Hugo Hashimoto

ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE ÍNDIO A PARTIR DE TELAS DE CRISTAL LÍQUIDO (LCD)

São Paulo
2015

Hugo Hashimoto

ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE ÍNDIO A PARTIR DE TELAS DE CRISTAL LÍQUIDO (LCD)

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Engenharia Química.

Orientador: Profª. Drª. Denise Crocce Romano Espinosa

São Paulo

2015

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 17 de Setembro de 2015

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catalogação-na-publicação

Hashimoto, Hugo
Estudo da extração de índio a partir de telas de cristal líquido (LCD) / H. Hashimoto -- versão corr. -- São Paulo, 2015.
106 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.LCD 2.Reciclagem 3.Índio 4.Lixiviação I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Dedico este trabalho
a minha família e
amigos

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Prof.ª Drª. Denise Crocce Romano Espinosa e ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório pelo incentivo, conselhos,ensinamentos, e dias de atenção dispensada.

À Drª. Viviane Tavares de Moraes pela amizade e pelo indispensável apoio e suporte na elaboração deste trabalho.

Aos membros do Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração (LAREX) por toda a ajuda e companheirismo. Em especial a Me. Franco Alves Lavacchini Ramunno e Drª. Flávia Paulucci Cianga Silvas.

As alunas de graduação Priscilla Aki Mori de Hanashiro, Tatiana Pereira Moreno e Laura Hanada Ono pelo desenvolvimento em conjunto deste trabalho e amizade.

A todos os funcionários administrativos e técnicos dos Departamentos de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) e de Engenharia Química(PQI) e da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

À minha família pela compreensão, incentivo e apoio em todos os momentos.

RESUMO

Ao longo dos últimos anos, o crescimento ao acesso a esse tipo de tecnologia pelos consumidores brasileiros tem intensificado o aumento no interesse ambiental e econômico dos LCDs. Os *displays* de cristal líquido são utilizados em televisores, calculadoras, telefones celulares, computadores (portáteis e *tablets*), vídeo games entre outros equipamentos eletrônicos. O avanço tecnológico neste campo tem tornado estes aparelhos obsoletos cada vez mais rápido, aumentando o volume de resíduos de LCDs a ser dispostos em aterros o que contribui para a redução da sua vida útil. Neste contexto, os LCDs provenientes de televisores de LED LCD tem se tornado uma fonte importante de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE). Assim, torna-se essencial o desenvolvimento de métodos e processos para tratamento e reciclagem de LCDs. Deste modo, o objetivo do presente trabalho é a caracterização física e química de telas de cristal líquido provenientes de *displays* de televisores de LED LCDs e o estudo de uma rota hidrometalúrgica para recuperação de índio. Para tanto se utilizou técnicas de tratamento de minérios e análises físicas e químicas (separação granulométrica, perda ao fogo, visualização em lupa binocular, TGA, FRX, FT-IR) para caracterização do material e quantificação do índio antes e, após, a rota hidrometalúrgica que, por sua vez, foi realizada em reatores de bancada utilizando três agentes lixiviantes (ácido nítrico, sulfúrico e clorídrico), três temperaturas (25ºC, 40ºC e 60ºC) e quatro tempos (0,5h; 1h; 2h e 4h). Encontrou-se que a tela de cristal líquido representa cerca de 20% da massa total do *display* de televisores de LCD e que é composta por aproximadamente 11% em massa de polímeros e 90% de vidro + cristal líquido. Verificou-se também que há seis camadas poliméricas nas telas de cristal líquido, onde: um conjunto com 3 polímeros compõe o analisador e o polarizador, sendo que o polímero da primeira e da terceira camada de cada conjunto é triacetato de celulose e corresponde a 64% da massa de polímeros das telas. Já o polímero da segunda camada é polivinilalcool e representa 36% da massa de polímeros. Os melhores resultados obtidos nos processos de lixiviação foram com o ácido sulfúrico, nas condições de 60°C por 4h, relação sólido-líquido 1/5. Nessas condições, foi extraído em torno de 61% do índio contido tela de LCD

Palavras chaves: LCD, índio, lixiviação, reciclagem, REEE.

ABSTRACT

Over the past few years, the access increase to new technologies by the Brazilian costumers have intensified the concern about LCDs waste including environmental and economic issues. The liquid crystal displays are used in televisions, calculators, mobile phones, computers (laptops and tablets), videogames and among other electronics equipment. The advance in this field has become these devices obsolete ever faster, increasing the volume of the LCDs wastes to be disposed in landfills which contribute to the reduction of its lifetime. In this context, the LCDs from the LED-LCD televisions have turned an important wasted electrical and electronic equipment (WEEE) source. By this way, the aim of this work is the physic and chemistry characterization of the liquid crystal displays from LED LCD televisions displays end the study of a hydrometallurgical route to recovery the indium. For both, were used treatment of ores technics and physics and chemistry analysis (particle size separation, loss on ignition, stereoscopic microscopy, TGA, FRX, FT-IR) to material characterization and indium quantification, before and after the hydrometallurgical route. The leaching process was realized in stand reactors using three leaching agents (nitric, sulfuric and hydrochloric acid), three temperatures (25ºC, 40ºC e 60ºC) and four times (0,5h; 1h; 2h e 4h). It was establish that the liquid crystal display represents about 20% of the total mass of the LCD televisions displays and that is composed for approximately, in mass, for 11% in polymers and 90% in glass + liquid crystal. It was found too that have six polymeric layers in liquid crystal screens, where: one set with 3 polymers compound the analyzer and the polarizer, wherein the polymer of the first end the third layers of the each set are cellulose triacetate and matches 64% of the polymers mass of the screen. The second layer polymer is polyvinyl alcohol and represents 36% of the polymers mass. The top results of the leaching process was obtained with the sulfuric acid in 60°C for 4h and 1/5 solid-liquid relation. In this conditions, the indium extraction from LCD screen was about 61%.

Keywords: LCD, indium, leaching, recycling, WEEE.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Painel de iluminação de TV de LCD 7

Figura 2- Painel de iluminação do TV LED-LCD[A].....7

Figura 3 - Uso de telas de cristal líquido por ano 8

Figura 4 – Esquema simplificado dos componentes das LCDs.....9

Figura 5 - Camadas poliméricas das telas de cristal líquido 11

Figura 6 - Alinhamento dos cristais líquidos.....24

Figura 7 – Componentes de televisores de tela LED-LCD. 26

Figura 8 – Lixiviação de telas de cristal líquido usando solução de ácido clorídrico (Adaptado de Kato et al., 2013[47]) 27

Figura 9 – Lixiviação de telas de cristal líquido usando pulso elétrico e moagem convencional (Adaptado de Dodbiba et al., 2012[38]) 28

Figura 10 – Efeito da temperatura no processo de lixiviação em meio clorídrico de ITO (Adaptado de Li et al., 2014[50]). 28

Figura 11 – Extração de índio e estanho em função do tempo de ensaio e da concentração de ácidos clorídrico, sulfúrico e nítrico a partir de pó de ITO 29

Figura 12– Diagrama de McCabe-Thielepaa a extração de índio usando 20% D2EHPA de uma solução 1M de H_2SO_4[51] 30

Figura 13– Efeito da concentração de HCl na re-extração de índio de solução orgânica de D2EHPA (Adaptado de Ruan et al., 2012[43]) ..... **Error! Bookmark not defined.**

Figura 14 – Efeito da temperatura no processo de lixiviação de ITO 31

Figura 15 – Fluxograma do processo hidrometalúrgico clássico de produção de zinco (Adaptado de Jorgenson & George, 2004[54]). 17

Figura 16 – Fluxograma do processo de produção de índio a partir do resíduo neutro da metalurgia primária do zinco primeiramente desenvolvido pela Ananconda Cooper Mining Co. (Adaptado de Koleine et al., 2009[59]) 20

Figura 17– Evolução da produção primária de índio no mundo de 1974 a 2011 (Adaptado de Tolcin, 2014[60]).....21

Figura 18– Principais produtores mundiais de índio.....22

Figura 19 -Esquema da tela de cristal liquido.....39

Figura 20 – Esquema dos ensaios de lixiviação ácida 45

Figura 21 – Fluxograma da rota física.....49

Figura 22 – Fluxograma da rota hidrometalúrgica.....50

Figura 23 – Termograma TGA 53

Figura 24 - Espectrograma de infravermelho da primeira camada de polímero.....54

Figura 25 - Espectrograma de infravermelho da segunda camada de polímero.....55

Figura 26 - Espectrograma de infravermelho da terceira camada de polímero.....56

Figura 27 – Distribuição granulométrica.....57

Figura 28 – Observação em lupa binocular das frações granulométricas do LCD cominuído: a) +1,680mm; b) +1,000 - 1,680mm; c) +0,707 - 1,000mm; d) +0,500 - 0,707mm; e) +0,354 - 0,500mm; e f) -0,345mm.....59

Figura 29 – Diagrama de potencial e pH do (a) índio e (b)estanho a 25°C.....61

Figura 30 - Diagrama de potencial e pH do (a) índio e (b) estanho a 40°C.....62

Figura 31 - Diagrama de potencial e pH do (a) índio e (b) estanho a 60°C.....64

Figura 32 – Diagrama de especiação do índio e estanho em água régia 65

Figura 33 – Diagrama de especiação do índio e estanho em ácido sulfúrico 67

Figura 34 – Diagrama de especiação do índio e estanho em ácido nítrico.....69

Figura 35 – Diagrama de especiação do índio e estanho em ácido clorídrico 70

Figura 36 - Efeito da temperatura e do tempo de lixiviação ácida em HCl sobre a dissolução de índio de telas de LCD cominuídas.....74

Figura 37 - Efeito da temperatura e do tempo de lixiviação ácida em HNO_3 sobre a dissolução de índiode telas de LCD cominuídas.....74

Figura 38 - Efeito da temperatura e do tempo de lixiviação ácida em H_2SO_4 sobre a dissolução de índiode telas de LCD cominuídas.....75

Figura 39– Efeito da temperatura e do tempo de lixiviação ácida em H_2SO_4 a 50ºC, em diferentes concentrações, sobre a dissolução de índiode telas de LCD cominuídas 77

Figura 40– Efeito da temperatura e do tempo de lixiviação ácida em H_2SO_4 a 60ºC, em diferentes concentrações, sobre a dissolução de índiode telas de LCD cominuídas 78

Figura 41– Efeito da temperatura e do tempo de lixiviação ácida em H_2SO_4 a 70ºC, em diferentes concentrações, sobre a dissolução de índiode telas de LCD cominuídas 78

Figura 42– Efeito da temperatura e do tempo de lixiviação ácida em H_2SO_4 a 80ºC, em diferentes concentrações, sobre a dissolução de índiode telas de LCD cominuídas 79

Figura 43– Fração lixiviada de índio em função do tempo reduzido ($t/t_{0,3}$).....81

Figura 44– $f(X_B) = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$ para o índio em função do tempo, em horas, para as quatro temperaturas ensaiadas: 50ºC, 60ºC, 70ºC e 80^{0}C.....82

Figura 45–ln k em função de 1/T para dissolução do índio em H_2SO_4 0,1 mol/L 83

Figura 46 – Fluxograma de recuperação de índio a partir de telas de LCD 84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Índio: Produção de refino mundial estimada, por país, (kilogramas) (Adaptado de Tolcin, 2014[60]) 15

Tabela 2- Metais extraídos ao utilizar diferentes solventes na proporção A:O=1:1 (Adaptado de Virolainen et al., 2011[51]) 34

Tabela 3 – Taxa de recuperação ao variar material de partida e atmosfera 35

Tabela 4– Listagem de potenciais de eletrodo padrão.....18

Tabela 5 – Ensaios de lixiviação ácida variando o agente lixiviante, ...46

Tabela 6 – Ensaios de lixiviação com ácido sulfúrico variando concentração de ácido, temperatura e tempo 47

Tabela 7 – Ensaios de lixiviação com ácido sulfúrico a relação sólido-líquido.....48

Tabela 8 – Porcentagem em massa dos componentes dosdisplaysde LCD.....51

Tabela 9 – Porcentagem em massa dos componentes das telas de cristal líquido ..51

Tabela 10 – Grupos funcionais em relação ao comprimento de onda encontrados no espectrograma de infravermelho do polímero transparente.....54

Tabela 11 – Grupos funcionais em relação ao comprimento de onda encontrados no espectrograma de infravermelho do polímero cinza.....55

Tabela 12– Caracterização dos materiais poliméricos e cerâmicos das frações granulométricas.....58

Tabela 13 – Concentração e pH de ácido clorídrico, sulfúrico e nítrico utilizados na rota hidrometalúrgica.....72

Tabela 14– Porcentagem de extração de índio através de lixiviação ácida, variando agente lixiviante, temperatura e tempo 73

Tabela 15 – Porcentagem de extração de índio através da lixiviação com ácido sulfúrico variando tempo, temperatura e concentração de ácido 76

Tabela 16 – Porcentagem de extração de índio através da lixiviação com ácido sulfúrico variando a relação sólido/líquido.....80

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO 1
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3
1.1 Resíduos sólidos 3
1.1.1 Resíduo de equipamento eletroeletrônico – REEE 4
1.1.2 Legislação de resíduos eletroeletrônicos 5
1.2 Telas de cristal líquido 6
1.2.1 Composição das LCDs 8
1.2.2 Reciclagem de telas de cristal líquido 24
2 OBJETIVOS 37
3 MATERIAIS E MÉTODOS 38
3.1 Identificação, quantificação e segregação dos componentes das telas de LCD 38
3.1.1 Identificação e quantificação dos componentes 39
3.2 Processamento físico 40
3.2.1 Redução de tamanho e cominuição 40
3.3 Caracterização dos materiais presentes na LCD 40
3.3.1 Primeira etapa: Caracterização da fração polimérica do polarizador e analisador das telas de LCD. 41
3.3.2 Segunda etapa - Caracterização das telas de LCD cominuídas 42
3.4 Processamento hidrometalúrgico 44
3.4.1 Lixiviação ácida 45
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 51
4.1 Identificação, quantificação e segregação dos componentes das telas de LCD 51
4.2 Processamento físico e caracterização 52
4.2.1 Ensaios de caracterização 52
4.2.2 Análise granulométrica 57
4.2.3 Perda ao fogo 58
4.2.4 Observação em lupa binocular 59
4.2.5 Digestão em água régia e análise química por fluorescência de raios-X 59
4.3 Processamento hidrometalúrgico 60
4.3.1 Lixiviação ácida 72
5 CONCLUSÕES 85

RERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 87

APRESENTAÇÃO

Cada vez mais se usam telas de cristal líquido em diversos aparelhos eletrônicos, tanto os de uso doméstico como os de uso industrial. Atualmente, cada aparelho, desde celulares, impressoras, televisores, telas de automóveis, até geladeiras, tem telas para controle que utilizam uma tela de cristal líquido.

No caso de computadores, praticamente todos os monitores de tubos de raios catódicos foram substituídos para telas de cristal líquido e o mesmo vale para os televisores.

Uma tela de cristal líquido é composta essencialmente de uma séria de camadas de polímeros e há uma camada de vidro que contém micro cavidades onde se coloca uma camada superficial de óxido de índio e estanho (ITO) que conduz o sinal para o cristal líquido. O ITO, um semicondutor transparente, é composto por uma mistura contendo 90% In_2O_3 e 10% Sn.

Assim, o consumo de telas de cristal líquido tem crescido bastante nos últimos anos e, com isso, a demanda por índio tambem.

O índio é usado em revestimentos (70%), componentes elétricos e semicondutores (12%), e ligas de baixo ponto de fusão como, por exemplo, 24In–76Ga (12%). Os revestimentos são basicamente misturas de óxidos contendo estanho onde incluem-se óxidos condutores transparentes (ITO), filmes finos para células solares, filtros de luz em lâmpadas de vapor de sódio, espelhos com resistência a corrosão e LEDs.

Em função da crescente demanda de LCDs, a produção primária de índio cresceu entre 1990 e 2010 em quase 7 vezes, passando para cerca de 700 t/a, enquanto que a produção secundária passou de quase nula para cerca de 1000 t/a. Assim, nos últimos 15 anos a reciclagem de índio passou a ser a mais importante fonte de metal no mundo, principalmente na China, Japão e Coréia que são os principais produtores de revestimentos de ITO do mundo.

Apesar do desenvolvimento dos processos de reciclagem de índio, pouca informação está disponível na literatura e as taxas de recuperação de metais ainda são bastante pequenas, como será visto na Revisão desta dissertação.

O grupo do LAREX estuda os processos de reciclagem de resíduos de equipamentos eletrônicos desde a década de 1990, quando se estudaram rotas de reciclagem de baterias de NiCd, NiMH e pilhas do sistema zinco-manganês.

Posteriormente, nos anos 2000 e na presente década, tem sido estudados processos de reciclagem de placas de circuito impresso e de telas de cristal líquido.

Assim, a proposta deste estudo é determinar a quantidade de índio presente em telas de cristal líquido e estudar as rotas de lixiviação ácida de telas de LCD visando a extração do índio para a fase líquida para posterior extração.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Resíduos sólidos

Atualmente, os problemas ambientais oriundos das atividades antropogênicas tem se tornado foco de diversos estudos sobre reciclagem, técnicas de tratamento, reaproveitamento, destinação e disposição final de resíduos sólidos.

Os estudos sobre resíduos podem estar associados a sua origem de acordo com a atividade, como resíduos industrial, domiciliar, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição, sendo considerado como resíduos sólidos os materiais nos estados sólidos e semi-sólidos, bem como determinados líquidos cujas características o tornem inviável para lançamento na rede pública de esgoto ou recursos hídricos ou ainda que exijam soluções técnicas e econômicas inviáveis em face à melhor tecnologia disponível[1,2].

Para que se possam avaliar os métodos de destinação e disposição de resíduos é importante considerar os critérios de classificação de resíduos sólidos, conforme descritos em norma1, onde se tem a classificação como resíduo perigoso, classe I e não perigoso, classe II, que possui dois subgrupos: não inertes, classe II-A e inertes II-B.

