostra de 7,34g foi submetida à queima a uma temperatura de 550°C por 60 minutos.

3.6 Dissolução em água régia

A fim de descobrir a máxima extração de índio de telas de cristal líquido de televisões, foi realizado um experimento em água régia.

Após queima do vidro, garantindo que todo o plástico foi extraído da amostra, o vidro moído foi colocado em solução de água régia com proporção sólido/líquido 1:20, durante 24 horas, a 25°C. Para determinar a concentração de índio na solução resultante, utilizou-se a espectrometria óptica com plasma acoplado (equipamento ICP-OES).

3.7 Lixiviação

Baseada na máxima extração de índio obtida na dissolução de água régia como agente lixiviante, foi realizado um estudo que relaciona diferentes parâmetros à porcentagem de lixiviação. Os três parâmetros estudados foram:

- Agente lixiviante;
- Tempo de lixiviação;
- Temperatura de lixiviação.

Todos os experimentos foram realizados em recipientes de 1L, sob constante agitação magnética e prévia estabilização de temperatura. Os recipientes foram posicionados sob chapas aquecedoras e conectados a condensadores.

Para estudar a influência de cada um dos três parâmetros, enquanto dois deles foram fixados, um era alterado.

A porcentagem de extração foi definida dividindo a quantidade de índio obtida no licor de lixiviação usando ácidos sulfúrico, clorídrico e nítrico, pela quantidade de índio obtida na dissolução usando água régia.

3.7.1 Agente lixiviante

O agente lixiviante foi o primeiro a ser testado. Amostras de 20g foram dissolvidas em 200 mL de ácidos de concentração 0,1M. Três ácidos diferentes foram utilizados: ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO₃).

3.7.2 Temperatura de lixiviação

Todas as soluções foram preparadas utilizando água destilada e, para cada ácido, foram realizados experimentos a 25°C, 40°C e 60°C.

3.7.3 Tempo de lixiviação

Além disso, para estudar a influência do tempo de lixiviação, alíquotas foram retiradas nos seguintes intervalos: 0,5h, 1h, 2h e 4h.

A Tabela 3 resume todos os ensaios de lixiviação, o que totalizou 36 alíquotas analisadas:

Tabela 3 - Esquema simplificado dos ensaios de lixiviação realizados - Estudo do agente lixiviante, temperatura e tempo de lixiviação.

Ácido	Temperatura		
	25°C	40°C	60°C
H ₂ SO ₄	t(h) = 0,5;1;2;4	t(h) = 0,5;1;2;4	t(h) = 0,5;1;2;4
HNO ₃	t(h) = 0,5;1;2;4	t(h) = 0,5;1;2;4	t(h) = 0,5;1;2;4
HCl	t(h) = 0,5;1;2;4	t(h) = 0,5;1;2;4	t(h) = 0,5;1;2;4

Com o intuito de analisar as alíquotas, foram realizadas análises por espectroscopia óptica com plasma acoplado, utilizando o equipamento ICP-OES Agilent serie 700, com uma curva de calibração que detectava concentrações de índio de 0,5 ppm a 10 ppm.

3.8 Extração por solvente

A fim de recuperar o índio das telas de LCD, após ensaios de lixiviação foram realizados experimentos de extração por solvente utilizando, como fase orgânica, solução de D2EHPA (pureza de 97%) em querosene e, como fase aquosa, ácido sulfúrico. Além disso, as soluções utilizadas na fase orgânica foram preparadas utilizando fração volumétrica de 20% de D2EHPA, todos os ensaios tiveram duração de 20 minutos e foram mantidos a temperatura ambiente.

Nos experimentos, utilizou-se béquer com agitação magnética, o pH foi ajustado com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 10,0M até o pH de interesse e, ao final dos 20 minutos, a solução foi depositada em um funil de separação, onde ocorreu a separação das fases orgânica e aquosa.

O estudo variou os seguintes fatores: pH da mistura e relação aquosa/orgânica.

3.8.1 Influência do pH

Para estudar a influência do pH da mistura no processo de extração por solvente, fixou-se a relação A:O em 1:1 (1 mL de fase aquosa e 1 mL de fase orgânica) e o pH variou entre 0,5 e 3,0.

3.8.2 Influência da relação aquosa/orgânica

A fim de analisar a influência da relação aquosa/orgânica, fixou-se o pH em 1,0 e variou-se a relação A:O de 4:1 a 1:4 (4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4).

Após 20 minutos de reação, a mistura foi colocada em funil de separação e, utilizando um papel de filtragem rápida, separou-se a fase aquosa. A quantidade de índio presente na fase aquosa foi analisada a partir de espectroscopia de fluorescência de raios X (EDXRF), sendo que o equipamento utilizado foi o Panalytical Epsilon 3XLE.

A porcentagem de extração de índio foi calculada a partir da Equação 1, onde $C_i(aq)$ e $C_f(aq)$ são as concentrações iniciais e finais de índio na fase aquosa, e $C(org)$ é a concentração de índio na fase orgânica.

Equação 1- Cálculo da porcentagem de extração do índio.

$$\% \text{ extração} = \frac{C_i(aq) - C_f(aq)}{C_i(aq)} = \frac{C(org)}{C_i(aq)}$$

4 Resultados e discussões

4.1 Desmantelamento

Foi realizada separação de todos os componentes da televisão de LCD, a fim de isolar a tela de LCD. Na Figura 7, segue o esquema dos componentes da televisão de LCD após dismantelamento:

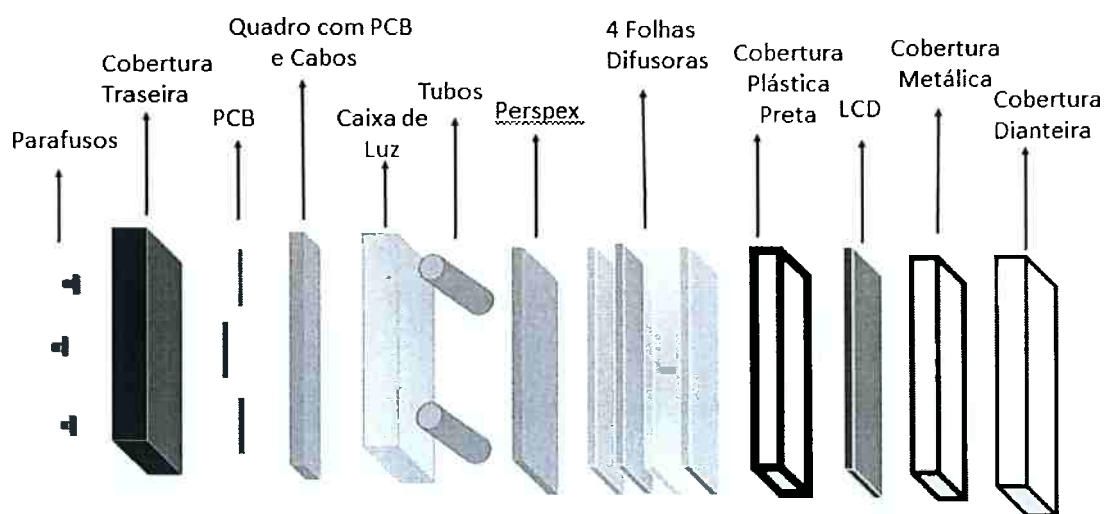


Figura 7 - Esquema dos componentes da Televisão de LCD após dismantelamento.

Na Tabela 4, estão representadas as porcentagens mássicas de cada componente da televisão de LCD. Pode-se notar que a tela de LCD, a qual foi caracterizada neste estudo, representa quase 20% em massa do total da televisão.

Tabela 4- Porcentagem mássica dos componentes da televisão.

Material	Peso	
	(g)	(%)
Cobertura Metálica	315.6	5.4
LCD	1121.0	19.3
Cobertura Plástica Preta	142.6	2.4
4 Folhas Difusoras	1387.6	23.9
Tubos	372.6	6.4
Caixa de Luz	346.2	5.9
Quadro com PCB e Cabos	12.9	0.2
Parafusos	8.6	0.2
Cobertura Traseira	2105.3	36.2
Total	5812.4	100

4.2 Separação dos polímeros do vidro

Após separação de amostra da tela que pesava 8,8g e caracterização inicial da mesma a partir da separação de amostra dos plásticos, observou-se que ambos os vidros traseiros e dianteiros são revestidos por três camadas de polímeros – uma camada transparente, seguida por outra acinzentada e esta, por sua vez, é coberta por outra camada transparente. A configuração da tela de LCD está apresentada na Figura 8:

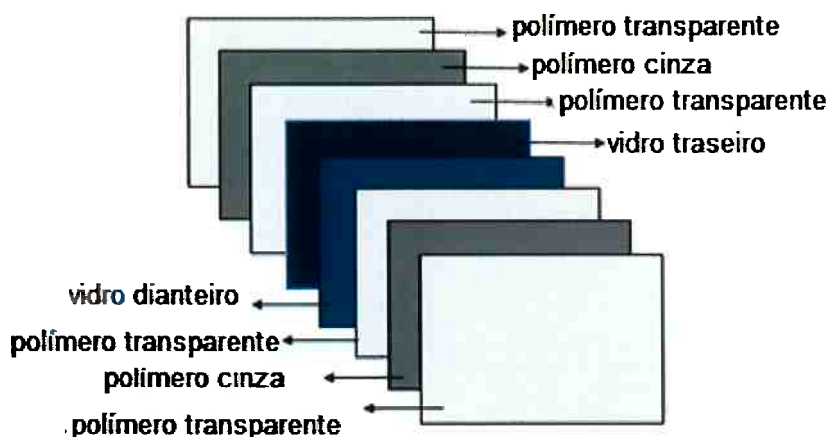


Figura 8- ConFiguração da tela de LCD.

Além disso, as proporções mássicas dos componentes da tela foram medidas, e o resultado principal é que o vidro representa 89% da tela, enquanto os polímeros equivalem a 11% da mesma. Mais detalhes são apresentados na Tabela 5:

Tabela 5 - proporção mássica do vidro e dos polímeros que constituem a tela de LCD.

Componente	Amostra (g)	Massa (%)
Vidro	7.82	89.22
Camada polimérica interna	0.30	3.45
Camada polimérica do meio	0.34	3.87
Camada polimérica externa	0.30	3.46
Total	8.76	100.00

4.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier - (FTIR)

Os polímeros separados da tela de LCD foram analisados por espectroscopia de infravermelho, e os espectrogramas das três camadas estão apresentados nas Figuras 9, 10 e 11:

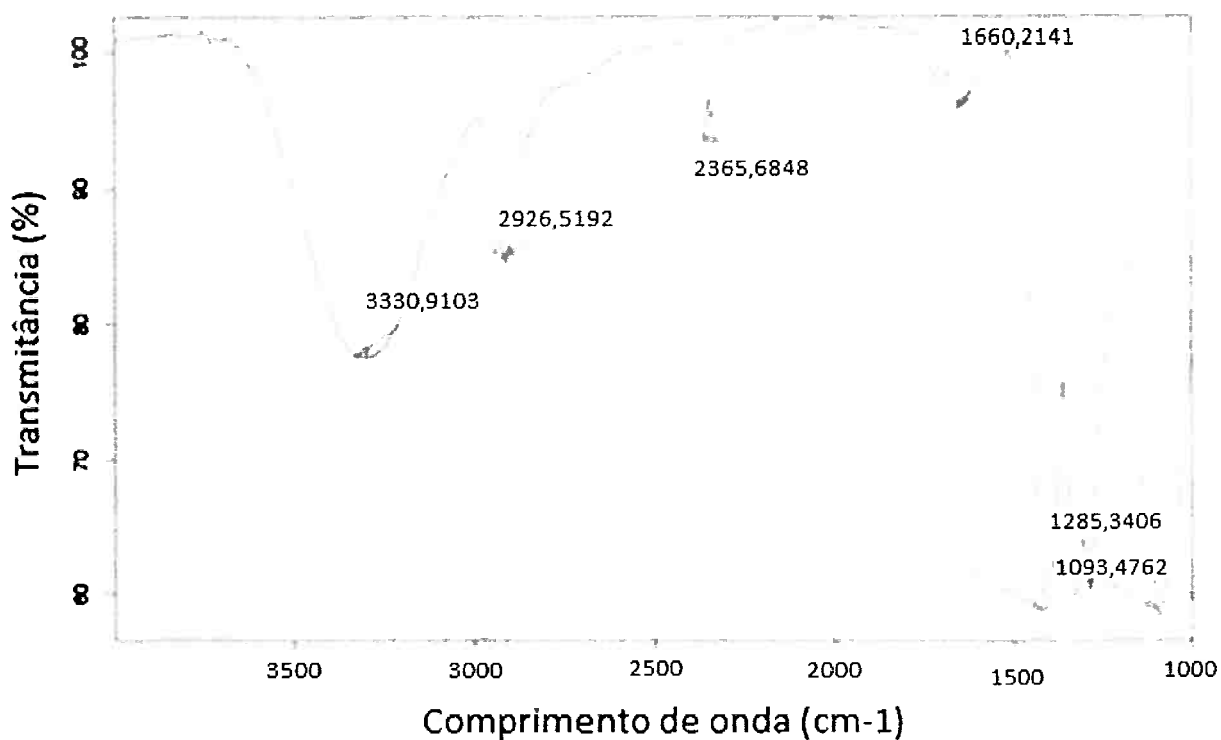


Figura 9 Espectrograma de infravermelho da camada central de polímero acinzentada.

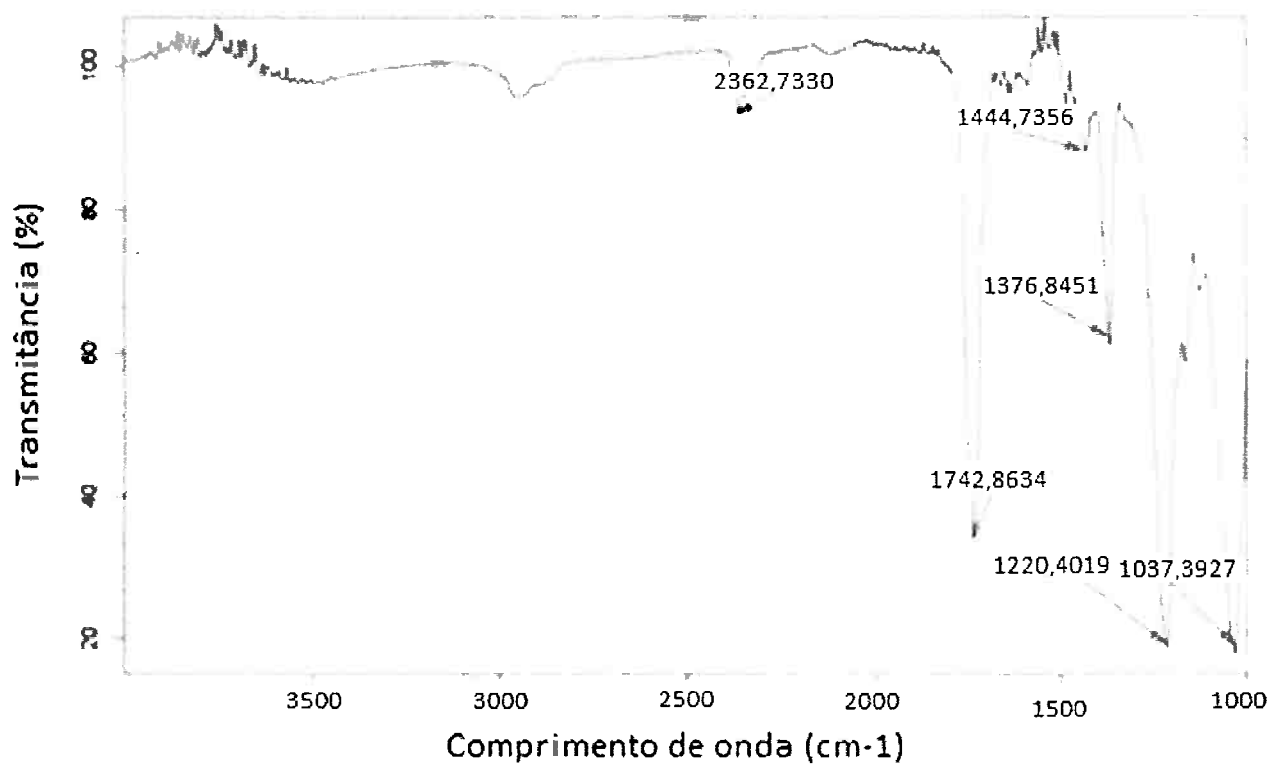


Figura 10-Espectrograma de infravermelho da camada externa de polímero transparente.