Um resíduo pode ser classificado como perigoso se apresentar as características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade; para classificação como resíduo não perigoso e não inerte (classe II-A) esta associada às características de biodegradabilidade; combustibilidade e solubilidade em água; nos resíduos classe II-B, inerte, são os resíduos que ao serem submetidos aos ensaios de solubilização não alterem os padrões de potabilidade da água, a não ser os indicadores de cor, turbidez, dureza e sabor1[, 3, 4].

Um exemplo de cada tipo resíduo, pode-se destacar como classe II-A, não inerte, os resíduos provenientes de restaurantes ou de redes de saneamento básicos; para os resíduos inertes, classe II-B, tem-se alguns resíduos de construção civil, como areia, madeira e plásticos, e como resíduos perigosos, classe I, tem-se os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE).

1.1.1 Resíduo de equipamento eletroeletrônico – REEE

Os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos podem ser definidos como componentes, periféricos, partes de equipamentos, peças de reposição e equipamentos obsoletos, que não apresentam mais utilidade, na forma de equipamento eletroeletrônico[5,6].

Os equipamentos de resíduos eletroeletrônicos podem ser classificados de acordo com a sua linha[7]:

- Linha branca – lavadoras, geladeiras, fogões, microondas e ar condicionado;
- Linha marrom – televisores de CRT e LCD e aparelhos de DVD;
- Linha verde – computadores, celulares, impressoras, e tablets;
- Linha azul –cafeteiras, liquidificadores e secadores.

Quando estes equipamentos se tornam obsoletos ou se quebram, tem-se a geração dos resíduos eletroeletrônicos, que em geral possuem uma diversidade de materiais poliméricos, cerâmicos e metálicos.

Estes materiais são geralmente dispostos em aterros sanitários, pois não existem programas de reciclagem que efetivam o resgate destes resíduos visando à recuperação dos materiais. Os primeiros resíduos eletroeletrônicos vinculados aos programas de reciclagem foram as pilhas e baterias, com a Resolução Conama 257 de 1999[8], atualmente revogada pela 401 de 2008[9], que incentivam a redução de metais tóxicos presentes na composição de pilhas e baterias, assim como o gerenciamento destes resíduos.

A produção global de resíduos eletroeletrônicos estimada está próxima de 25 milhões de toneladas por ano, sendo que este valor pode mudar de acordo com a durabilidade dos equipamentos, com a velocidade de sua obsolescência e a acessibilidade econômica[10].

A preocupação ambiental relacionada a disposição final destes resíduos em aterro sanitário está vinculada ao esgotamento de áreas para aterros e formação de poluentes secundários a partir dos materiais presentes nestes resíduos, como por exemplo, a lixiviação dos metais em aterros, pelo contato com ácido acético, proveniente da degradação da matéria orgânica. Estes metais migram da fase sólida para a fase líquida, juntamente com o chorume dos aterros, desta forma se torna mais fácil a contaminação de solos e águas subterrâneas5.

No caso destes resíduos serem tratados por processo de incineração pode gerar organohalogenados devido à presença de retardantes de chamas com bromo e resinas poliméricas6.

Desta forma, a caracterização dos resíduos para identificação da melhor técnica de tratamento, destinação e disposição final de REEE é imprescindível, principalmente se o tratamento envolve a recuperação de materiais.

1.1.2 Legislação de resíduos eletroeletrônicos

As questões sobre resíduos sólidos se iniciaram em 1998, com a Lei Federal 9.605 de 12 de fevereiro, que dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de conduta lesiva ao meio ambiente[11].

Em 2010, foi aprovada a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) que promove incentivo a produção mais limpa, análise de ciclo de vida de produto, logística reversa, tratamento, destinação e disposição final de resíduos sólidos, incluindo os resíduos eletroeletrônicos2.

Como a PNRS é recente, todos os dados sobre resíduos eletroeletrônicos são embasados em diretivas européias, como a Diretiva Européia 2002/95/CE para a redução e substituição de substâncias perigosas contidas nos equipamentos eletroeletrônicos, dentre elas tem-se o mercúrio, o cádmio, o chumbo, o cromo hexavalente, os policlorobifenilos (PCB) e substâncias que podem destruir a camada de ozônio[12]; e a Diretiva Européia 2012/19/EU de 4 de julho de 2012, que trata sobre resíduos de equipamentos eletroeletrônicos, que reformula a Diretiva 2008/98/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, onde preconiza o consumo sustentável e a reutilização, reciclagem e outras formas valorização dos REEEs, de modo a reduzir a quantidade de resíduos, utilizar de forma eficaz os recursos e recuperar as matérias-primas secundárias valiosas[13].

A primeira Resolução Conama que abordava os problemas ambientais relacionados a REEE, foi a Resolução n° 257 de 1998 sobre a coleta, reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final de pilhas e baterias, alterada pela Resolução n° 263/99[14] e revogada pela Resolução n° 401/2008.

Os restantes dos REEE não possuíam nenhum tipo de norma, legislação ou resolução que norteasse suas etapas de gerenciamento e disposição de resíduos até

a PNRS em 2010, que destaca e incentiva o gerenciamento e tratamento de resíduos eletroeletrônicos.

1.2 Telas de cristal líquido

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

O LCD substituiu a tecnologia CRT (sigla em inglês – cathod ray tube, em português - tubo de raio catódico) e as vantagens da LCD *x* CRT deve-se, basicamente, ao menor consumo de matéria prima em sua fabricação e a redução no consumo de energia[15].

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

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

No mercado, existem, não apenas os televisores de LCD, como também os de LED-LCD. No que se refere ao processo de formação das imagens e até mesmo na estrutura dos monitores, as diferenças não são relevantes. A principal diferença ocorre no painel de iluminação, sendo o do primeiro constituído por um feixe de lâmpadas e (Figura 1) o do segundo constituído por lâmpadas de LED nas bordas (Figura 2). Esta diferença resulta em cores mais intensas e precisas nas telas de LED-LCD.

Figura 1- Painel de iluminação de TV de LCD[A]

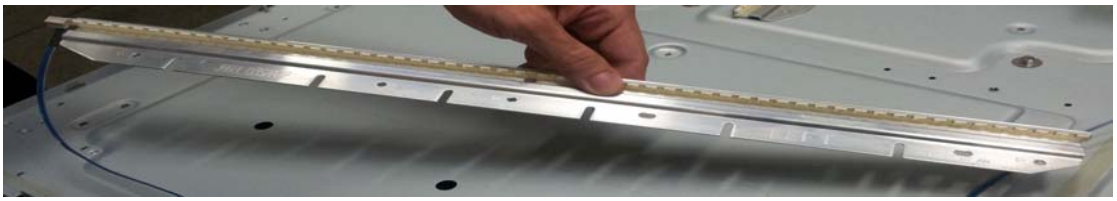


Figura 2- Painel de iluminação do TV LED-LCD[A]

A grande desvantagem dos televisores de telas de cristal líquido frente aos de tubo de raios catódicos (CRT) é o fato de os primeiros ainda não terem uma rota de reciclagem consolidada, por ser mais recente no mercado que os segundos[16]. Isso faz com que o aumento do consumo dos monitores de LCD somado ao aumento da velocidade com que eles tornam-se obsoletos sejam potencial problema ambiental e econômico. Isso, porque além do problema do acúmulo, também ocorre esgotamento de materiais que compõe as telas, como por exemplo o índio. Desta forma, se torna importante a reciclagem das telas de cristal líquido.

Com o aprimoramento desta tecnologia, as características das telas de cristal líquido mostraram-se vantajosas diante da televisão de tubo catódico (CRT). A Figura 3 ilustra o aumento na demanda de telas de cristal líquido tanto para aplicação em televisores, como também em monitores.

[A] Imagem adquirida pelo próprio autor

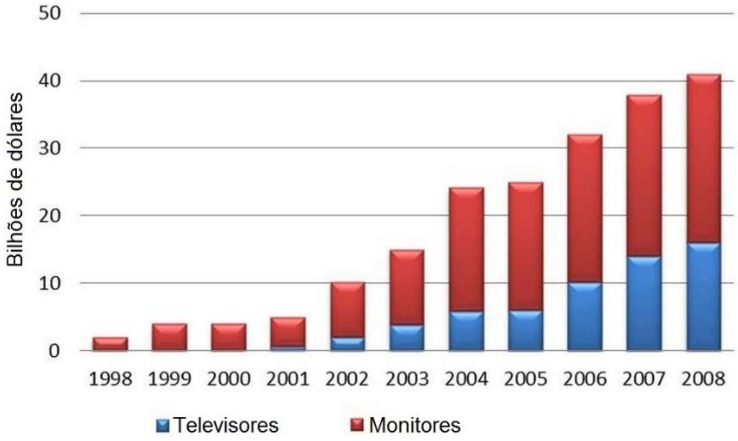


Figura 3 - Uso de telas de cristal líquido por ano[17]

As reduções de peso, volume e consumo de energia são as principais vantagens das LCDs[18], que impulsiona o consumo desta tecnologia.

Com o consumo de LCDs aumentando, os investimentos em melhoria de tecnologia também seguem a demanda deste material, desta forma em um prazo curto de tempo é possível encontrar composições diferentes para o mesmo equipamento. Estas alterações nas composições são comuns tendo em vista a melhoria contínua da tecnologia de LCD.

Sendo assim, qualquer rota de reciclagem de LCDs deve se iniciar pela caracterização a fim de identificar os componentes das LCDs.

1.2.1 Composição das LCDs

As telas de cristal líquido são constituídas, principalmente, por frações poliméricas e cerâmicas.

As frações poliméricas e cerâmicas são encontradas em algumas partes dos displays: componentes da moldura metálica, polarizador, analisador, vidro laminado, cristal líquido e backlight. A composição de cada um destes itens será detalhada na Figura 4.

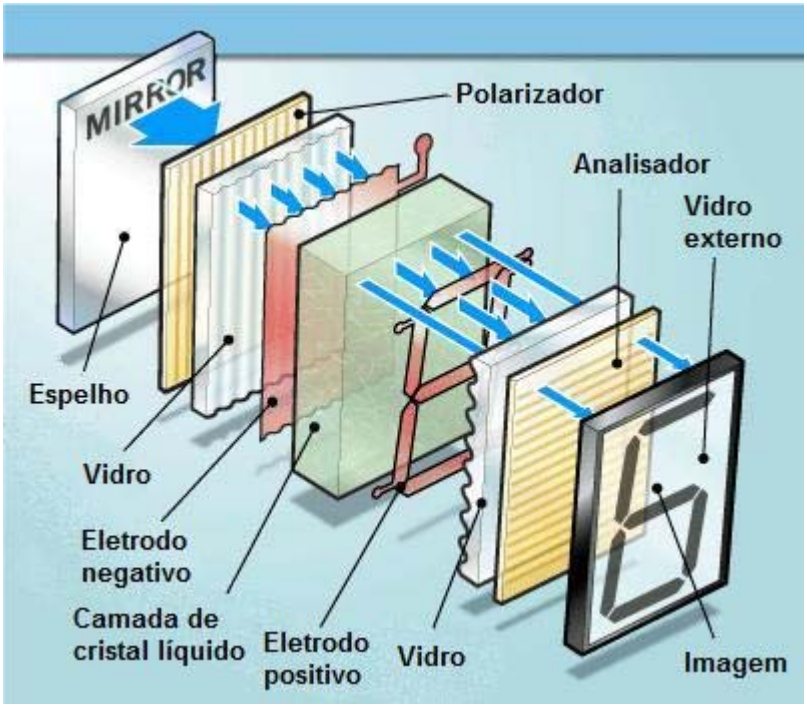


Figura 4 – Esquema simplificado dos componentes das LCDs
(Adaptado de Tyson, 2015[19])

Como pode ser visualizado na Figura 4, as telas de LCDs possuem alguns componentes, dentre eles o polarizador e analisador que correspondem a fração polimérica das telas; duas camadas de vidro laminado, onde nas suas faces internas tem-se eletrodos que conduzem a energia elétrica para a parte interna das telas (ITO) que por sua vez ativa as moléculas de cristal líquido.

1.2.1.1 Moldura metálica

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

1.2.1.2 Polarizador e analisador

A fração polimérica da tela de cristal líquido é composta por seis camadas poliméricas, separadas em três de cada lado do vidro. A parcela em que a luz incide primeiro recebe o nome de polarizador enquanto aquela em que a luz incide posteriormente recebe o nome de analisador.

Embora recebam nomes e desempenhem funções distintas, os dois lados do vidro seguem a mesma sequência de camadas poliméricas.

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

A escolha do polímero utilizado para esta aplicação foi sendo alterada ao longo do tempo, passando pelo nitrato de celulose (inflamável e instável quimicamente), diacetato de celulose (instável e perde flexibilidade ao longo do tempo), acetil-butirato de celulose (baixa transparência do filme polimérico) até que em 1948 a fórmula do triacetato de celulose foi desenvolvida trazendo propriedades óticas (transparência) e mecânicas (resistência e flexibilidade) desejadas[20, 21, 22, 23].

Devido a sensibilidade que o cristal líquido possui existe a necessidade de um filtro de luz que previna sua degradação e para isso um filme de poli (álcool) vinil, dopado com iodo, é utilizado impedindo a passagem de raios ultravioletas[24, 25].

As camadas dos polarizadores e analisadores são compostas de três camadas de polímeros, onde as camadas externas são transparentes (triacetato de celulose) e a camada entre essas duas é cinza (poli (álcool) vinil) (Figura 5)[26].

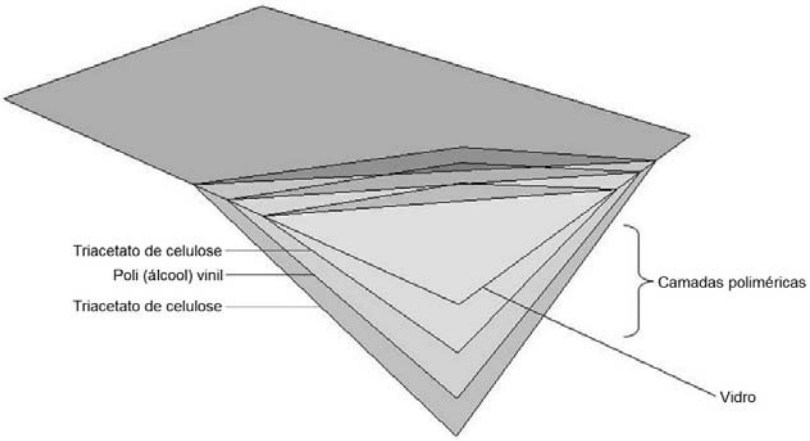


Figura 5 - Camadas poliméricas das telas de cristal líquido
(Adaptado de Shigesato *et al.,* 1992[Figura] 25)

De acordo com análises realizadas em alguns estudos de caracterização de telas de cristal líquido, os polímeros transparentes e cinzas são: triacetato de celulose e poli (álcool) vinil, contudo estes polímeros podem ser substituídos dependendo do modelo, ano de fabricação e tipo de equipamento[27, 28, 29, 30].

1.2.1.2.1 Triacetato de celulose (TAC)

O triacetato de celulose é um dos polímeros que compõem os polarizadores e analisadores das telas de LCDs.

O triacetato de celulose (TAC) resulta da reação da celulose com o acetato do ácido acético e do acetato anidrido. Nesta reação, pelo menos 92% dos grupos hidroxilas são acetilados, fazendo com que este polímero apresente mais celuloses acetiladas do que o acetato de celulose[31].

O TAC é um polímero semicristalino, por isso, apresenta temperatura de transição vítrea (Tg), temperatura em que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquirem mobilidade, possibilitando sua conformação[32]. Esta temperatura pode variar de 49°C a 478°C, dependendo do grau de cristalinidade[33] do polímero. Em análises termogravimétricas, é possível observar que a degradação do triacetato ocorre em dois estágios: aproximadamente, a 292°C e a 476°C. O primeiro estágio representa a degradação das cadeias de triacetato de celulose, enquanto o segundo representa a carbonização[34].

Dentre diversas propriedades do triacetato de celulose, destacam-se a termoplasticidade, transparência, a flexibilidade na forma e no processamento, e a resistência térmica, ao impacto e aos ambientes quimicamente agressivos. Devido a

estas características, é, amplamente, utilizado na fabricação de filmes para as mais variadas aplicações. Dentre elas, como bases para filmes fotográficos e como polarizadores de óculos e telas de cristal líquido[35].

1.2.1.2.2 Poli (álcool) vinil (PVA, PVAL ou PVOH)

O poli (álcool) vinil é produzido a partir do poliacetato de vinila. Assim como o TAC, o PVA também é um polímero termoplástico e semicristalino. Sua temperatura de transição vítrea é de, aproximadamente, 80°C[36].

Na estrutura do PVA, destacam-se a cristalinidade como a do polietileno e a presença de grupos hidroxilas. Esta característica é a responsável pelo caráter hidrofílico e polar do polímero. Por esta razão, o poli (álcool) vinil é solúvel em água ao mesmo tempo que resiste à hidrocarbonetos[37].

Sua flexibilidade, permeabilidade a gases e propriedades adesivas são responsáveis por sua aplicação nas telas de cristal líquido como parte do polarizador e do analisador[27].

1.2.1.3 Vidro laminado

A fração cerâmica é composta de vidro e ITO (óxido de índio e estanho).

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

As duas lâminas de vidro são colocadas em paralelo, onde nas faces interiores de cada lamina de vidro é encontrado o ITO e o cristal líquido.

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

1.2.1.3.1 Óxido de índio e estanho

O óxido de índio e estanho é amplamente conhecido por ITO, sendo considerado uma solução sólida de óxido de índio dopado com estanho, isto é, o óxido de índio deve apresentar lacunas provocadas pela ausência de íons de oxigênio a fim de adicionar átomos de estanho como impureza dopadora intersticial. Desta forma, o ITO é representado como filme de In_2O_3:Sn.

A composição do ITO é de 10% a 20% de óxido de estanho e de 80% a 90% de óxido de índio[38], sendo que a dopagem de estanho não deve ultrapassar 10%, preferencialmente, pois o estanho diminui a mobilidade dos elétrons livres, diminui a presença de oxigênio, e portanto diminui a transmitância óptica do filme.

O ITO possui propriedades ópticas e elétricas com vasta aplicação na indústria eletroeletrônica, utilizado principalmente em telas de cristal líquido e células solares[44].

O óxido de índio sem a dopagem de estanho é um isolante elétrico, com a presença de Sn algumas propriedades são alteradas e portanto a sua aplicação como condutor elétrico se torna viável tecnicamente.

As propriedades do ITO são: mais de 85% de transmitância no visível (400 a 700nm), refletância no infravermelho e condutor elétrico.

Nas telas de cristal líquido, o ITO funciona como um condutor, por onde passa a descarga elétrica que alinha os cristais líquidos, permitindo a formação da imagem, sem alterar as propriedades ópticas da imagem formada[39].

A deposição deste filme nas LCDs ocorre por um processo chamado de "sputtering" ou pulverização catódica[40], este processo é a deposição de filmes de ITO através de plasma, que garante a uniformidade da deposição.

Esta técnica de deposição dificulta o ataque químico ao ITO, devido a sua área superficial, desta forma as rotas de reciclagem de ITO a partir de telas de LCD e painéis solares deve contemplar o aumento da área superficial e a exposição do ITO, que em geral é obtido por processos de cominuição.

1.2.1.3.2 Índio

O índio é um metal raro, representando uma concentração de, apenas 0,1PPM da crosta terrestre[41]. Além de raro, sua extração é dificultada por ele ser um metal sem minerais próprios. É comumente encontrado associado ao cobre, chumbo e,

principalmente, ao zinco[42]. Assim, sua obtenção ocorre através de sua recuperação como subproduto de um processo metalúrgico ou como matéria prima secundária[43]. O índio tem sido cada vez mais explorado, devido a sua aplicação, entre outras, em telas de cristal líquido e células solares.

Nas telas de cristal líquido, é encontrado na forma de óxido de índio (In_2O_3). Junto com o óxido de estanho (SnO_2), forma o filme óxido de índio e estanho (ITO). O índio é amplamente utilizado na produção de filmes de ITO[44].

A produção de índio é dividida em 49% como revestimento; 33 % em ligas de soldas (ex. soldas *lead-free*); 14% em ligas de componentes eletroeletrônicos e semicondutores e os 4% restante em diversos fins. A sua aplicação em soldas está associada a sua resistência a fadiga térmica, comparada às soldas de estanho-chumbo. Ele também pode ser aplicado como agregado em materiais não metálicos, tais como vidro, cerâmica esmaltada e quartzo; em ligas dentais; nas ligas de ouro branco; em diodos emissores de luz (LEDs) e rede de fibra óptica.

A Tabela 1 mostra a massa de índio estimada de refino por país.

Tabela 1– Índio: Produção de refino mundial estimada, por país[B, C] (kilogramas)
(Adaptado de Tolcin, 2014[51])

País [D]	2008	2009	2010	2011	2012
Bélgica	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000
Brasil	--[I]	-- [I]	-- [I]	-- [I]	--
Canadá	57.000	50.000	67.000	64.000 [I]	62.000
China [E]	340.000	340.000 [I]	330.000 [I]	380.000	405.000
França	--	--	--	--	13.000
Alemanha [F]	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000
ItáliaE	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
Japão	65.000	67.000	69.000	70.000	71.000
Coréia do Sul	145.000 [I]	160.000 [I]	145.000 [I]	155.000 [I]	165.000
HolandaE	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
Peru [G]	5.976 [I]	1.629 [I]	-- [I]	2.499 [I,P]	11.080 [P]
Rússia	9.800 [I]	11.600 [I]	12.500 [I]	11.600 [I]	12.600
Reino UnidoE	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
Total	678.000 [I]	685.000 [I]	679.000 [I]	738.000 [I]	795.000

[P] PRELIMINAR. [I] REVISADO. -- ZERO.

A fabricação de ITO consome de 55% a 85% da produção mundial de índio. Em 2012, a capacidade de produção aumentou em 7% referente a 2011, o que corresponde a 2.110 t/ano, sendo que os principais produtores são o Japão e a Coréia do Sul, seguidos da China e Taiwan.

1.2.1.3.2.1 Processamento do Índio

O índio é o 61º elemento em abundância na crosta terrestre. A concentração na crosta é de cerca de 0,24ppm, sendo portanto 3 vezes mais abundante que a prata e o mercúrio por exemplo[45].

[B]Dados totais mundial e estimados arredondados para não mais que três dígitos significativos; não deve ser adicionado ao total apresentado
[C]Tabela inclui dados disponíveis em 3 de Abril de 2014
[D]Além dos países listados, sabe-se que Cazaquistão e Ucrânia produzem índio, porém informações não são adequadas para estimar os dados a serem apresentados
[E]Inclui produção secundária
[F]Dados representam apenas a produção estimada da PPM PureMetalsGmbH na fábrica especial de metais da empresa Langelsheim. Aurubis AG supostamente utiliza índio próprio no design de novas tecnologias de células solares, porém a estimativa de sua produção de índio não é disponível.
[G]Dados oficiais

Embora presente em minerais sulfetados de chumbo e estanho, o índio é produzido essencialmente como um subproduto do processamento de esfalerita (minério de zinco - ZnS), ou seja, é basicamente um subproduto do processamento primário de minério de zinco sulfetado, embora também, porém em menor quantidade, possa ser extraído de escórias de chumbo e estanho, de poeiras do processo Waelz[41].

Os minérios sulfetados de zinco normalmente tem associados sulfetos de chumbo (galena) e ferro (pirita e pirrotita). Além do índio, o cádmio, o gálio, o germânio e o tálio são subprodutos da metalurgia primária do zinco[46].

Nos minérios nos quais o índio é comercialmente explorado o teor varia entre 10 a 20ppm[8]. No concentrado de KiddCreek, Ontario, Canadá, o teor de índio é de 270ppm, enquanto que o de Polaris também no Canadá é de100ppm e em Balmat, Nova Iorque, Estados Unidos a concentração é de 40ppm[45].

Segundo Zhang *et al.*(2010)[47,48], o índio está presente no minério de zinco, e durante a ustulação, para converter os sulfetos em óxidos, o índio entra no reticulado da ferrita de zinco formada, $ZnO.Fe_2O_3$, nas posições do Fe.

Como o índio é um metal com baixa produção, até o início deste século, e como o desenvolvimento do processo foi realizado internamente por indústrias quase nenhuma informação é encontrada na literatura[41]. O artigo de revisão sobre processamento de índio de Alfantazi & Moskalyk (2003)[41] não tem referências quando fala sobre os processos de produção e faz uma descrição pouco sistemática e detalhada de algumas empresas no mundo. O mesmo pode ser dito do relatório do USGS[45].

O processo mais comum para extrair índio de concentrados de minério de zinco baseia-se na lixiviação em meio fortemente ácido do resíduo da etapa de lixiviação neutra. O resíduo da etapa de lixiviação neutra é composto essencialmente por jarosita na maioria dos processos industriais de neutralização da solução ácida de lixiviação de minérios ustulados de zinco[49, 50]. Assim, o índio contido no concentrado vai preferencialmente para o resíduo da lixiviação neutra[49, 50]. O fluxograma da Figura 6[45] mostra onde o processamento do índio se encaixa na hidrometalurgia primária do zinco.

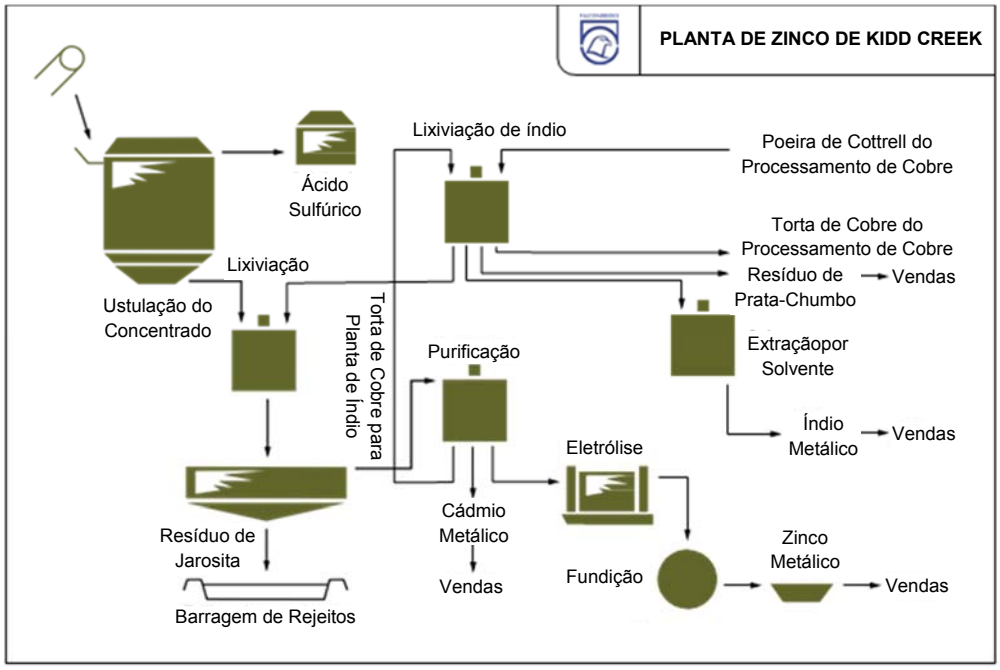


Figura 6 – Fluxograma do processo hidrometalúrgico clássico de produção de zinco (Adaptado de Jorgenson & George, 2004[45]).

Após a lixiviação a quente do resíduo neutro, com ácido sulfúrico, o índio pode ser extraído da solução usando-se a técnica de extração por solventes com D2EHPA[50]. O processo de reextração do índio da solução orgânica é feito com o contato com solução de ácido clorídrico. A solução purificada vai para o processo de redução eletrolítica[50].

Dependendo da concentração de impurezas outras rotas podem ser escolhidas[50]. A literatura[45, 50] aponta o processo de cementação com ferro para retirada de cobre e uma etapa de cementação com zinco para obtenção de uma esponja de índio, além da precipitação do Ferro em meio oxidante e em autoclave.

A esponja de obtida tem pureza de 95% a 99,5% e precisa sofrer refino. A etapa seguinte é a purificação da esponja através de refino eletrolítico, onde se obtém um catodo com pureza de 99,97% e uma segunda etapa de refino eletrolítico que eleva a pureza a 99,9999%, que é a requerida para aplicações como semicondutor[50].

O refino eletrolítico é feito usando-se anodos revestidos com bolsas de tecido e catodos de índio 99,9999%. O eletrólito normalmente empregado é uma solução clorídrica, embora o ácido sulfúrico também possa ser usado. A densidade de corrente na célula eletrolítica varia entre de 1 a 2A/dm^2. O pH do refino é mantido na faixa de 2,2 a 2,5 e usualmente contém cerca de 20 a 75g/L de índio, 80 a 100g/L de cloreto de sódio e 1g/L de agente abrilhantador (cola)[50].

A Tabela 2 mostra os potenciais de eletrodo padrão. Nota-se que o índio possui potencial de eletrodo de -0,34, o que é bem próximo das demais impurezas (germânio, cádmio, arsênio, bismuto, chumbo e estanho) que podem estar na solução. Assim, o processo de refino eletrolítico é bastante difícil tendo em vista a janela restrita de operação.

Tabela 2– Listagem de potenciais de eletrodo padrão

Oxidante	⇌	**Redutor**	**Eº (V)**
$Mg^{+} + e^{-}$	⇌	Mg	−2,70
$Sm^{2+} + 2e^{-}$	⇌	Sm	−2,68
$Mg^{2+} + 2e^{-}$	⇌	Mg(*s*)	−2,372
$Ce^{3+} + 3e^{-}$	⇌	Ce	−2,336
$Sm^{3+} + 3e^{-}$	⇌	Sm	−2,304
$Al^{3+} + 3e^{-}$	⇌	Al(*s*)	−1,662
$Mn^{2+} + 2e^{-}$	⇌	Mn(*s*)	−1,185
$Zn^{2+} + 2e^{-}$	⇌	Zn(*s*)	−0,7618
$Ga^{3+} + 3e^{-}$	⇌	Ga(*s*)	−0,53
$Fe^{2+} + 2e^{-}$	⇌	Fe(*s*)	−0,44
$Cr^{3+} + e^{-}$	⇌	Cr^{2+}	−0,42
$Cd^{2+} + 2e^{-}$	⇌	Cd(*s*)	−0,40
$In^{3+} + 3e^{-}$	⇌	In(*s*)	−0,34
$Co^{2+} + 2e^{-}$	⇌	Co(*s*)	−0,28
$Ni^{2+} + 2e^{-}$	⇌	Ni(*s*)	−0,25
$Sn^{2+} + 2e^{-}$	⇌	Sn(*s*)	−0,13
$Pb^{2+} + 2e^{-}$	⇌	Pb(*s*)	−0,126
$Fe^{3+} + 3e^{-}$	⇌	Fe(*s*)	−0,04
$Ge^{4+} + 4e^{-}$	⇌	Ge(*s*)	+0,12
$Sn^{4+} + 2e^{-}$	⇌	Sn^{2+}	+0,15
$Cu^{2+} + 2e^{-}$	⇌	Cu^{+}	+0,337

A Figura 7[50] mostra um fluxograma do processo primeiramente desenvolvido pela empresa Anaconda localizado em Butte, Montana[50]. O resíduo da lixiviação neutra continha cerca de 120ppm de índio contido. O tratamento do resíduo é composto basicamente por uma etapa de ustulação sulfatante seguida de lixiviação em meio sulfúrico para atingir uma polpa contendo cerca de 50 a 70mg/L de índio.

Carbonato de cálcio é adicionado numa operação de neutralização em dois estágios obtendo-se uma concentração de 2g/L de índio. Em seguida, a operação de extração por solventes produz um licor com 20 a 30g/L de índio na qual placas de alumínio são imersas para promover a redução ou cementação. A esponja de índio é removida e catodos são fundidos para o processo de refino eletrolítico[50].

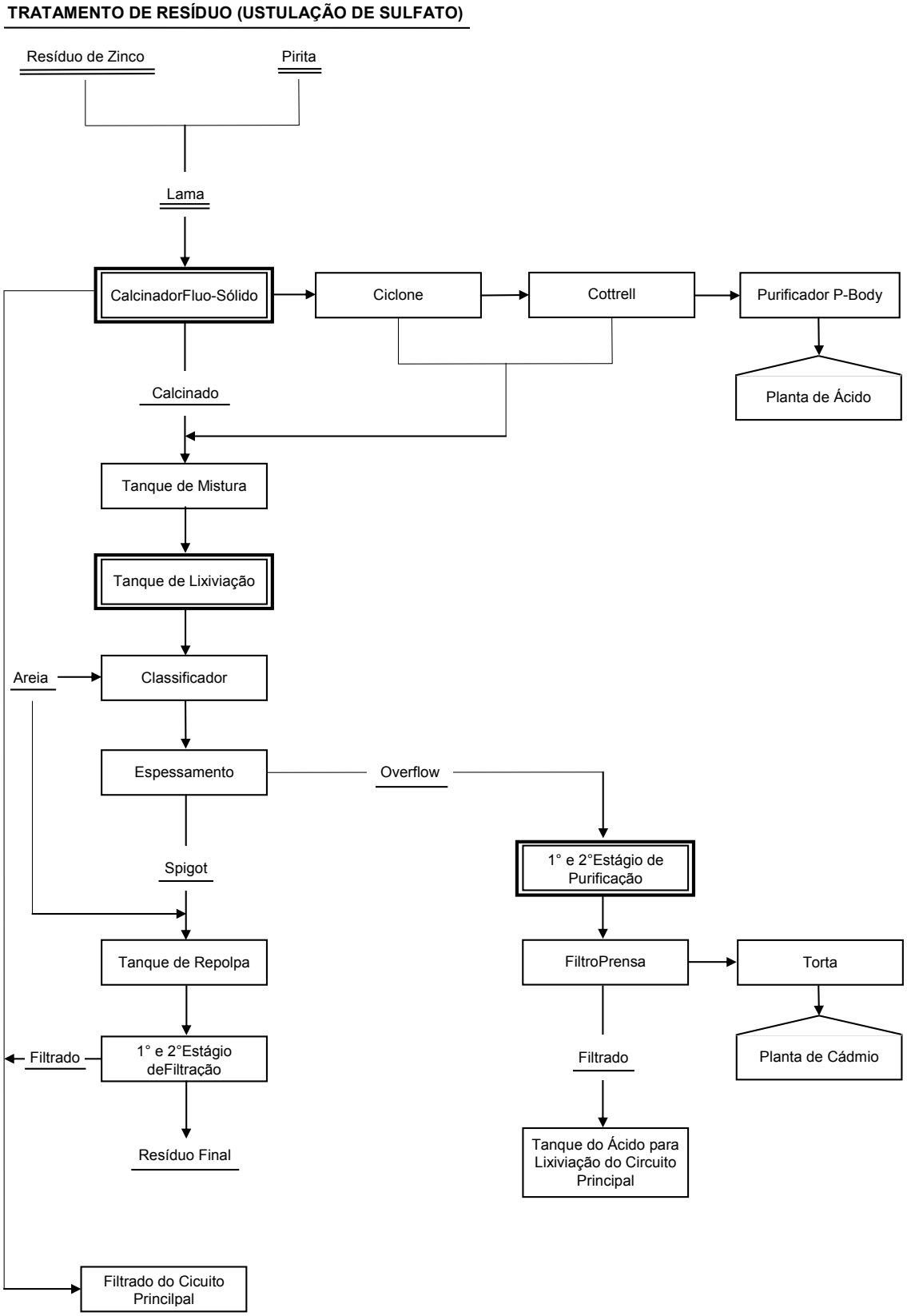


Figura 7 – Fluxograma do processo de produção de índio a partir do resíduo neutro da metalurgia primária do zinco primeiramente desenvolvido pela Ananconda Cooper Mining Co. (Adaptado de Koleine *et al.,* 2009[50])4

1.2.1.3.2.2 Índio – Suprimento e Demanda

A Figura 8[51] mostra a evolução da produção de índio desde a década de 1970, nota-se o crescimento a partir da popularização do uso de telas de LCD no final do século passado.