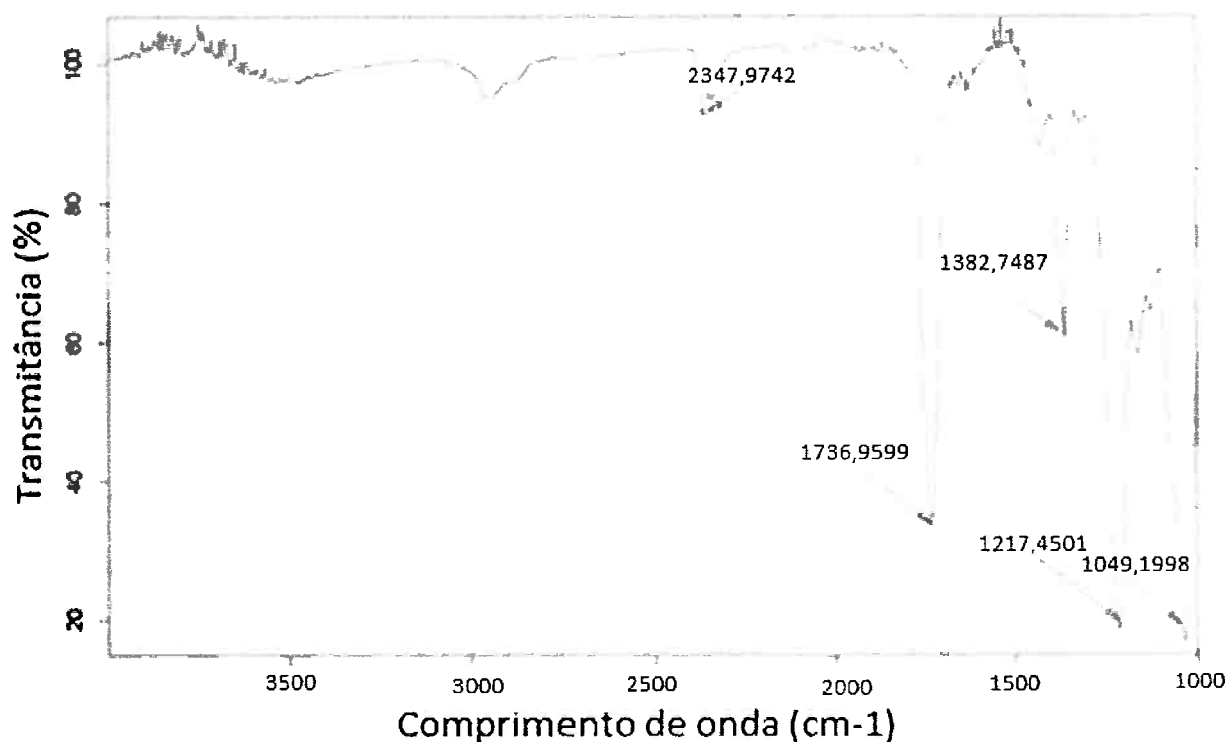


Figura 11-Espectrograma de infravermelho da camada interna de polímero transparente.

É possível notar que as camadas internas e externas apresentaram os mesmos picos característicos (Figuras 11 e 12), o que nos leva a concluir que eles são constituídos pelo mesmo polímero.

Além disso, comparando os espectrogramas das três camadas de polímeros da tela de LCD e comparando-os a espectrogramas de telas de celulares (Tavares, 2006), pode-se notar que o polímero da camada central tem picos similares ao do álcool polivinílico e as camadas externas ao triacetato de celulose. Dessa forma, concluímos que a camada polimérica acinzentada central é um álcool polivinílico e as camadas transparentes internas e externas são triacetatos de celulose.

4.4 Análise termogravimétrica (TGA)

O resultado do ensaio termogravimétrico da amostra de triacetato de celulose está apresentado na Figura 12:

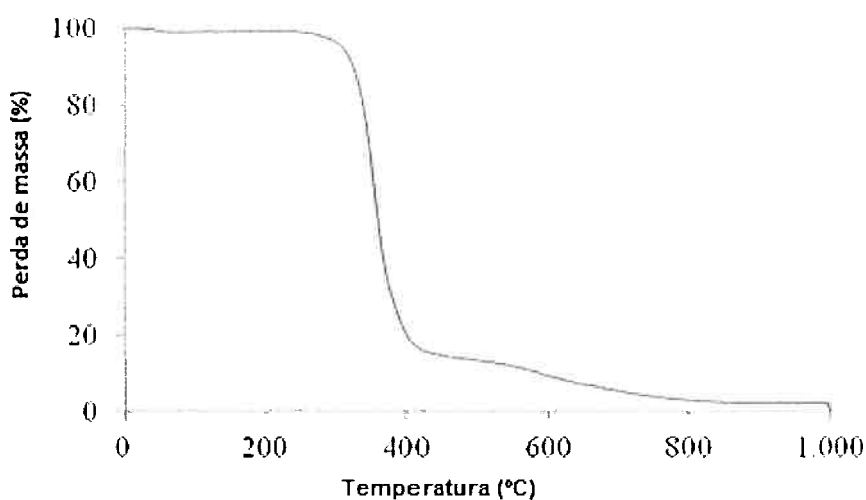


Figura 12-DTA- Gráfico de perda de massa do triacetato de celulose.

A análise do gráfico de perda de massa na Figura 13 permite afirmar que o triacetato de celulose é termicamente degradado em duas etapas de perda de massa. A primeira ocorre a 300°C e representa a principal degradação das cadeias de triacetato de celulose. Já a segunda, que ocorre ao redor de 500°C, representa a carbonização do polímero a cinzas.

4.5 Calcinação

A fim de iniciar a caracterização do vidro, foi necessária a retirada completa dos polímeros da tela de LCD. Após moagem e subsequente queima de uma amostra de 7,34g, obteve-se um produto de 6,55g, o que indica que 10,8% da tela de LCD são compostos por polímeros. Esse resultado está de acordo com a separação manual e medição das proporções mássicas dos polímeros da amostra do vidro, realizada no início deste estudo.

4.6 Dissolução em água régia

Após análise de espectroscopia óptica com plasma acoplado, verificou-se que a dissolução de uma amostra de 20g de vidro em água régia resultou em uma quantidade de índio de 0,0048g, o que corresponde a uma porcentagem mássica de 0,024%.

4.7 Lixiviação

Os resultados do estudo da influência dos diferentes parâmetros na lixiviação— agente lixivante, tempo de lixiviação e temperatura - estão apresentados nas Figuras 13 a 18.

4.7.1 Agente lixivante

Nas Figuras 14, 15 e 16, estão a influência do ácido utilizado com diferentes tempos e temperaturas.

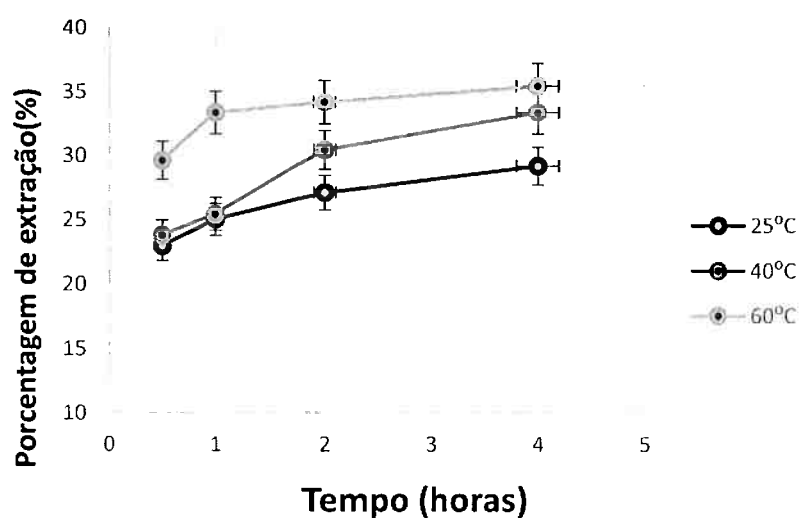


Figura 13-Porcentagem de extração do índio usando H₂SO₄ como agente lixivante.

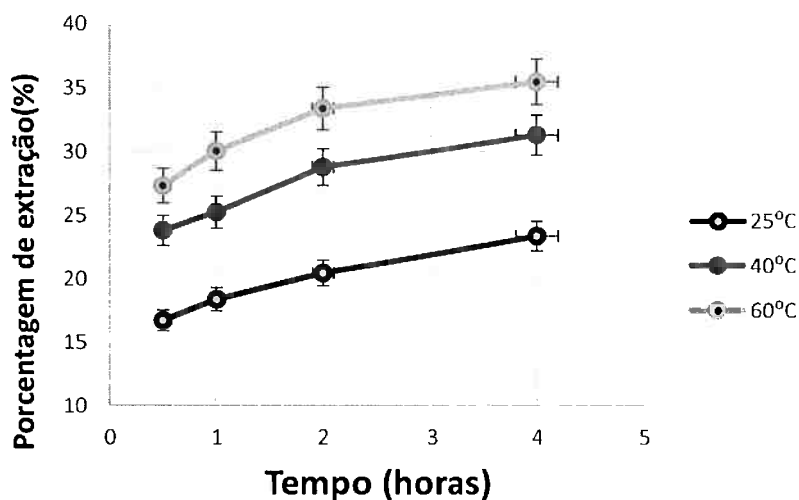


Figura 14- Porcentagem de extração do índio usando HCl como agente lixiviante.

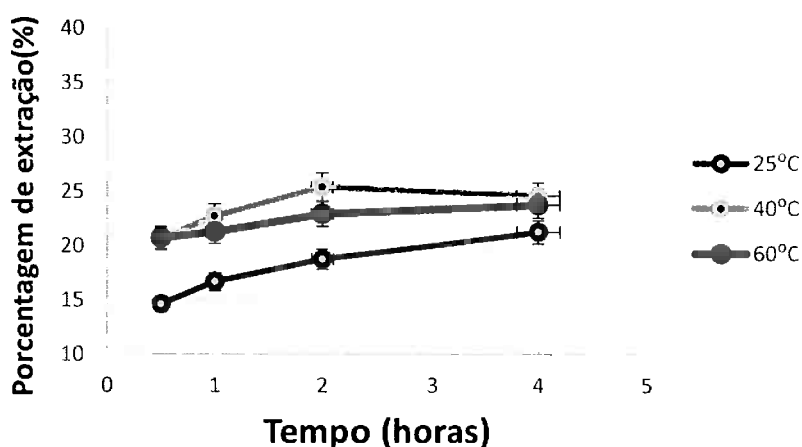


Figura 15-- Porcentagem de extração do índio usando HNO₃ como agente lixiviante.

Os resultados dos experimentos indicaram que a extração do índio a partir da lixiviação em ácido sulfúrico foi mais eficiente do que os ensaios que utilizaram ácido clorídrico, e estes, por sua vez, foram mais eficazes do que os que utilizaram ácido nítrico.

À medida que houve um aumento de temperatura, a diferença nas extrações usando ácido sulfúrico e clorídrico mostrou-se irrelevante: a 60°C, após 4 horas de ensaio, a

concentração de índio em ambos os ácidos é praticamente a mesma (aproximadamente 36% de extração).

Uma vez que o ácido sulfúrico se mostrou mais eficiente e é menos corrosivo que o ácido clorídrico, este é considerado o melhor agente lixiviante no processo de extração do índio, e o mais indicado para uma rota de reciclagem.

4.7.2 Temperatura de lixiviação

Nas Figuras 17,18 e 19, pode-se verificar a influência da temperatura, variando os agentes lixivantes e tendo sido coletadas alíquotas após 0,5h, 1h, 2h e 4h do início do ensaio.

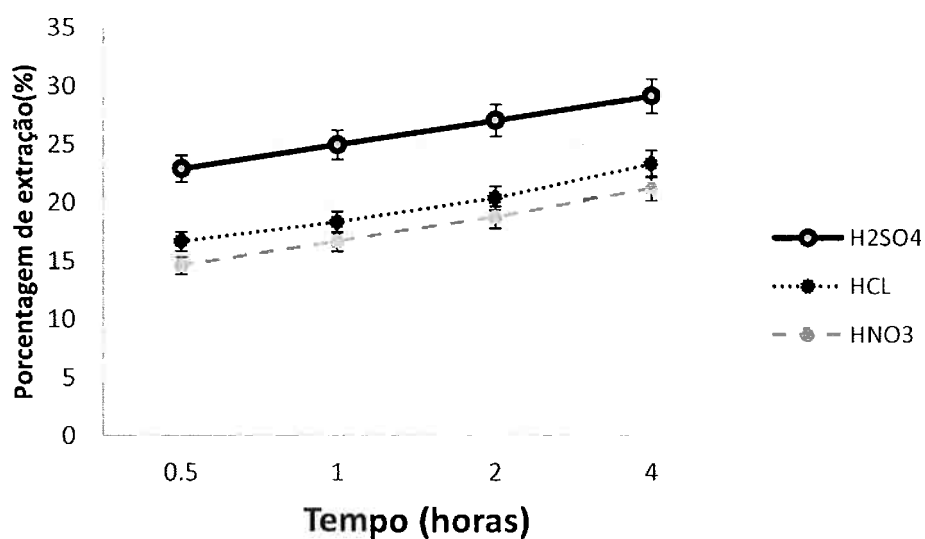


Figura 16- Porcentagem de extração do índio a 25°C usando diferentes ácidos.