Figura 8– Evolução da produção primária de índio no mundo de 1974 a 2011 (Adaptado de Tolcin, 2014[51]).

A Figura 9[51] mostra que a China é o principal produtor mundial de índio, seguido pela Coréia e o Japão. Este quadro mudou a partir do começo do século.

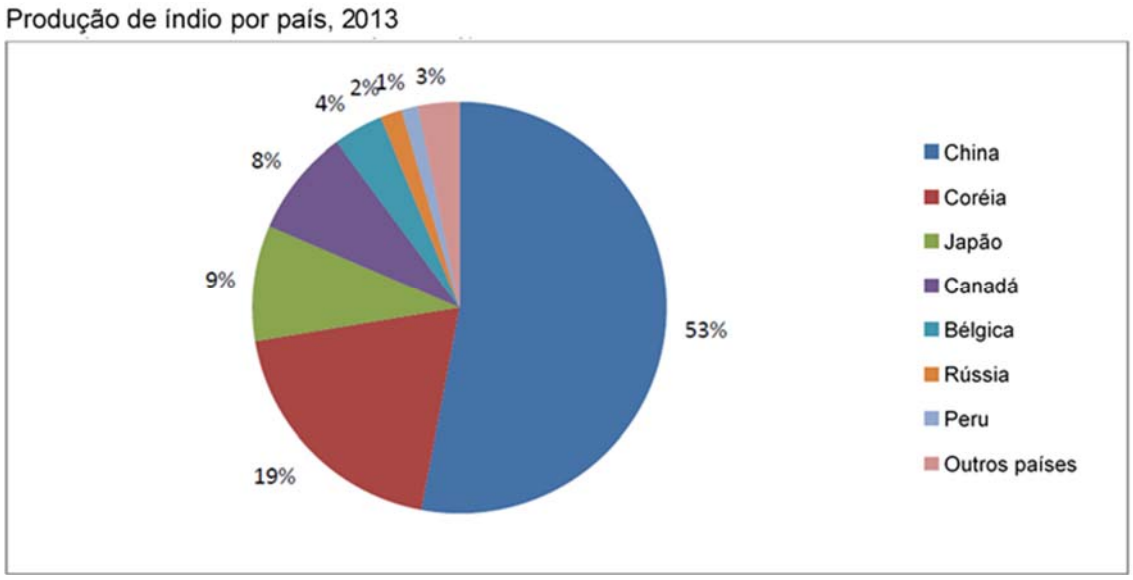


Figura 9– Principais produtores mundiais de índio
(Adaptado de Tolcin, 2014[51])

Os processos de obtenção de índio a partir de fontes secundárias, metalurgia secundária ou reciclagem, tem sido desenvolvidos desde o começo da década e atualmente são responsáveis por cerca de 60% da produção mundial. A principal fonte de metal é o ITO presente nas telas de cristal líquido. A produção atual está em torno de 1.000 t/ano[51].

Os principais países recicladores de índio são a China, Japão e Coréia onde a maior parte dos revestimentos de ITO são produzidos.

1.2.1.4 Cristal líquido

A história do cristal líquido começou de fato em 1888, quando Friedrich Reinitzer examinava as propriedades físico-químicas de vários derivados do colesterol que hoje pertencem à classe de materiais conhecidos como cristais líquidos colestéricos. Reinitzer notou uma característica peculiar na época, pois com o aumento de temperatura o benzoato de colesterila sofria uma mudança de comportamento óptico, passando de transparente para opaco e, posteriormente, para transparente novamente, antes de começar a fundir.

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

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

O cristal líquido pertence a um estado da matéria chamado de mesofase. Esta classificação é feita por ele apresentar propriedades que o aproximam do estado sólido cristalino e do líquido isotrópico[52]. Assim como os líquidos, o LC apresenta fluidez e capacidade de conformação de acordo com o recipiente em que está contido. Assim como os sólidos, apresente anisotropia e capacidade de orientação.

Inicialmente, ele apresenta-se como um líquido, estando de maneira desorientada. Com a passagem da luz e devido a presença dos analisadores e polarizadores, eles adquirem uma mesma orientação, o que faz com que eles se assemelhem a estrutura de um sólido cristalino. Esse alinhamento dos cristais líquidos pode ser observado na Figura 10.

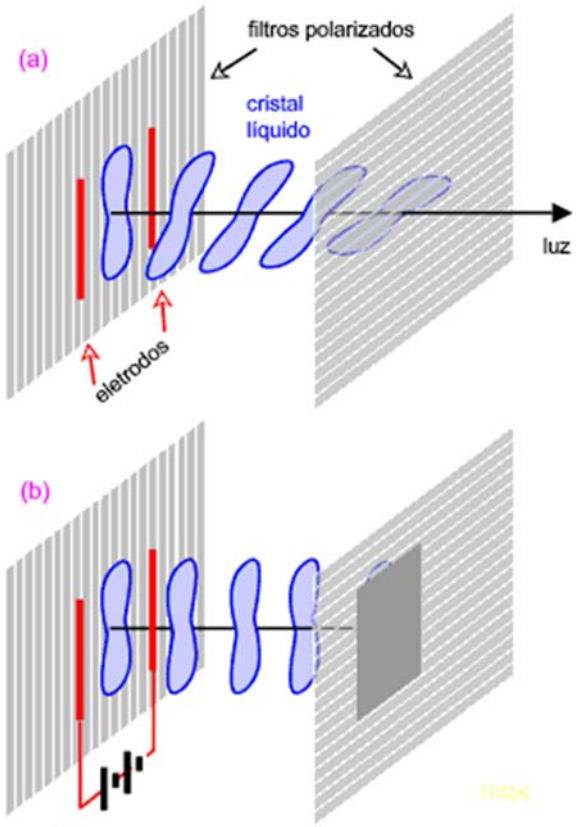


Figura 10 - Alinhamento dos cristais líquidos[53]

O cristal líquido representa apenas 0,2% em massa dos televisores de cristal líquido, e em geral se degrada quando fica exposto a atmosfera[17].

1.2.1.5 Backlight

O backlight é gerado na parte posterior da tela do LCD pela reflexão, na folha refletora, da luz oriunda das lâmpadas de LED localizadas nas laterais do painel. A Figura 7 mostra esquematicamente a distribuição desses elementos.

1.2.2 Reciclagem de telas de cristal líquido

A cadeia de reciclagem para LCD pode ser classificada basicamente em três etapas:

- Coleta

- Triagem, desmontagem e pré-processamento
- Processamento final

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

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

1.2.2.1 Coleta de LCDs

A coleta de LCDs ocorre geralmente através de catadores ou empresas de recuperação de equipamentos eletroeletrônicos, onde é feita a segregação dos componentes que podem ser consertados; os que podem ser vendidos para empresas especializadas em recuperação de plásticos e metais.

Desta forma, é comum que a LCD seja descartada como rejeito do processo de recuperação de materiais, tendo em vista que a sua composição de polímeros e vidro dificulta o aproveitamento de materiais sem que haja um pré-tratamento específico.

1.2.2.2 Triagem, desmontagem e pré-processamento

No processo de desmantelamento, os televisores de telas de cristal líquido são desmantelados de trás para frente pela retirada de parafusos e travas seguida da retirada das camadas fixadas por eles[16].

A fim de quantificar o quanto cada componente dos televisores representa no todo, eles devem ser identificados e pesados. Ao realizar esse procedimento, é constatado que embora as posições de alguns componentes (parafusos, cabos etc) mudem até mesmo entre telas de mesma marca, a estrutura interna é basicamente a mesma[16,17].

A estrutura dos televisores de telas de cristal líquido possui moldura externa, moldura metálica, tela de cristal líquido (LCD), moldura plástica, suporte de lâmpadas, placas poliméricas, lâmpadas fluorescentes (CCFL), placa de circuito impresso (PCB),

cabos, parafusos e painel metálico traseiro. As placas poliméricas podem ser divididas em: folhas difusoras, acrílico e folha refletora.

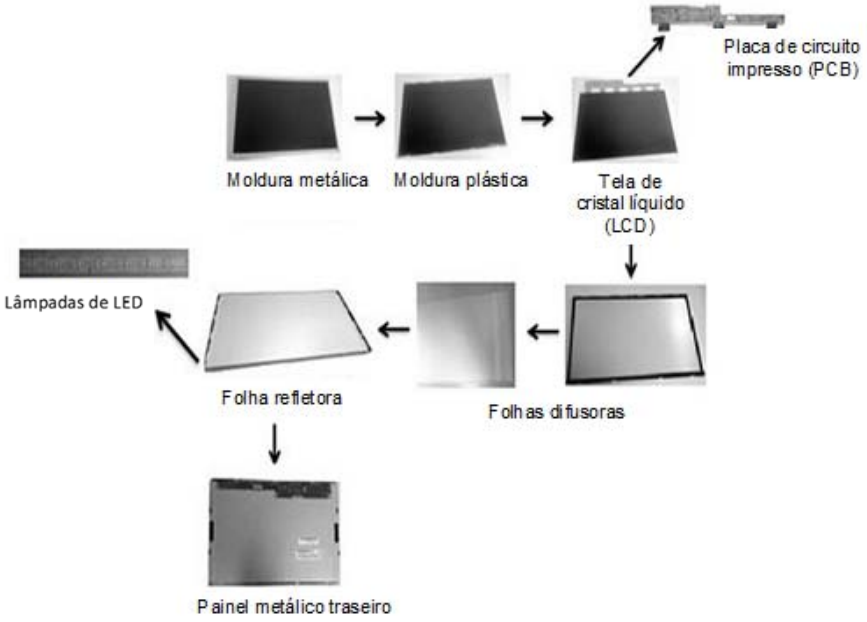


Figura 11 – Componentes de televisores de tela LED-LCD[H].

Esta etapa pode ser utilizada como pré-classificação dos materiais do display e da LCD, assim como o processo de liberação e segregação dos materiais.

Para LCDs utilizados em telefonia celular, foi constatado que sua composição é de 83% em vidro e 17% em polímero. O método de liberação de material mais eficiente foi realizado em moinho de martelos e apresentou liberação de 98%. No entanto, na fração mais fina em que o vidro se concentra, 10% em peso, encontra-se contaminado com plásticos[27].

1.2.2.3 Processamento final

Kato *et al* (2013)[54] estudaram o processo de recuperação de índio a partir de telas de cristal líquido de telefones celulares. O estudo foi desenvolvido fazendo-se inicialmente a lixiviação do material em soluções 1.6, 2.4 e 3.2 M de ácido clorídrico por 4 horas. A separação do índio da solução foi feita através da técnica de extração

[H] Imagem criada pelo próprio autor

líquido-líquido homogênea, o índio foi quelado usando-se adições de solução de fenantrolina e Zonylfluorsurfactante seguido de centrifugação.

Através dessa técnica, cerca de 97% foi extraído da solução.

Segundo Kato *et al.*[54] a concentração de índio na tela de cristal líquido de celular estudada foi de 0,257% em porcentagem em massa. A Figura 12[54] mostra que a lixiviação com solução de ácido clorídrico solubiliza o In, mas tem pouco efeito na lixiviação do estanho contido no ITO (óxido de índio e estanho).

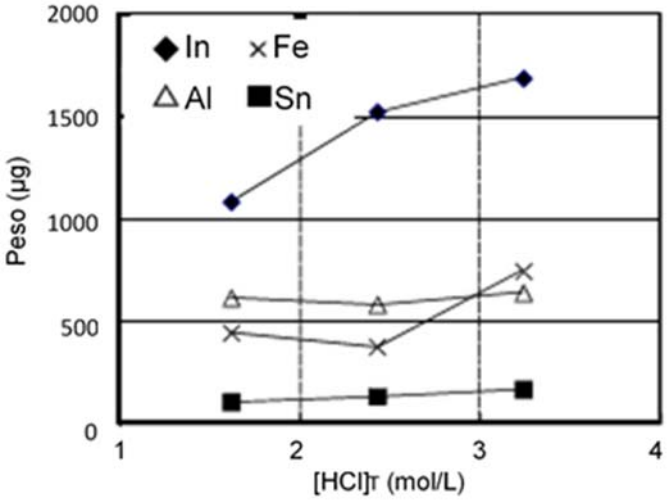


Figura 12 – Lixiviação de telas de cristal líquido usando solução de ácido clorídrico (Adaptado de Kato et al., 2013[54])

Segundo Gotze & Rotter (2012)[55] a concentração de índio em telas de cristal líquido varia entre 100 e 200ppm.

Hsieha *et al.* (2009)[56] estudaram a lixiviação de ITO usando solução de ácido clorídrico 30% em volume a 80ºC por 30 minutos. Posteriormente, foi feita a precipitação do índio usando a técnica de cementação a 50ºC por 30 minutos com Zn, Al e Mg.

Dodbiba *et al.* (2012)[38]estudaram uma comparação do processo de desmantelamento ou moagem de telas de cristal líquido através de pulso elétrico e por moagem tradicional. Em ambos os casos o processo de moagem foi seguido de lixiviação em meio ácido. Foi utilizado solução de ácido clorídrico 6M por duas horas variando-se a relação sólido-líquido entre 1,9 e 33,3 L/kg LCDs. A Figura 13 mostra os resultados alcançados[38].

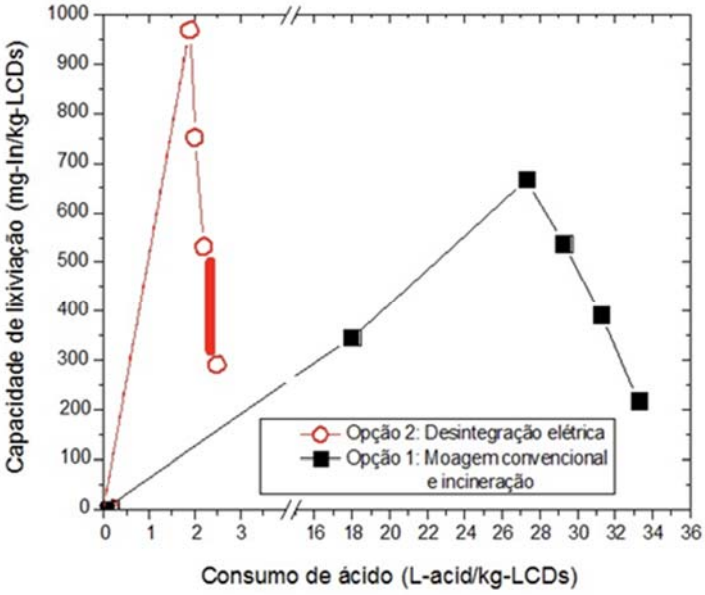


Figura 13 – Lixiviação de telas de cristal líquido usando pulso elétrico e moagem convencional (Adaptado de Dodbiba et al., 2012[38])

Os resultados mostram que devido a maior liberação do óxido de índio e estanho obtida pela liberação com pulso elétrico o consumo de ácido é menor do que com a moagem com moinho de rolos convencional. Como o estudo foi comparativo não se determinou a porcentagem de extração com relação ao conteúdo total da tela.

O efeito da concentração de ácido, da temperatura e da presença de agentes oxidantes na lixiviação em meio clorídrico de ITO foi estudada por Li *et al*. (2014)[57]. Todos esses parâmetros afetam positivamente a velocidade da recuperação de índio de ITO. A Figura 14[57] ilustra que com tempos de cerca de 2,5 horas consegue-se transferir mais de 98% do índio presente.

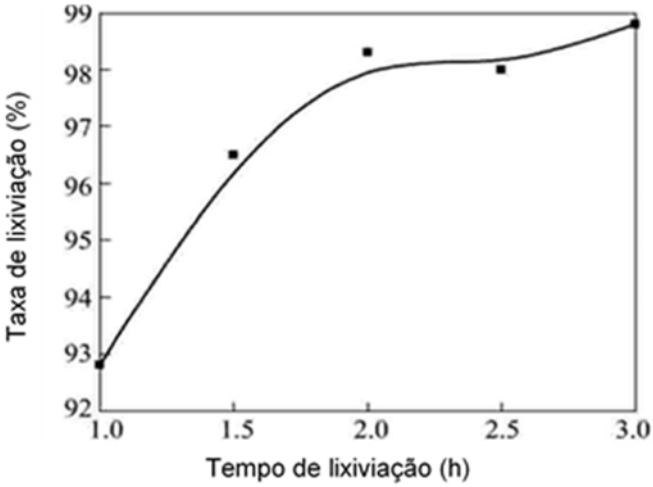


Figura 14 – Efeito da tempo no processo de lixiviação em meio clorídrico de ITO (Adaptado de Li *et al.,* 2014[57]).

Virolainen *et al.* (2011)[58] estudaram a lixiviação de ITO em soluções de ácidos sulfúrico, clorídrico e nítrico. Os resultados dos ensaios de lixiviação obtidos são apresentados na Figura 15[58].