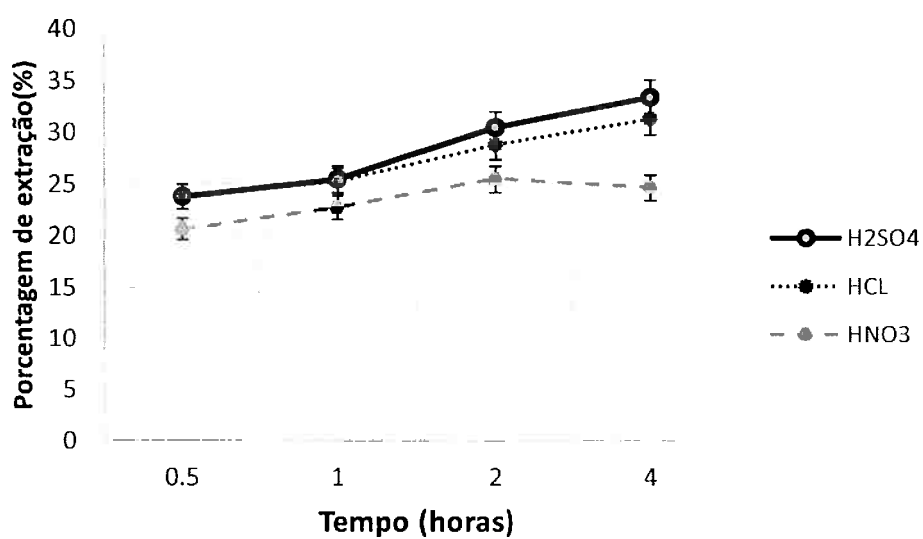


Figura 17- Porcentagem de extração do índio a 40°C usando diferentes ácidos.

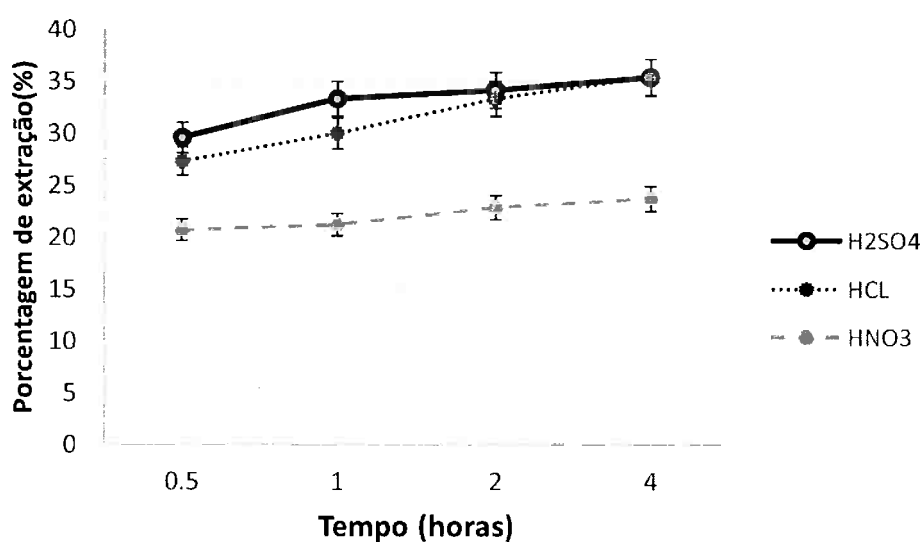


Figura 18- Porcentagem de extração do índio a 60°C usando diferentes ácidos.

A dissolução do índio aumentou linearmente com o aumento da temperatura. No entanto, foram obtidos diferentes comportamentos para diferentes agentes lixiviantes. A influência da temperatura usando diferentes ácidos é mostrada na Tabela 6:

Tabela 6 – Máxima extração de índio (%) em diferentes temperaturas e ácidos

Ácido	Temperatura		
	T=25°C	T=40°C	T=60°C
H ₂ SO ₄	29,10%	33,30%	35,40%
HCl	23,30%	31,20%	35,40%
HNO ₃	21,25%	25,40%	23,70%

Experimentos utilizando ácido clorídrico e ácido sulfúrico apresentaram comportamentos semelhantes: a extração de índio aumentou significativamente de 25°C para 60°C, chegando a um máximo de extração de 35%. Já os experimentos usando ácido nítrico, apresentaram um aumento menos acentuado na extração de índio com o aumento da temperatura.

4.7.3 Tempo de lixiviação

Para todos os agentes lixiviantes e temperaturas, nota-se um aumento aproximadamente linear na porcentagem de extração de índio com o tempo de ensaio. Para ensaios realizados a maiores temperaturas, o tempo de lixiviação passou a fazer menor efeito na extração. Nos experimentos realizados a 25°C com ácido sulfúrico, a concentração de índio aumentou de 22% para 30% no decorrer das 4h de experimento. Usando o mesmo ácido a 60°C, o aumento obtido foi menos expressivo, de 30% para 35%.

Além disso, o tempo de lixiviação ótimo também mudou com a temperatura. Quanto maior a temperatura, menor o tempo necessário para atingir uma extração ótima. A 25°C e 40°C, após 4 horas, a concentração de índio extraído ainda não havia estabilizado, enquanto a 60°C, após 2 horas, a curva mostrou tendência de estabilização.

4.8 Extração por solvente

4.8.1 Influência do pH

O D2EHPA é um extratante ácido, e isso significa que, na extração do índio, ocorre troca iônica entre o H^+ proveniente da fase orgânica com o íon metálico presente na fase aquosa. Dessa forma, o comportamento esperado seria que a porcentagem de extração aumentasse à medida que a quantidade de H^+ na fase aquosa diminuísse (equilíbrio seria deslocado, facilitando a troca iônica entre os íons H^+ e In^{3+}).

Ao analisar a Figura 20, nota-se que a alteração do pH não influenciou a porcentagem de extração, que se manteve constante na faixa dos 60%. Isso indica que a reação de extração atingiu seu equilíbrio na relação aquosa/orgânica 1:1. Yang J., em seu estudo sobre a influência do pH na extração por solvente, obteve o mesmo resultado: na faixa de pH entre 1 e 4, obteve uma porcentagem de extração de índio constante.

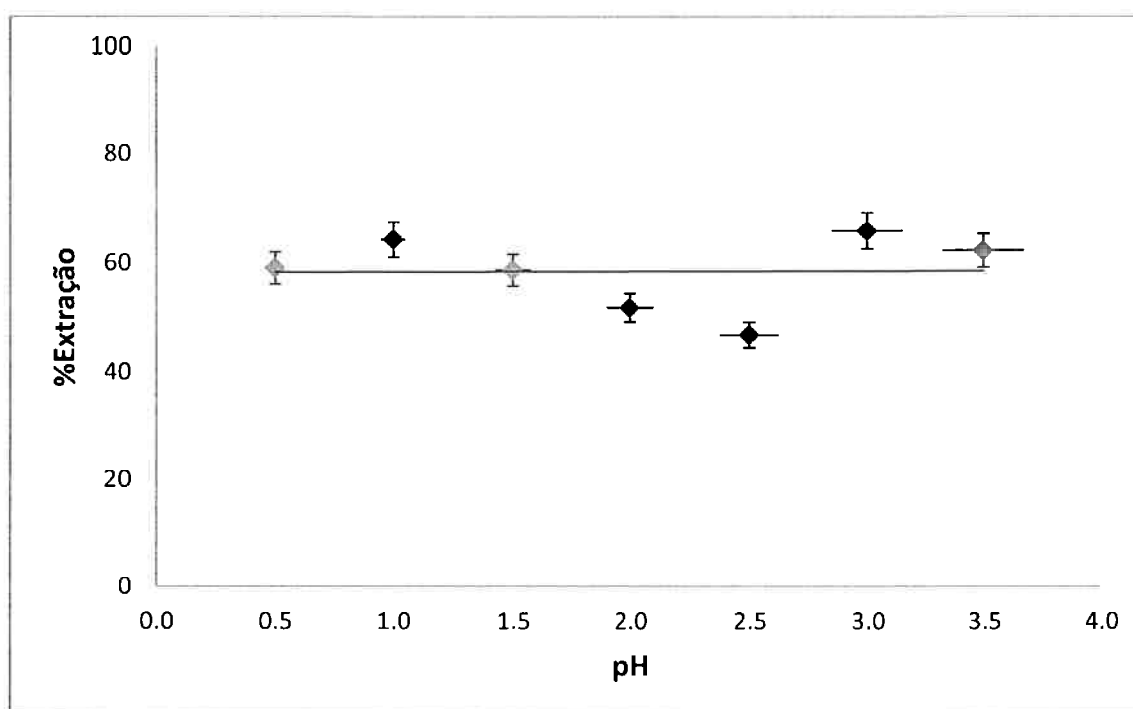


Figura 19 - Influência do pH na extração do índio.

4.8.2 Influência da relação aquosa/orgânica

O resultado dos experimentos que analisaram a influência da relação aquosa/orgânica na extração do índio está apresentado na Figura 20. Pode-se observar que,

ao variar a quantidade de fase orgânica em relação à aquosa, a extração do índio permanece constante, resultando em uma porcentagem de extração de 60%.

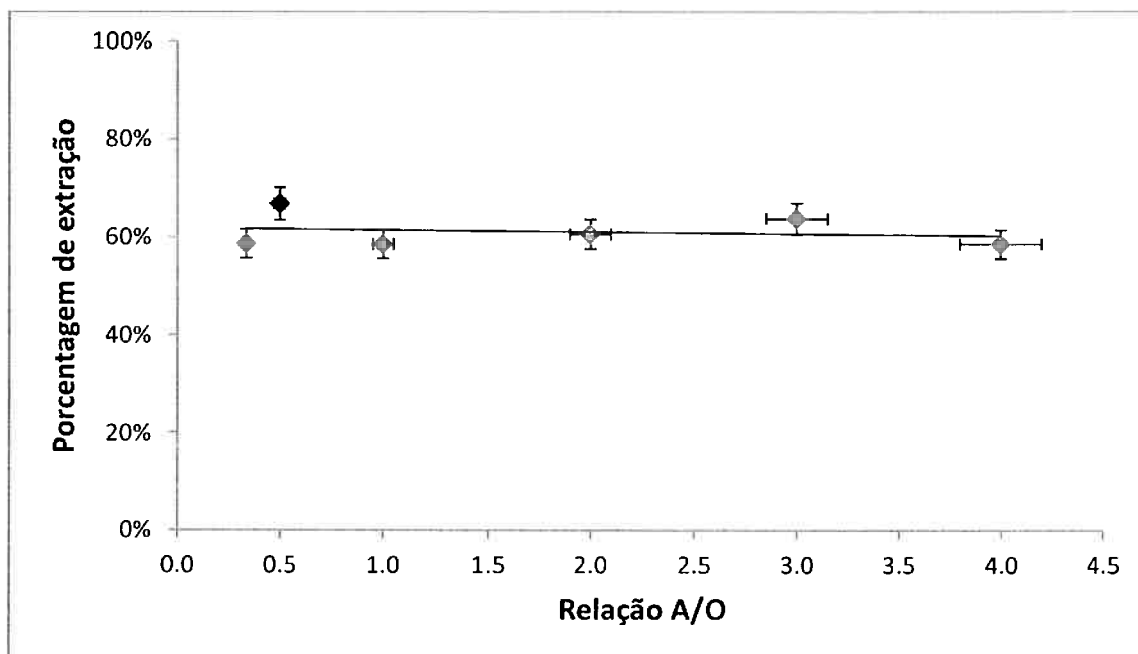


Figura 20 - Influência da relação aquosa/orgânica na extração do índio.

Na Figura 22, pode-se observar o diagrama de McCabe-Thiele para extração do índio da solução obtida na lixiviação em ácido sulfúrico. De acordo com o gráfico, pode-se notar que para chegar em 100% de extração de índio usando relação aquosa/orgânica de 1:1, a partir de solução com concentração 8ppm de índio, são necessários dois estágios teórico de extração.