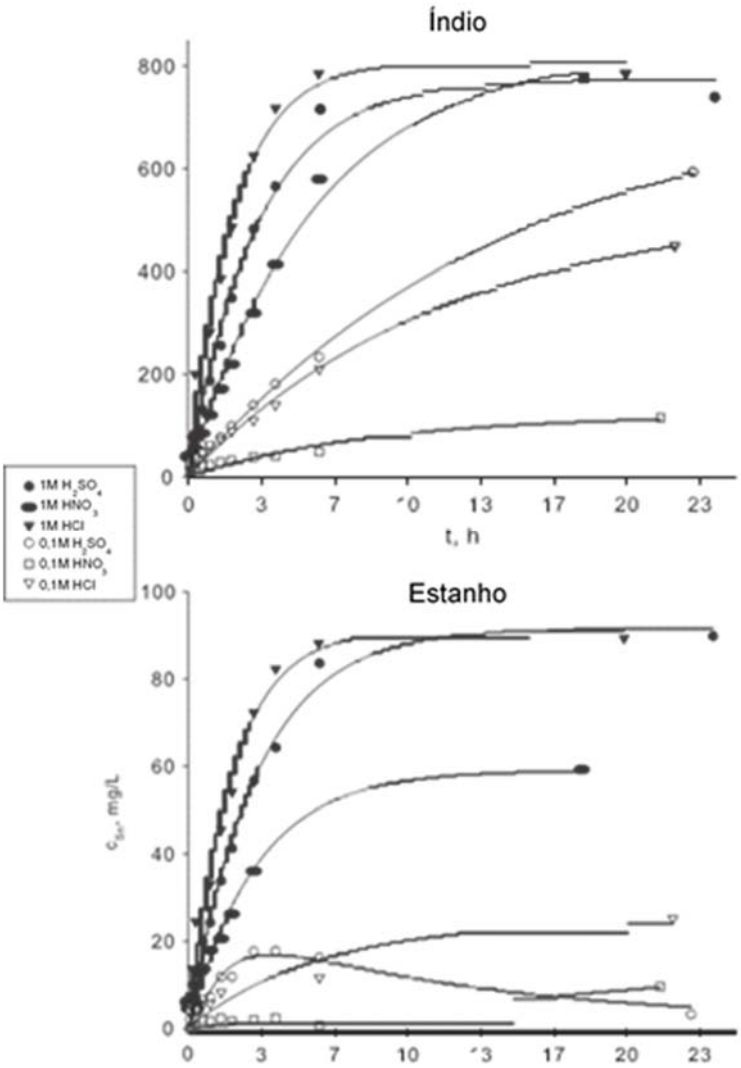


Figura 15 – Extração de índio e estanho em função do tempo de ensaio e da concentração de ácidos clorídrico, sulfúrico e nítrico a partir de pó de ITO (Adaptado de Virolainen *et al.*, 2011[58])

Verifica-se pelos resultados alcançados que a concentração de ácido exerce bastante efeito na velocidade de dissolução dos metais. Variando-se a concentração de ácido de 0,1 para 1M observou-se um aumento de 3 a 4 vezes na concentração de metal solubilizado, tanto para o índio quanto para o estanho[60]. Os ácidos sulfúrico e clorídrico apresentaram uma velocidade de extração cerca de duas vezes mais rápida do que as soluções a base de ácido nítrico.

Além dos estudos de lixiviação, Virolainen *et al.* (2011)[58] estudaram a recuperação dos metais das soluções ácidas através da técnica de extração por

solventes. Foram estudados os extratantes TBP, D2EHPA e uma mistura de ambos contendo 0.2M de D2EHPA e 0,8M de TBP.

O D2EHPA extrai ambos o índio e o estanho de soluções de H_2SO_4, todavia o índio pode ser reextraído seletivamente usando-se uma solução de HCl[58]. A Figura 16[58] mostra o diagrama de McCabe–Thiele para o processo de extração com D2EHPA de uma solução em meio sulfúrico.

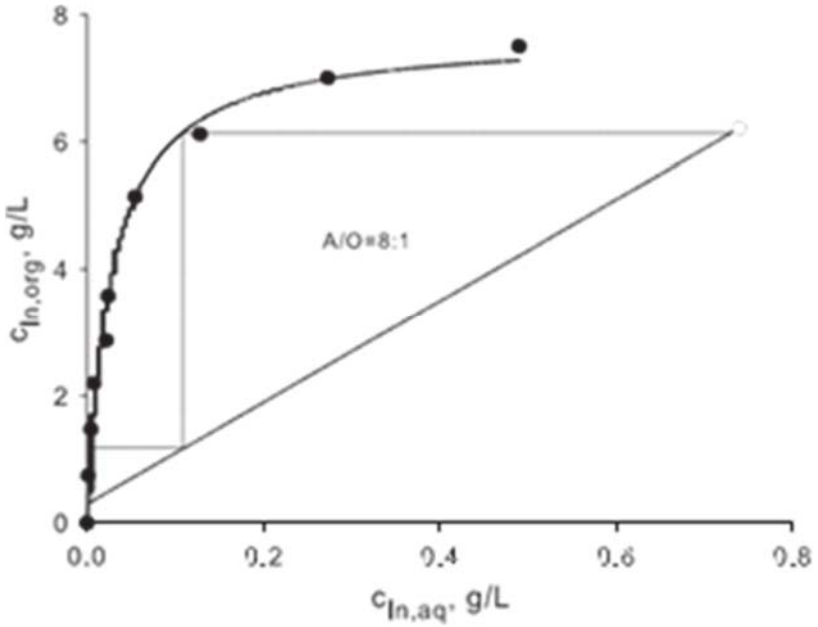


Figura 16– Diagrama de McCabe-Thielepaa a extração de índio usando 20% D2EHPA de uma solução 1M de H_2SO_4[58]

Ruan *et al* (2012)[43] estudaram a recuperação de índio a partir de telas de cristal líquido usando soluções a base de ácido sulfúrico, seguido de extração com D2EHPA e re-extração com solução de HCl. Os resultados mostraram que os melhores parâmetros para a lixiviação de índio são uma solução de ácido sulfúrico 1/1 em volume e igualmente uma relação sólido/líquido de 1/1, uma vez que a concentração de índio é bastante baixa nos LCDs.

O índio foi extraído seletivamente usando-se uma fase orgânica com 30% D2EHPA e uma relação orgânico/aquoso (O/A) de apenas 1:5 com tempo de contato de 5 minutos. O processo de re-extração foi feito com solução 4M de HCl com relação A/O também de 1:5[43].

Li *et al.* (2011)[44] estudaram o processo de reciclagem de índio de ITO usando lixiviação, seguida de precipitação de Sn na forma de sulfeto, cementação com zinco para produzir uma esponja de zinco. O processo de lixiviação foi feito usando-se ácido

sulfúrico e em clorídrico, conforme mostra a Figura 17[44]. A lixiviação em meio ácido é representada pelas equações:

$$In_2O_3 + 6H^+ = 2In^{3+} + 3H_2O$$

$$SnO + 2H^+ = Sn^{2+} + H_2O$$

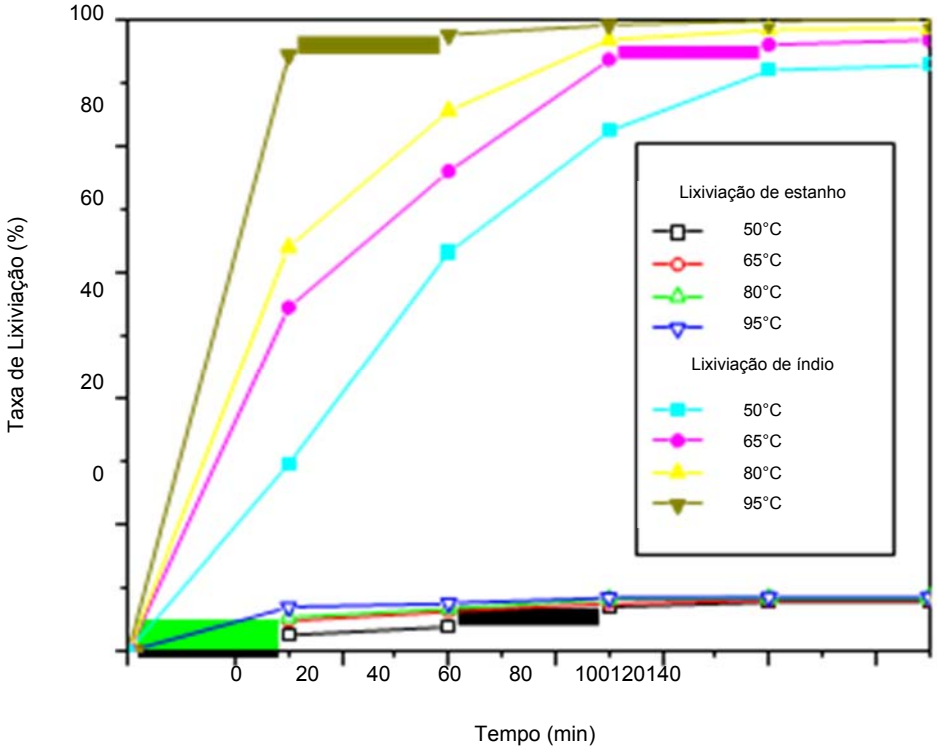


Figura 17 – Efeito da temperatura no processo de lixiviação de ITO (Adaptado de Li *et al.*, 2011[44])

A principal inovação no processo estudado por Li *et al.* (2011)[44] é a precipitação de SnS através do uso de H_2S. A precipitação de sulfeto de estanho evita a posterior etapa de separação de índio e estanho por extração por olventes.

1.2.2.3.1 Lixiviação

A etapa de lixiviação é um processo hidrometalúrgico que visa à recuperação de ITO e vidro.

Na lixiviação em meio ácido, o material de partida é colocado em solução ácida com o objetivo de dissolver o índio para ser, posteriormente, extraído na forma metálica.

Há uma série de fatores que influenciam na taxa de lixiviação do material, tais como: preparação da amostra, agente lixiviante, concentração do agente lixiviante, temperatura, tempo de lixiviação e a relação entre sólido e líquido.

Preparação da amostra

Ensaios de lixiviação ácida com o objetivo de dissolver um mesmo elemento podem utilizar diferentes materiais de partida. É o caso do índio que, de acordo com a literatura, pode ser extraído a partir de telas de cristal líquido sem a fração polimérica e quebradas[43]ou de um pó de ITO puro[58].

Agente lixiviante

Quanto à solução ácida, é chamada de agente lixiviante e é, na maioria dos casos, de: ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou ácido clorídrico (HCl) ou nítrico (HNO_3). Dos três, o mais utilizado para dissolver o índio é o H_2SO_4 devido às suas vantagens em relação aos outros dois. Comparado ao HNO_3, possibilita maior dissolução do índio. Já comparado ao HCl, além de obter uma taxa de dissolução levemente maior, também é menos corrosivo para equipamentos[58].

Em geral, quanto maior a concentração do ácido, maior a taxa de lixiviação. Inclusive, estudos acreditam que a concentração também pode contribuir na seletividade da dissolução[58]. Ou seja, que em uma faixa de concentração, a taxa de dissolução do índio é maior do que a dos demais metais presentes na amostra

Temperatura

Quanto a temperatura, sua elevação favorece a dissolução do índio, aumentando a velocidade com que a taxa de lixiviação máxima é atingida[44]. No entanto, procura-se o ponto em que se tenha uma taxa de lixiviação alta num menor intervalo de tempo para que não haja consumo excessivo de energia. Afinal, no

processo de recuperação do índio, busca-se não apenas um bom rendimento, como também a viabilidade econômica e ambiental.

Tempo de lixiviação

O tempo de lixiviação depende da temperatura. Quanto maior a temperatura, menor a influência do tempo de duração do ensaio na taxa de lixiviação. De acordo com ensaios realizados nesse campo, à temperaturas inferiores à 50°C, são necessárias mais de 2 horas para que seja atingida a taxa de lixiviação máxima do índio. Já à temperaturas superiores a 50°C, essa taxa pode ser atingida em menos de 1 hora de ensaio, como é o caso de 95°C que em 20 minutos mais de 90% do índio já pode ser encontrado em solução[43].

Relação sólido/líquido

A relação entre massa de amostra e volume de agente lixiviante não influencia de maneira significativa na taxa de lixiviação. Ruan *et al.* (2012)[43] e Li *et al.* (2011)[44] realizaram ensaios de lixiviação, variando a relação S/L dentro da faixa de 1:1-3:4 e 8:1-16:1 respectivamente. Em ambos os casos, os resultados não apresentaram diferenças relevantes. Por esta razão, a menor proporção S/L seria a mais indicada por não haver gasto excessivo de reagente e amostra, tornando o processo em larga escala mais viável.

1.2.2.3.2 Extração por solvente em meio ácido

A extração por solvente consiste na extração de um metal de uma solução para outra. A solução da qual ele é extraído e aquela para a qual ele é extraído são, normalmente, ácida e orgânica respectivamente. Este processo é baseado na diferença de solubilidade do elemento em questão nas diferentes soluções. Uma aplicação conhecida da extração por solvente é nas refinarias de zinco com o objetivo de extrair o índio das soluções de sulfato[43].

Os solventes mais comumente utilizados são: o TOPO (trioctylphosphine oxide), MIBK (methylisobutylketone), o TBP (tributylphosphate) e o D2EHPA (di-2-ethylhexylphosphorci acid)[43,58]. Inclusive, o uso de um deles não exclui o uso do outro, podendo ser utilizadas frações de cada um deles em um mesmo sistema[58]. Como observado na Tabela 3, a escolha dos solventes depende do metal que se deseja extrair da solução.

Tabela 3- Metais extraídos ao utilizar diferentes solventes na proporção A:O=1:1 (Adaptado de Virolainen et al., 2011[58])

Solventes	Metais Extraídos
TBP	Sn
D2EHPA	In e Sn
TBP + D2EHPA	Sn

O D2EHPA tem seletividade para o índio elevada quando comparada a de outros elementos, tais como: Zn(II), Fe(II), Cd(II), As(III) e Cu(II). Uma vez que o índio representa apenas 0,06% do vidro da tela de cristal líquido, valor bastante inferior às concentrações de outros elementos, o D2EHPA é o solvente mais utilizado para extração do índio de soluções[43].

A extração, no entanto, não depende apenas do solvente utilizado. A escolha do ácido também influencia na taxa de extração e na seletividade da extração[58]. Por isso, a recuperação do índio por extração em solvente é um método efetivo tanto para concentração de In, como também para sua separação de outros metais[43].

1.2.2.3.3 Volatilização de cloreto

O processo de recuperação do índio de LCDs por volatilização de cloreto é iniciado com a degradação do poli cloreto de vinila (PVC). Este processo produz ácido clorídrico (HCl) que por sua vez, ao entrar em contato com o In_2O_3, forma $InCl_3$ volátil.

Park *et al.* (2009)[59] realizaram experimentos para dois materiais de partidas distintos quando nas atmosferas de N_2 ou de ar. Foram variadas taxa molar Cl/In, temperatura do processo e temperatura de degradação do PVC a fim de verificar a influência desses fatores na recuperação do índio. A taxa molar Cl/In foi variada entre 1 e 11, e foi constatado que o aumento da proporção de Cl resulta na melhora do rendimento do processo. A temperatura foi variada entre 350 e 1000°C e, apesar de seu aumento ter contribuído na recuperação de índio, notou-se que quanto maior a taxa de Cl/In, menor a influência da temperatura no processo. A temperatura de degradação do PVC foi variou entre 250 e 350°C e também elevou taxa de recuperação do índio. Isso ocorreu, provavelmente, devido ao fato de o aumento da temperatura ter elevado a quantidade de HCl gerado a partir da degradação do PVC, proporcionando mais $InCl_3$.

A partir desses resultados, obtiveram-se as condições de maior rendimento no processo de recuperação do índio para cada material de partida e para cada atmosfera, como apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Taxa de recuperação ao variar material de partida e atmosfera (Cl/In=11 e T=350°C) (Adaptado de Park *et al.,* 2009[59])

Material de Partida	Atmosfera	Recuperação
In_2O_3	N_2	98,70%
	Ar	96,60%
Pó de LCD	N_2	66,70%
	Ar	54,10%

Quanto ao material de partida, foi observada que a recuperação do índio é maior quando utilizado o In_2O_3 do que o pó de LCD. Isso pode ser explicado pelo fato de este último conter além de In_2O_3, Al_2O_3, Fe_2O_3 e SnO_2. Assim, a reação entre In_2O_3 e HCl é comprometida, porque este também reage com o óxido dos outros metais.

Quanto à atmosfera dos experimentos, também foram obtidos resultados distintos, sendo o rendimento para a atmosfera de N_2 maior que para o ar. Esta diferença foi atribuída à diferença na distribuição de produtos após a clorificação do In_2O_3 em cada um dos casos.

1.2.2.3.4 Quelantes APCs (Aminopolycarboxylate)

Outra técnica que pode ser utilizada para recuperação de índio é a que combina a utilização de quelantes APCs a um processo de tratamento mecânico e químico. A amostra é, inicialmente, submetida a um tratamento mecânico e químico. Este, ao destruir a estrutura cristalina do ITO, permite que posteriormente, o índio interaja melhor com os quelantes, aumentando a dissolução deste elemento nos APCs.

Foram preparadas soluções de diferentes APCs em uma faixa de concentração de 0,01M e 0,15M. Os quelantes testados foram: ácido iminodissuccínico (IDSA), ácido hidroxietiliminodiacético (HIDA), ácido nitrilotriacético (NTA), ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) e ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA).

Hasegawa *et al.* (2012)[60] variaram alguns fatores (tempo de processamento, pH e temperatura) a fim de encontrar a condição em que a recuperação do índio fosse

a maior possível. Quanto ao tempo de processamento, etapa em que o ITO vitrificado é simultaneamente, moído e lavado com quelantes, foi estabelecida uma relação inversamente proporcional entre duração do processamento e dissolução do índio com quelantes. Quanto ao pH, observaram o aumento da extração do índio ao passo que era aumentado a acidez do meio. Quanto à temperatura, embora a extração do elemento em questão seja possível à temperatura ambiente, o aumento da temperatura de operação levou ao aumento do rendimento da extração.