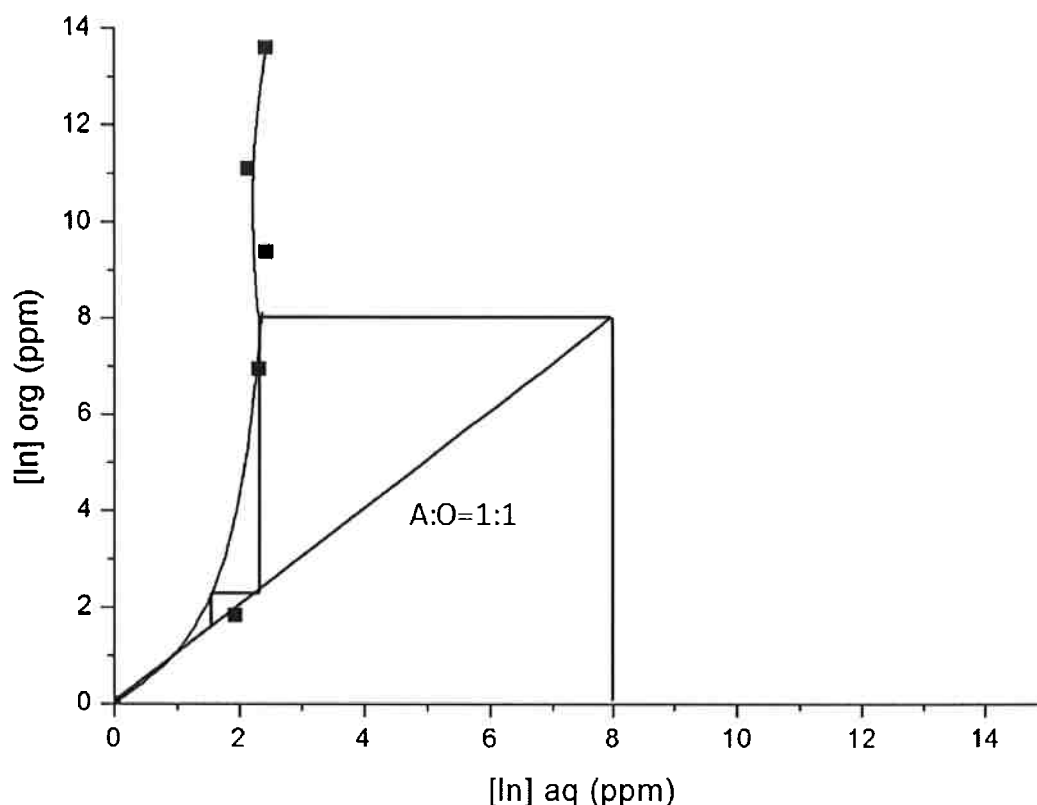


Figura 21 - Diagrama de McCabe-Thiele para determinar número de estágios teóricos de extração do índio.

5 Conclusão

A partir da caracterização dos componentes da tela de LCD, verificou-se que a tela corresponde a 20% (porcentagem mássica) da televisão, e que os polímeros que revestem o vidro representam 11% em massa da tela – sendo os polímeros o triacetato de celulose e o poli álcool vinil. Além disso, a partir da lixiviação em água régia, constatou-se que a porcentagem de índio na tela de LCD é de 0,024%.

Após variação das condições de lixiviação, observou-se que a eficiência dos agentes lixiviantes se deu na seguinte ordem: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$. O ácido sulfúrico, por ser mais eficiente e menos corrosivo, é mais indicado para rotas de reciclagem. A partir da variação da temperatura, verificou-se que ao aumentar a mesma, a taxa de extração também cresce linearmente, mas nos experimentos utilizando ácido nítrico esse aumento é menos acentuado. O aumento do tempo de lixiviação também contribuiu na extração do índio, que

aumentou linearmente com esta mudança. No entanto, em ensaios a maiores temperaturas, o tempo teve menor influência na extração. A máxima porcentagem de extração obtida foi de 36%, o que corresponde a uma quantidade extraída de 0,0085g de In/g de vidro.

Ao verificar as influências do pH e da relação aquosa/orgânica na extração por solvente, verificou-se que o pH não apresenta relevante influência na taxa de extração do índio quando a relação A/O é de 1:1, e a relação A/O também não tem importante influência quando o pH é 1,0, uma vez que a taxa de extração se manteve constante na faixa dos 60%. Além disso, ao estudar o diagrama de McCabe-Thiele, pôde-se notar que, para chegar em 100% de extração de índio usando relação aquosa/orgânica de 1:1 a partir de solução com concentração 8ppm de índio, são necessários dois estágios teóricos de extração.

6 Referências bibliográficas

(EC) European Comission Enterprise and Industry, critical raw material for the European Unio. In: Report of the Ad-hoc Working Group on Defining Critical Raw Material [Relatório]. - 2010.

A. Ryan L. O'Donoghue, H. Lewis Characterising components of liquid crystal displays to facilitate disassembly [Periódico]. - [s.l.] : Journal of Cleaner Production, 2011. - Vol. 19.

Abundance in Earth's Crust [Online] // WebElements.com. - 1 de 4 de 2007.

Bootstrike.com Bootstrike articles [Online]. - 12 de 2016. - <http://bootstrike.com/Articles/LCDvsCRT/>.

Earnshaw Greenwood and Chemistry of the elements [Seção do Livro].

Gjergj Dodbiba Nagai Hiroki Leaching of Indium from obsolete liquid crystal displays: comparing grinding with electrical disintegration in context of LCA [Periódico]. - [s.l.] : Waste Management.

Gotze R., Rotter, V.S. Challenges for the recovery of critical metals from waste electronic equipment - a case study of indium in LCD panels [Periódico]. - Berlin : [s.n.], 2012.

Jiaxu Yang Teodora Retegan, Christian Ekberg Indium recovery from discarded LCD panel glass by solvent extraction [Periódico].

Jiuli Ruan Yuwen Guo, Qi Qiao Recovery of Indium from Scrap TFT-LCDs by Solvent Extraction [Periódico]. - [s.l.] : Procedi Environmental Sciences, 2012. - Vol. 16.

Marino Menozzi UrsNäpflin, Helmut Krueger CRT versus LCD: A pilot study on visual performance and suitability of two display technologies for use in office work [Periódico].

Metals Roto Roto Metals - Non-Ferrous Metals and Custom Alloys [Online]. - <https://rotometals.com/indium-99-99-pure-1-kg-ingot/>.

Robinson B.H. E-waste: an assessment of global production and environmental impacts [Periódico]. - [s.l.] : The Science of the total environment, 2009.

S. Harinath Babu S. Kaleemulla Indium oxide: Atransparent, conducting ferromagnetic semiconductorfor spintronic applications [Periódico].

SETIS European Comission - European Comission - SETIS - MIS [Online]. - 2016. -
<https://setis.ec.europa.eu/mis/material/indium>.

Survey U.S. Geological Historical Statistics for Mineral and Material Commodities in the United States [Seção do Livro]. - April 1, 2014.

Tavares V. Caracterização e Processamento de Telas de Cristal Líquido Visando a Reciclagem [Relatório]. - São Paulo : [s.n.], 2006.

Virolainen Sami Don Ibana Recovery of Indium from indium tin oxide by solvent extraction [Periódico].

Watch Market IHS Markit Technology [Online] // Market Watch. -
<https://technology.ihs.com/394077/first-decline-in-annual-us-lcd-tv-sales-in-2010>.