Os autores concluíram que a recuperação do índio atinge seu rendimento máximo nas seguintes condições:

- Quelantes: NTA e EDTA
- pH aproximadamente 5
- Temperatura de operação maior que 120°C

2 OBJETIVOS

O desenvolvimento deste trabalho tem por objetivo:

- Caracterizar os materiais presentes em TVs de LCD obsoletas:
    - Desmantelamento e segregação manual;
    - Caracterização química.
- Estudar processos hidrometalúrgicos para recuperação de índio a partir do óxido de índio e estanho (ITO) presente nas telas de cristal líquido (LCD):
    - Rota hidrometalúrgica;
    - Variação de agente lixiviante, tempo e temperatura.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Identificação, quantificação e segregação dos componentes das telas de LCD

A fim de desenvolver um sistema de desmantelamento de LCDs visando a caracterização dos componentes foi preciso detalhar a sua estrutura interna. Para tanto, foram utilizadas amostras de diferentes marcas e tamanhos. Isso porque estudos de caracterização de telas de cristal líquido concluíram que podem existir variações na composição dos televisores de LCD tanto entre marcas diferentes, como também em modelos distintos da mesma marca. Essas variações influenciam o desmantelamento, afetando, assim um processo de reciclagem em larga escala[16,17].

Para o estudo de recuperação de índio a partir de telas de LCD foram obtidos 4 televisores de 32” e 40”, através de doação.

Os componentes do televisor foram identificados e segregados em:

- Display que corresponde ao conjunto composto pela tela de cristal líquido e demais componentes: carcaça, parafusos, lâmpadas, travas e placas metálicas/poliméricas;

- Tela de cristal líquido que é o conjunto de filmes poliméricos, vidro e cristal líquido (Figura 18).

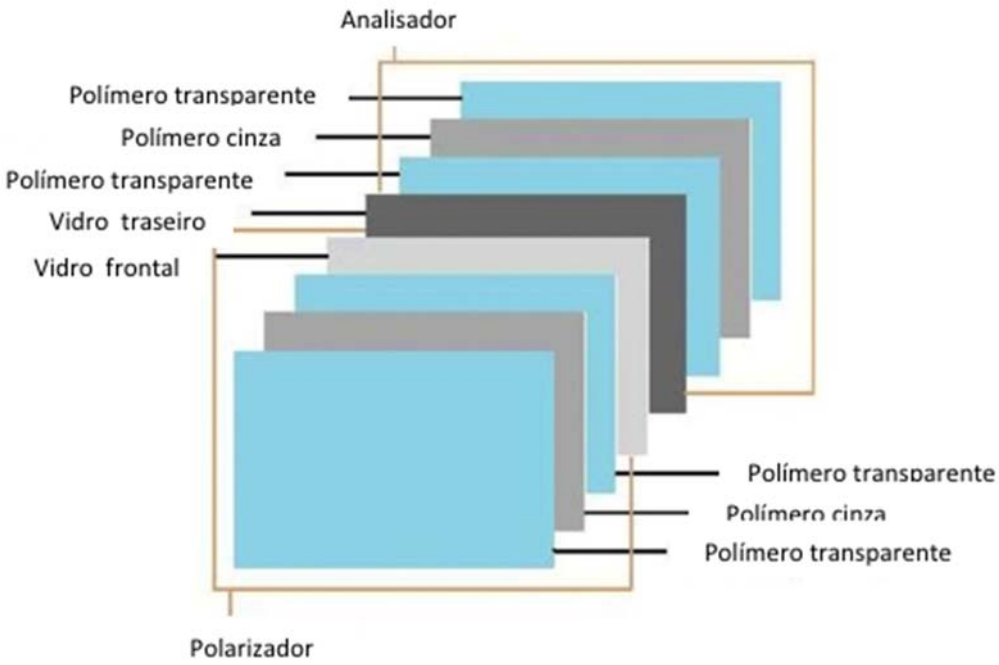


Figura 18 -Esquema da tela de cristal liquido
(Adaptado de Wang *et. al.,* 2005 e Choi *et al.,* 1999[22, 29])

Na Figura 18, é possível observar que a tela de LCD é composta de polarizador, analisador e vidro com ITO e cristal líquido. Sendo que as camadas de polarizador e analisador são compostas de 3 polímeros, dois externos transparentes e um interno cinza.

3.1.1 Identificação e quantificação dos componentes

Fez-se o desmantelamento manual dos *displays* a fim de separar as carcaças e demais componentes das telas de cristal liquido. Pesou-se cada componente e calculou-se a porcentagem em massa média.

As telas, por sua vez, também foram separadas manualmente de forma a obter uma fração polimérica (polarizador e analisador) e uma fração de vidro (Figura 18).

Com a fração polimérica fez-se a separação das camadas do analisador e polarizador. Estas duas camadas se encontram fixadas por meio de um polímero

hidrofílico cinza, localizado entre elas. Assim, a fim de dissolver o polímero hidrofílico fez-se a separação em duas etapas:

1° Com auxílio de estilete, cortou-se o LCD (analisador e polarizador) em pedaços de cerca de 10x8cm, totalizando uma massa de aproximadamente 9g,

2°. Imergiu-se os pedaços de LCD (analisador e polarizador) em água destilada a 70ºC por 30 min.

Já a fração de vidro foi removida do polarizador e analisador com auxílio de um estilete.

Desta forma, foi possível efetuar o balanço de massa dos componentes da LCD. A porcentagem em massa do polímero cinza foi calculada pela diferença de massa da amostra de tela de cristal líquido inicial e final. Os demais componentes tiveram a porcentagem em massa calculada através da pesagem direta de cada um após a separação manual.

Com a quantificação e identificação dos componentes, se iniciou o processamento físico e os ensaios de caracterização dos materiais.

3.2 Processamento físico

3.2.1 Redução de tamanho e cominuição

O restante do display foi segregado da tela de LCD.

Somente as 4 telas de LCD foram processadas fisicamente na etapa de cominuição em moinho de facas (marca Rossi) com grelhas de 3mm. Para alimentação do moinho as telas foram cortadas na guilhotina para redução do tamanho aproximado de 10cm x 10cm.

Com as telas cominuídas se iniciou os processos de caracterização.

3.3 Caracterização dos materiais presentes na LCD

Foram feitos ensaios de caracterização com o objetivo de identificar e quantificar os materiais presentes nas telas de cristal líquido, para posterior processamento hidrometalúrgico.

Os ensaios de caracterização foram divididos em duas etapas:

- Primeira Etapa - Caracterização da fração polimérica do polarizador e analisador das telas de LCD.
- Segunda Etapa - Caracterização das telas de LCD cominuídas.

3.3.1 Primeira etapa: Caracterização da fração polimérica do polarizador e analisador das telas de LCD.

Nesta etapa, amostras da fração polimérica foram analisadas usando-se a técnica de análise termogravimétrica (TGA) e a técnica de espectroscopia de infravermelho por refletância total atenuada(ATR-IR).

3.3.1.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A TGA foi realizada com o objetivo de investigar o comportamento dos polímeros presentes na tela de cristal líquido e a fim de identificá-los. Os testes foram desenvolvidos com todas as camadas de polímeros que foram encontradas.

As análises foram feitas em um balança termogravimétrica STA da marca Netzsch, modelo 449 F1. As condições utilizadas neste ensaio foram:

- fluxo de nitrogênio: mantido constante a uma taxa de $20cm^3 \cdot min^{-1}$;
- taxa de aquecimento: $10°C \cdot min^{-1}$partindo de 30°C até atingir 1000°C;
- suporte: cadinho de alumina.

3.3.1.2 Espectroscopia de infravermelho por refletância total atenuada (ATR-IR)

Os ensaios de ATR-IR foram realizados com todos os polímeros encontrados nas telas de cristal líquido em um espectrômetro de infravermelho marca Bruker, modelo tensor 27. As análises foram conduzidas em acessório acoplado ao equipamento, um detector ATR (Refletância Total Atenuada) com suporte de diamante.

As leituras foram realizadas em temperatura ambiente (25ºC), em transmitância e utilizando uma faixa espectral de 4000 a 500cm^{-1}.

3.3.2 Segunda etapa - Caracterização das telas de LCD cominuídas

Nesta etapa, foram utilizadas técnicas de análise granulométrica, perda ao fogo, observação em lupa binocular, digestão em água-régia e análise química utilizando-se a técnica de fluorescência de raios-X.

3.3.2.1 Análise granulométrica

Através da análise granulométrica, foi possível verificar a principal faixa de tamanho de grão das LCDs após a cominuição, assim como avaliar a porcentagem de materiais cerâmicos ou poliméricos que se concentram em determinada faixa granulométrica.

Fez-se a análise granulométrica da amostra moída e foram utilizadas peneiras com as seguintes aberturas: 1,68mm; 1,00mm; 0,70mm; 0,50mm,0,354mm e fundo. Após permanecerem sob vibração durante 15min, as amostras foram pesadas e a curva de distribuição granulométrica foi construída.

Para as análises de perda ao fogo e observação em lupa binocular foram utilizadas as amostras provenientes da separação granulométrica. Na digestão em água-régia e na análise química por fluorescência de raios-X foram utilizadas somente a fração cominuída.

3.3.2.2 Perda ao fogo

A perda ao fogo foi feita com o objetivo de identificar a porcentagem de cerâmicas e polímeros dos materiais de cada faixa granulométrica de LCD cominuída.

Cerca de 2g do material cominuído foi levado a um forno tipo mufla em navículas de porcelana e aquecido a uma taxa de 10°C por minuto até atingir a temperatura de 550°C, na qual permaneceu por 180 min.

3.3.2.3 Observação em lupa binocular

A fim de se identificar os possíveis materiais cerâmicos e poliméricos do resíduo de LCD cominuído presentes em cada fração granulométrica e a liberação destes materiais, fez-se a análise visual com auxílio de uma lupa binocular.

3.3.2.4 Digestão em água régia

Através da digestão em água régia, foi possível quantificar a fração metálica que contém óxido de índio e estanho (ITO), onde: o material não lixiviado corresponde à fração de cerâmicos e de polímeros, enquanto que o lixiviado é composto dos metais solúveis em água régia.

Além disso, nesta etapa também se pretende solubilizar o óxido de estanho e índio (ITO) presente na face interna do vidro que compõe a tela.

Para realizar a digestão em água régia, o material cominuído foi submetido a pré-tratamento por perda ao fogo em forno tipo mufla, a 550°C por 3h. Desta forma, a fração polimérica foi volatilizada e não causaria interferência no processo de lixiviação e solubilização dos metais em água régia.

Para este ensaio, utilizou-se de cerca de 7g de LCD cominuída na proporção de 1:10 (1g de sólido para 10 mL de líquido) em água-régia.

O ensaio ocorreu a 25°C por 24h, após este período, o resíduo sólido não lixiviado foi segregado do licor da lixiviação através de filtração simples utilizando-se papel de filtro quantitativo. Lavou-se o resíduo com água deionizada e secou-se em estufa por 24h a 60ºC. Pesou-se o papel de filtro antes da filtração e após secagem para possibilitar a determinação da massa do material após a digestão e realizar o balanço de massa do material metálico

O licor de lixiviação foi analisado por fluorescência de raios-X por energia dispersiva(EDXRF) para determinação dos metais presentes.

3.3.2.5 Fluorescência de raios-X por energia dispersiva

A fim de determinar a concentração do índio presente no licor dos ensaios de lixiviação, foi feita uma caracterização usando-se a técnica de fluorescência de raios-X de energia dispersiva (EDXRF). A técnica usa a radiação eletromagnética para gerar interações entre as partículas das amostras, esta interação emite um raio-X característico para cada elemento, tornando-se possível a caracterização. O equipamento utilizado nas análises foi o Epsilon 3X da empresa Panalytical.

Para desenvolver o método analítico, foram utilizados 10 padrões com concentrações de 1,4, 8,12,16, 20, 25, 50, 75 e 100ppm.

Com a caracterização dos materiais e do óxido de estanho e índio (ITO) presente nas telas de LCD, foi possível determinar os parâmetros dos ensaios hidrometalúrgicos.

3.4 Processamento hidrometalúrgico

Para iniciar o processo hidrometalúrgico, a amostra cominuída de LCD foi submetida a pré-processamento de perda ao fogo para eliminação da fração polimérica, pois o polímero hidrofílico pode interferir no processo de lixiviação e na caracterização por EDXRX.

Cerca de 1,5kg das telas de cristal líquido cominuídas foram colocadas em forno tipo mufla a 550ºC, por 180min, com taxa de aquecimento de 10 ºC.min^{-1}.

Após a queima, o material foi homogeneizado e quarteado em amostras de aproximadamente 20g.

Para avaliar as condições do processo hidrometalúrgico para extração de índio contido no óxido de estanho e índio (ITO) das telas de LCD, foram elaborados Diagramas de Pourbaix com o auxílio do software HSC Chemistry 6.0, tanto para o índio quanto para o estanho foram consideradas as temperaturas de 25°C, 40°C e 60°C.

Também foram construídos os diagramas de especiação para determinar as espécies formadas entre o índio, o estanho com água régia e com os ácidos sulfúrico, nítrico e clorídrico.

Com os Diagramas de Pourbaix e de especiação, foi possível determinar alguns parâmetros adotados na rota hidrometalúrgica.

3.4.1 Lixiviação ácida

Através da avaliação dos diagramas de potencial/equilíbrio foi possível estabelecer algumas variáveis do processo para determinar a condição que melhor extrai o índio. Para tanto, foram realizados ensaios utilizando o esquema representado na Figura 19.

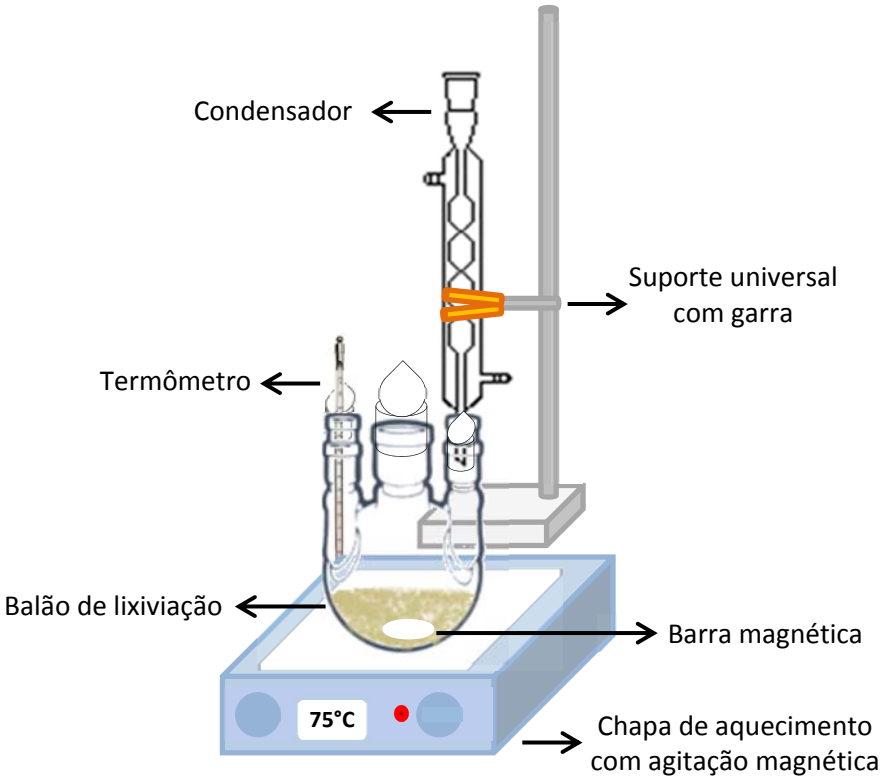


Figura 19 – Esquema dos ensaios de lixiviação ácida[61]

A Figura 19 apresenta o esquema simplificado do processo hidrometalúrgico de extração de índio, composto por balão de fundo chato acoplado ao condensador a

fim de evitar evaporação. O sistema não pode ser completamente fechado para não ter rompimento da vidraria provocada pela liberação de vapores.

Os parâmetros controlados foram: tipo de agente lixiviante; tempo de lixiviação; temperatura do processo; relação sólido/líquido; e concentração do agente lixiviante.

3.4.1.1 Variação do tipo de agente lixiviante, tempo e temperatura

Realizou-se os ensaios em balão de fundo chato com capacidade para 1L e agitação magnética constante. Utilizou-se uma relação sólido/líquido de 1:10, ou seja, para cada 1g de tela de cristal líquido para 10mL de solução ácida na concentração de 1M. O volume total de agente lixiviante utilizado foi de aproximadamente 200mL.

Foram estudadas três variáveis e a influência de cada uma delas entre si (Tabela 5):

- tempo: 0,5h; 1h; 2h; e 4 h;
- temperatura: 25°C; 40°C e 60ºC; e
- tipo de agente lixiviante: ácidos clorídrico, nítrico e sulfúrico – 1M.

Tabela 5 – Ensaios de lixiviação ácida variando o agente lixiviante, temperatura e tempo

Temperatura (ºC)	25°C			40°C			60°C		
Agente lixiviante	HCl	HNO_3	H_2SO_4	HCl	HNO_3	H_2SO_4	HCl	HNO_3	H_2SO_4
Tempo (h)	0,5 1 2 4			0,5 1 2 4			0,5 1 2 4		

Durante os ensaios, foram retiradas alíquotas de 5mL para análise química por fluorescência de raios-X (EDXRF).

Filtrou-se as alíquotas em papel de filtro quantitativo de velocidade rápida previamente pesados. A fração sólida foi colocada em estufa a 60ºC por 48h e

posteriormente pesada. Já o licor foi encaminhado para análise química por fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF), para quantificação do índio.

3.4.1.2 Variação de tempo, temperatura e concentração da solução de ácido sulfúrico

Realizou-se ensaios em balões de 5 bocas com capacidade para 1L e agitação magnética. Utilizou-se amostras de tela de cristal líquido de aproximadamente 20g com relação sólido/líquido fixa de 1/10, sendo o agente lixiviante uma solução de ácido sulfúrico.

Foram estudadas três variáveis e a influência de cada uma delas entre si (Tabela 6):

- tempo: 0,5h; 1h; 2h; 3h e 4h;
- temperatura 50°C, 60°C, 70°C e 80°C;
- concentração do agente lixiviante: ácido sulfúrico 0,1M; 1,0M e 2,0M

Tabela 6 – Ensaios de lixiviação com ácido sulfúrico variando concentração de ácido, temperatura e tempo

Concentração da solução de ácido sulfúrico (M)	0,1	1,0	2,0
Temperatura (ºC)	50 60 70 80		
Tempo (h)	0,5 1 2 3 4		

As alíquotas coletadas nos intervalos de tempo foram filtradas em papel de filtro quantitativo de velocidade rápida, previamente pesados. A fração sólida foi colocada para secagem em estufa e então pesada, enquanto o filtrado foi encaminhado para análise química por fluorescência de raios-X (EDXRF) para quantificação do índio.

3.4.1.3 Variação da relação sólido/líquido

Realizou-se ensaios durante 4h em balões de 5 bocas com capacidade para 1L, sob agitação magnética constante e a temperatura de 60°C. Utilizou-se amostras de aproximadamente 40g para os ensaios de relação sólido/líquido 1:1 e 1:2, e de aproximadamente 20g para os ensaios com relação sólido/líquido 1:5 e 1:10 solução de ácido sulfúrico como agente lixiviante, conforme Tabela 7.

Foram estudadas duas variáveis e as influências entre si:

- relação sólido/líquido:1/1; 1/2,1/5 e 1/10
- concentração do agente lixiviante: 1,0M

Tabela 7 – Ensaios de lixiviação com ácido sulfúrico a relação sólido-líquido

Concentração da solução de ácido sulfúrico (M)	1,0			
Relação sólido/líquido (g/mL)	1/1	1/2	1/5	1/10

Após a realização dos ensaios, a solução foi filtrada em papel de filtro quantitativo de velocidade rápida, previamente pesado. A fração sólida foi colocada em estufa e, quando seca, pesada. O licor foi encaminhado para análise química em EDX para quantificação do índio.

3.4.1.4 Caracterização: análise química por fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF)

O mesmo procedimento de análise utilizado para caracterizar o licor de água régia foi desenvolvido para determinação de índio nos licores de lixiviação ácida, provenientes das rotas hidrometalúrgicas.

3.4.1.5 Fluxograma do processamento das LCDs

Na Figura 20, é apresentado o fluxograma do processo utilizado na rota física e de caracterização, e na Figura 21 o fluxograma da rota hidrometalúrgica.

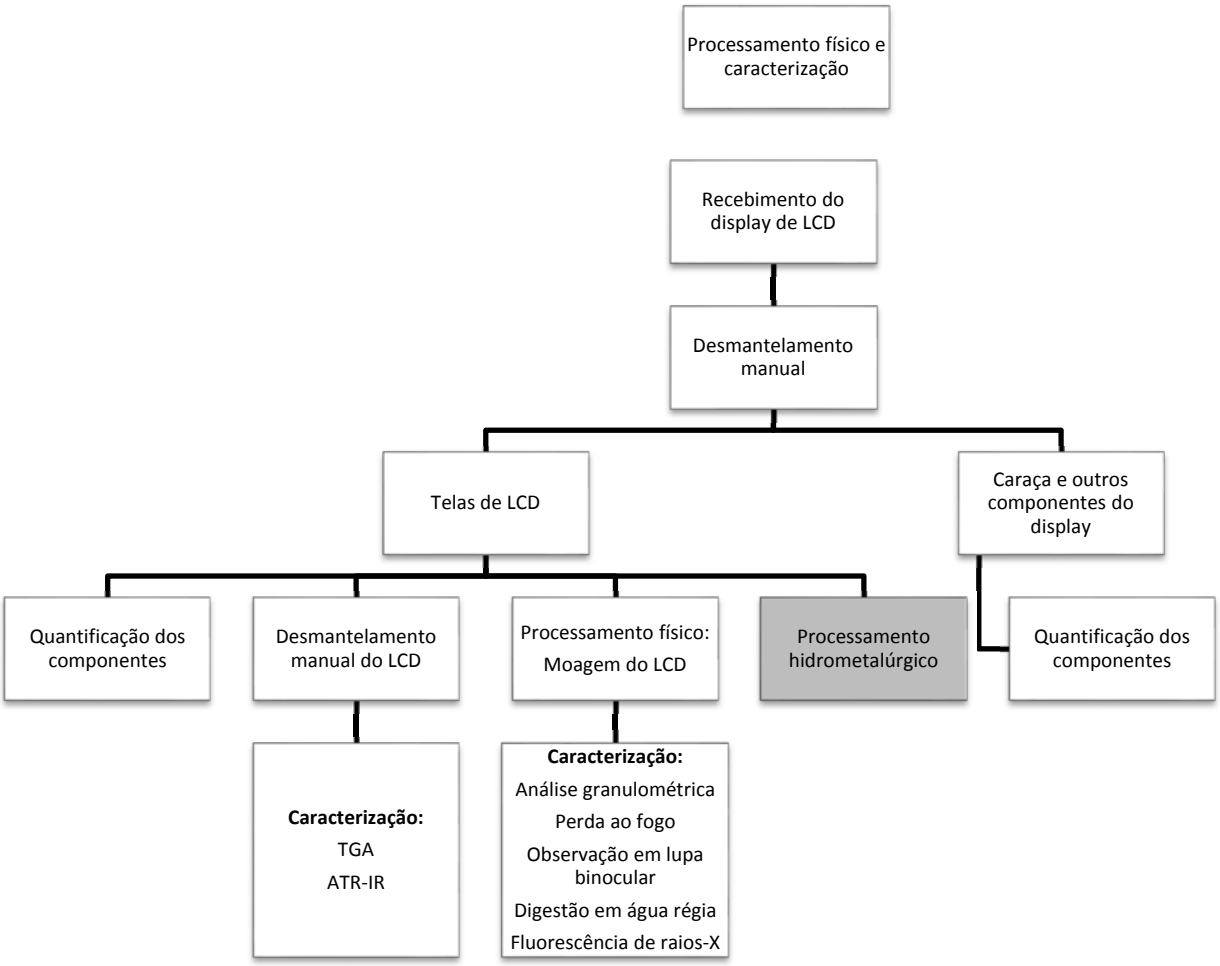


Figura 20 – Fluxograma da rota física

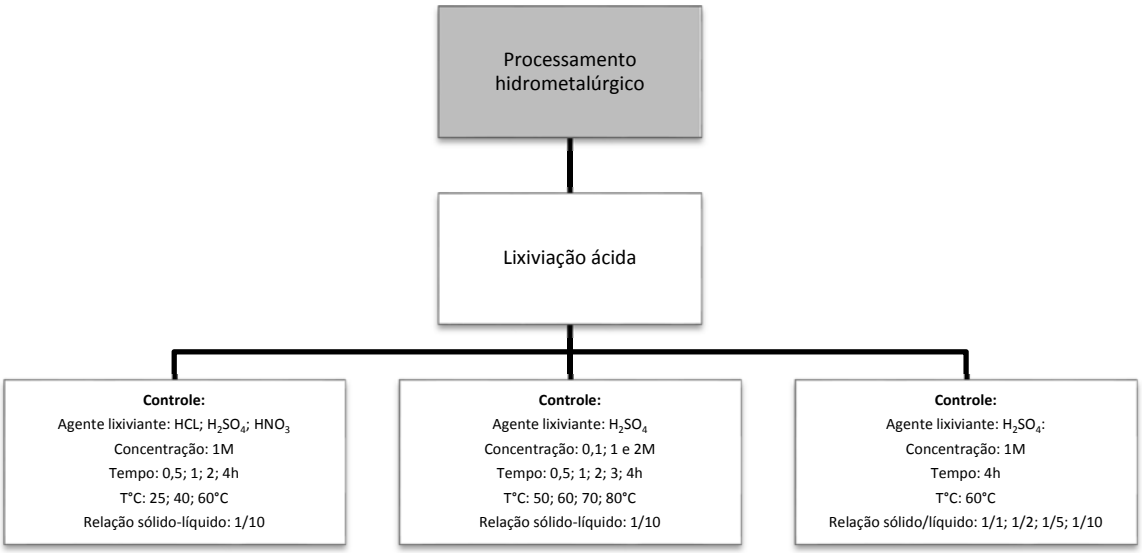


Figura 21 – Fluxograma da rota hidrometalúrgica

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Identificação, quantificação e segregação dos componentes das telas de LCD

Após desmantelamento manual dos *displays*, fez-se a pesagem dos componentes e calculou-se a porcentagem em massa de cada. Os resultados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Porcentagem em massa dos componentes dos displays de LCD

	% em massa
Tela de Cristal Liquido	19,61
Moldura Metálica + Adesivo	3,36
Suporte de Lâmpadas	4,26
Painel Traseiro	35,85
Polarizadores + Acrílico	28,51
Moldura Plástica	1,75
Lâmpadas de LED + Adesivo	6,24
Cabos + Conector Lâmpadas + Borracha + Adesivo	0,29
Parafusos	0,12
Total	**100,00**

Na Tabela 8, pode-se observar que a tela de cristal líquido corresponde acerca de 19% em massa, sendo que o LCD é de 1,9 kg e o total do display aproximadamente 10 kg.

Com a tela de LCD, foi realizada a segregação dos componentes. Também foi feita a avaliação da porcentagem em massa de cada um destes componentes (Tabela 9).

Tabela 9 – Porcentagem em massa dos componentes das telas de cristal líquido

Componente	(g)	(%)
Vidro	7,82	89,22
Primeira camada de polímero (Transparente)	0,30	3,45
Segunda camada de polímero (Cinza)	0,34	3,87
Terceira camada de polímero (Transparente)	0,30	3,46
Total	**8,76**	**100,00**

Conforme Tabela 9, foi possível identificar que a tela de LCD possui um sanduíche de vidro e polímeros, onde o vidro possui duas lâminas e em seu interior se encontra o cristal líquido e o óxido de estanho e índio (ITO). As duas faces externas dos vidros possuem um grupo de polímeros, um analisador e outro polarizador, identificados como primeira, segunda e terceira camada de polímero, sendo que o primeiro e o terceiro polímeros são transparentes e o segundo é cinza.

Estes polímeros serão caracterizados nas etapas subsequentes, assim como o óxido de estanho e índio (ITO).

4.2 Processamento físico e caracterização.

4.2.1 Ensaios de caracterização

Todos os ensaios envolvidos na caracterização foram associados a fim de identificar e quantificar os componentes das telas de LCD. A caracterização foi desenvolvida em duas etapas.

4.2.1.1 Primeira etapa: Caracterização da fração polimérica do polarizador e analisador das telas de LCD.

Nesta etapa foram desenvolvidos ensaios a fim de caracterizar principalmente os polímeros presentes nas telas de LCD. Assim, foram utilizadas as técnicas de: analise termogravimétrica e espectroscopia de infravermelho.

4.2.1.2 Análise termogravimétrica - TGA

Os resultados da analise termogravimétrica são apresentados no termograma da Figura 22.

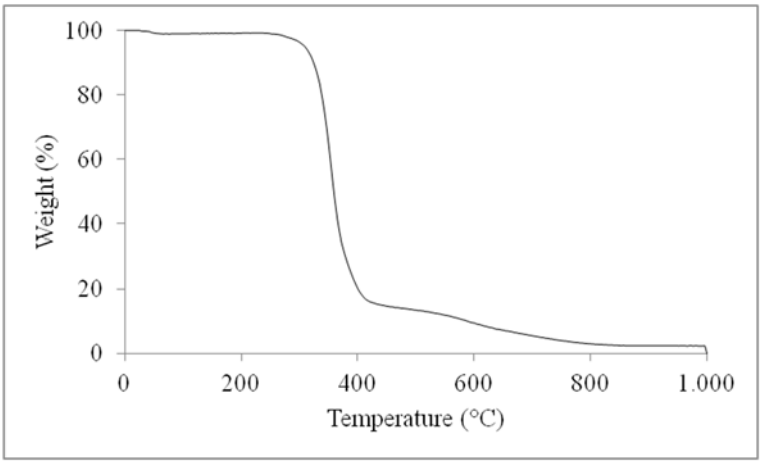


Figura 22 – Termograma TGA

O termograma obtido após análise termogravimétrica (TGA) mostrou que o polímero estudado apresenta perda de massa em dois estágios. O primeiro ocorre próximo a 300ºC e o segundo se inicia em torno de 500ºC, representando respectivamente a degradação térmica do triacetato de celulose e a evolução do mesmo, por meio de carbonização, resultando na formação de cinzas[20].

4.2.1.3 Espectrometria de infravermelho por refletância total atenuada (ATR-IR)

Verificou-se, após análises de infravermelho, que as três camadas de polímeros que compõem o polarizador são as mesmas três do analisador. Desta forma, somente um espectrograma de cada polímero foi apresentado.

Na Figura 23, na Figura 24 e na Figura 25 são apresentados os espectrogramas de infravermelho para os polímeros da primeira (transparente), da segunda (cinza) e da terceira (transparente) camadas, respectivamente.

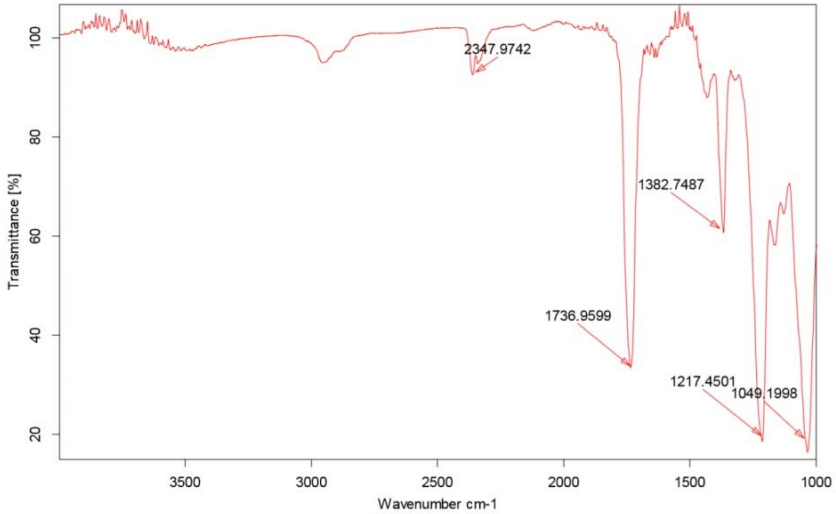


Figura 23 - Espectrograma de infravermelho da primeira camada de polímero (polímero transparente)

A Tabela 10 apresenta os grupos funcionais correspondentes aos comprimentos de onda encontrados no polímero transparente.

Tabela 10 – Grupos funcionais em relação ao comprimento de onda encontrados no espectrograma de infravermelho do polímero transparente

Comprimento de onda (cm^{-1})	**Grupo Funcional**	**Comportamento**
2347	•≡•	Ligação tripla, estiramento
1736	C=O	Carbonila com ligação de hidrogênio intermolecular e vibração de estiramento
1382	C-H	Cadeia polimérica, vibração de flexão no plano
1217	O-H	Acetato de cadeia polimérica
1049	C-C	Cadeia polimérica

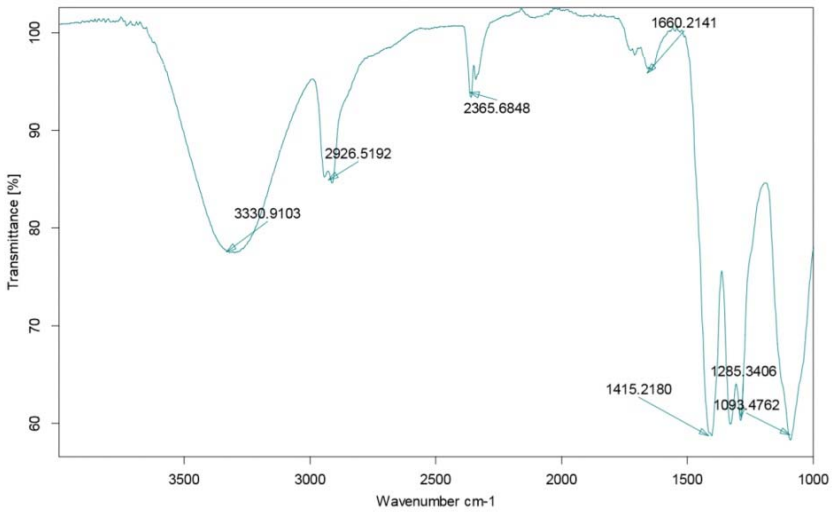


Figura 24 - Espectrograma de infravermelho da segunda camada de polímero (polímero cinza)

A Tabela 11 apresenta os grupos funcionais correspondentes aos comprimentos de onda encontrados no polímero cinza.

Tabela 11 – Grupos funcionais em relação ao comprimento de onda encontrados no espectrograma de infravermelho do polímero cinza

Comprimento de onda (cm^{-1})	**Grupo Funcional**	**Comportamento**
3330	O-H	Vibração de estiramento; Indica a presença de um álcool
2926	C-H	Vibrações de estiramento
2365	•≡•	Ligação tripla, estiramento
1660	C-H	Flexão no plano, indica cadeia polimérica
1415	C-H	Flexão no plano, indica cadeia polimérica
1285	C=C	Dupla ligação, estiramento
1093	C-C	Estiramento, indica cadeia polimérica

Comparando-se os grupos funcionais encontrados no espectro do polímero cinza (Figura 25) com os espectros encontrados na caracterização de LCDs de aparelhos celulares[29], também do polímero cinza, pode-se verificar que as regiões e as vibrações do material analisado são semelhantes às encontradas para o poli (álcool) vinil.

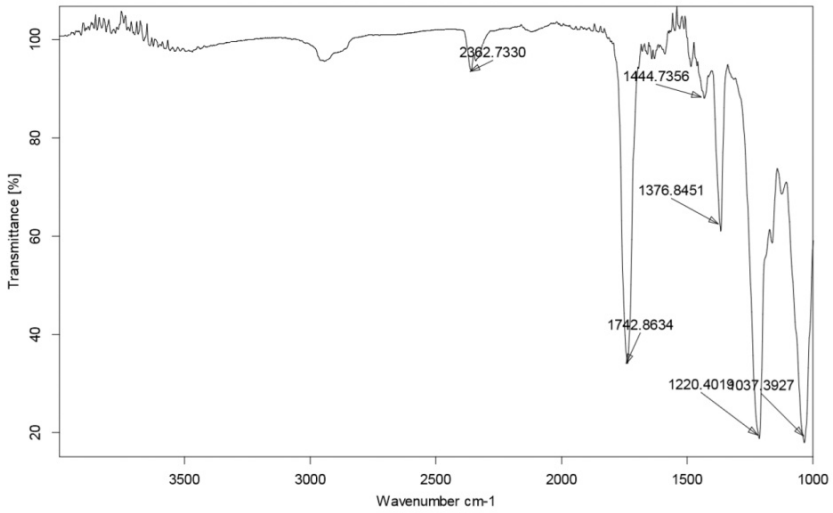


Figura 25 - Espectrograma de infravermelho da terceira camada de polímero (polímero transparente)

Comparando os espectrogramas da Figura 23 e da Figura 25, foi possível identificar que os polímeros transparentes das telas de LCD são de triacetato de celulose, pois possuem os mesmos grupos funcionais.

Comparando-se os espectros obtidos neste trabalho com os encontrado por Tavares (2006)[29], verificou-se que os polímeros da primeira e da terceira camadas correspondem ao triacetado de celulose, enquanto que o espectro do polímero da segunda camada corresponde ao poli (álcool) vinil.

Portanto, após a caracterização dos polímeros do polarizador e analisador tem-se os seguintes resultados :

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

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

4.2.1.4 Segunda etapa - Caracterização das telas de LCD cominuídas.

4.2.2 Análise granulométrica

A distribuição granulométrica foi realizada com telas de cristal líquido após cominuição e os resultados podem ser visualizados na Figura 26.

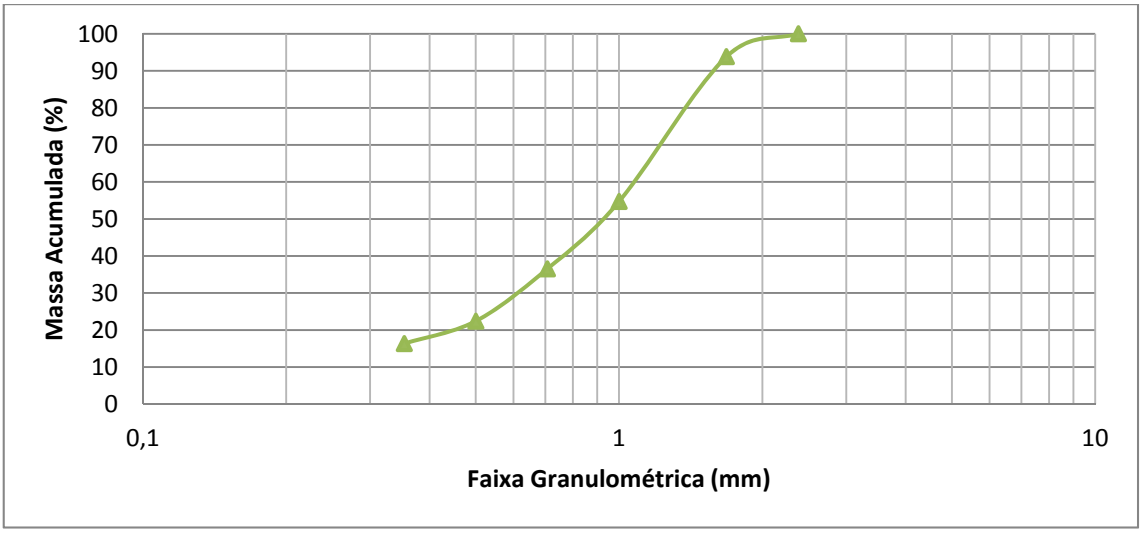


Figura 26 – Distribuição granulométrica

Conforme Figura 26, cerca de 94% do material tem tamanho inferior a 1,68mm. Cerca de 54% é menor que 1mm e 40% encontra-se na faixa granulométrica +1,000 - 1,680.

4.2.3 Perda ao fogo

Após o ensaio granulométrico fez-se análise de perda ao fogo de todas as frações obtidas para se determinar a quantidade de polímeros e vidro em cada uma delas. Os resultados encontram-se na Tabela 12.

Tabela 12– Caracterização dos materiais poliméricos e cerâmicos das frações granulométricas

Faixa Granulométrica (mm)	Polímeros (%)	Vidro (%)
+1,680	50,84	49,16
+1,000 - 1,680	13,53	86,47
+0,707 - 1,000	4,73	95,27
+0,500 - 0,707	2,56	97,44
+0,354 - 0,500	3,04	96,96
-0,345	3,41	96,59

Fazendo o balanço de massa utilizando o percentual retido em cada fração granulométrica e o quanto se obteve de polímero nas mesmas, verificou-se que aproximadamente 10,8% da tela de cristal líquido é composta por polímeros. Resultado corroborado pelo balanço de massa realizado com as massas das camadas poliméricas após ensaio de separação em água.

Além disso, foi possível verificar que os polímeros concentram-se nas frações granulométricas de maior abertura (+1,680; +1,000 - 1,680). Este comportamento provavelmente ocorre devido a uma menor eficiência do processo de moagem utilizado na cominuição do material polimérico presente.

Nas frações abaixo de 1mm encontramos uma massa bem menor de polímeros, o que pode ser interessante para o processo de recuperação do índio, visto que o mesmo encontra-se presente na fração de vidro.

Apesar da possibilidade de apenas algumas frações ser possivelmente vantajosa, optou-se por trabalhar com a amostra como um todo devido a presença de polímeros hidrofílicos, que poderiam se solubilizar durante o processo de lixiviação e interferir na extração do índio ou na posterior análise química da amostra. Uma alternativa seria desenvolver um método de separação desses polímeros porém, como a recuperação dos mesmos não é o objetivo deste trabalho, optou-se pela queima dessa fração como forma de pré-tratamento do material.

4.2.4 Observação em lupa binocular

Com as frações granulométricas do LCD cominuído realizou-se observação em lupa binocular e as imagens obtidas são apresentadas na Figura 27.

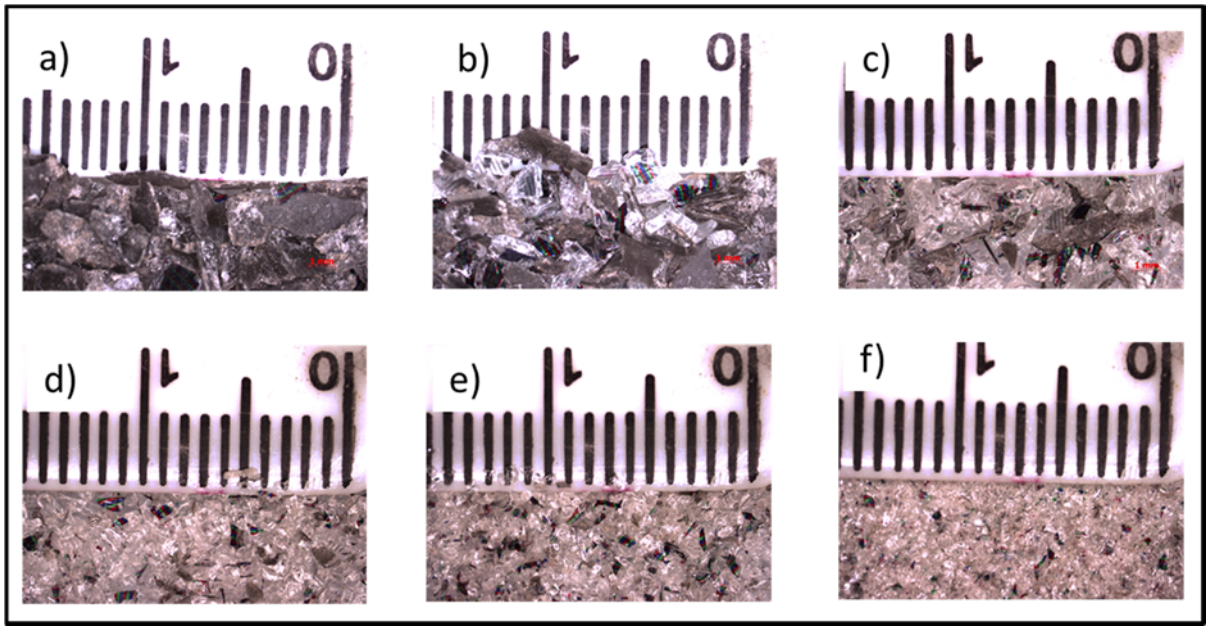


Figura 27 – Observação em lupa binocular das frações granulométricas do LCD cominuído: a) +1,680mm; b) +1,000 - 1,680mm; c) +0,707 - 1,000mm; d) +0,500 - 0,707mm; e) +0,354 - 0,500mm; e f) -0,345mm

O intuito da analise das amostras através da utilização da lupa binocular era a observação do material após moagem. Os resultados obtidos foram coerentes com os dados encontrados na analise de perda ao fogo, onde as duas frações com maior granulometria apresentaram maior quantidade de polímeros (material com coloração cinza escuro, devido à presença do polímero dopado com iodo).

4.2.5 Digestão em água régia e análise química por fluorescência de raios-X

A quantificação do índio presente nas telas de cristal líquido foi concluída após a análise química do licor lixiviado proveniente da digestão em água régia.

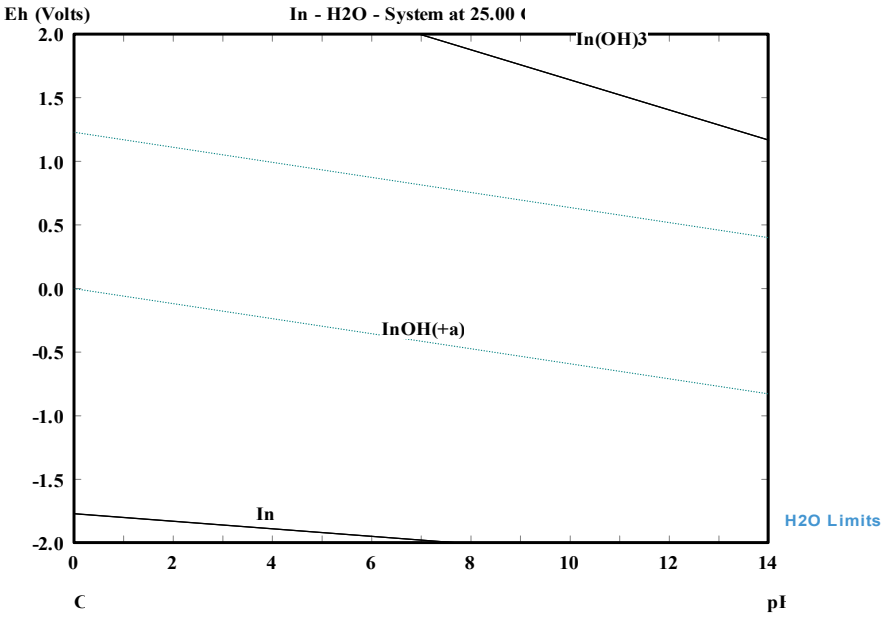
Com o LCD cominuído e já pré-tratado por perda ao fogo, foi possível determinar a porcentagem em peso do índio presente no óxido de estanho e índio (ITO) das LCDs.

Nos ensaios conduzidos a 25°C por 24h, foi possível determinar que 0,024% em massa de índio encontrava-se presente no vidro. Este valor esta de acordo com resultado encontrado por Ruan *et al.* (2012)[43], que testou diferentes agentes lixiviantes e encontrou em média, cerca de 300mg/kg de material pré-tratado, o que corresponde a 0,03% em massa de índio.

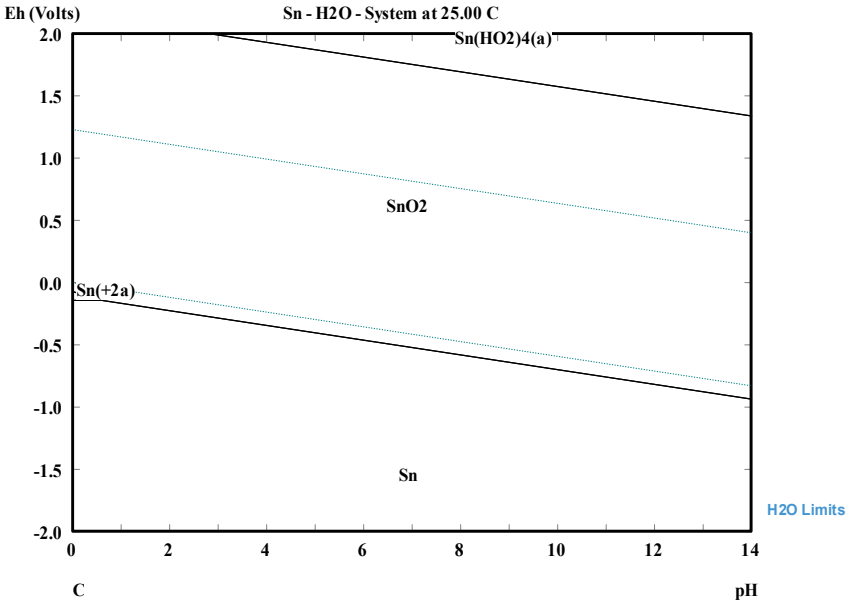
4.3 Processamento hidrometalúrgico

O processamento hidrometalúrgico envolveu a avaliação dos parâmetros: agente lixiviante; tempo; temperatura; relação sólido/líquido e concentração de agente lixiviante.

Os Diagramas de Pourbaix foram simulados com o auxílio do software HSC Chemistry 6.0, tanto para o índio quanto para o estanho foram consideradas as temperaturas de 25°C, 40°C e 60°C, conforme Figura 28, Figura 29 e Figura 30 respectivamente, a fim de avaliar as condições do processo hidrometalúrgico para extração de índio contido no óxido de estanho e índio (ITO) das telas de LCD.



(a)



(b)

Figura 28 – Diagrama de potencial e pH do (a) índio e (b)estanho a 25°C

A faixa de dissolução de índio ocorre na fase InOH(+a) que fica na faixa de pH de 0 a 14 e no potencial de oxi-redução de -1,7 a 2,0 volts.

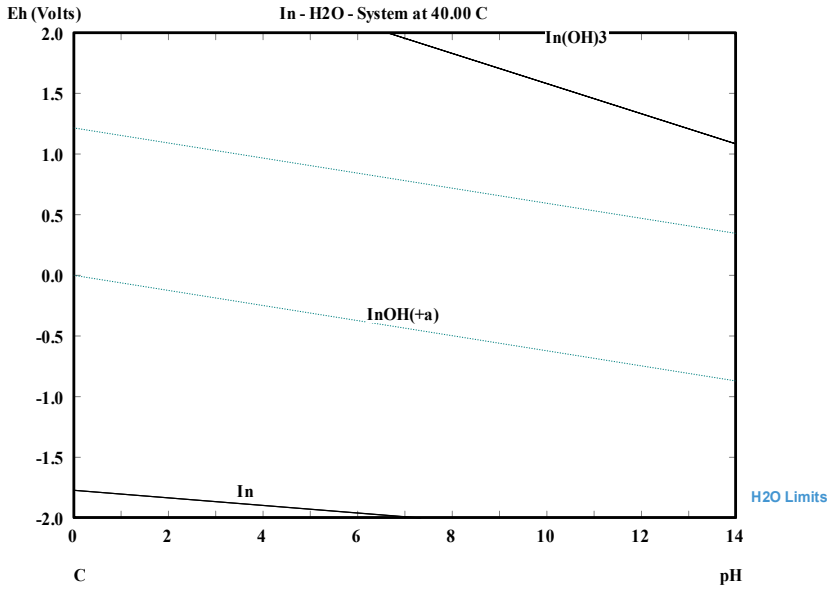
A faixa de dissolução do estanho ocorre na fase de Sn (+2a) que fica na faixa de pH de 0 a 0,5 e no potencial de oxi-redução de 0 a -0,1.

Avaliando os metais de forma isolada, pode-se verificar que é possível a extração de índio em pH 7, portanto poderia ser feita a extração em água, contudo o

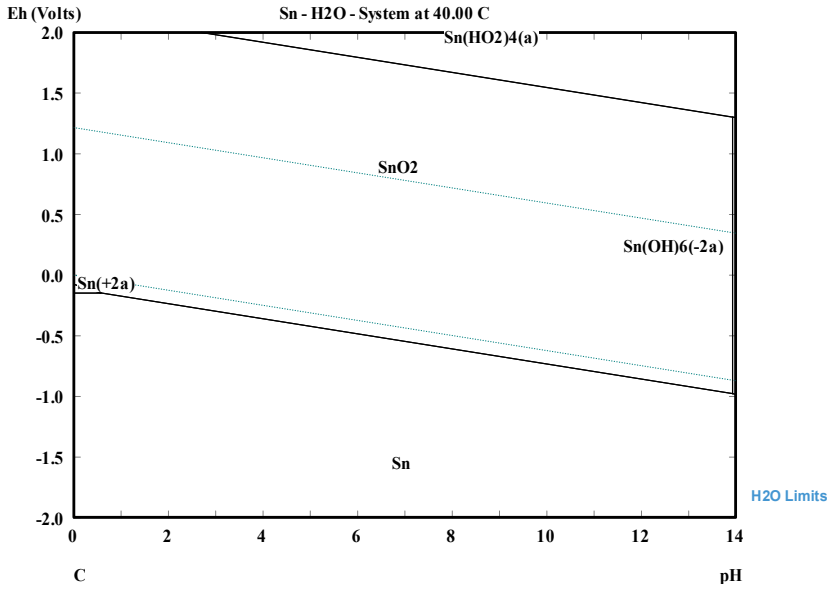
óxido de estanho pode interferir na lixiviação do óxido de índio, desta forma deve-se avaliar as condições de extração do estanho, que é mais restrita que o índio.

Com a variação da concentração e da temperatura pode-se ter afetado a área de solubilidade dos dois metais em estudo.

Desta forma analisou-se o diagrama de potencial e pH do índio e do estanho em temperaturas de 40°C e 60°C, conforme Figura 29 e Figura 30.



(a)



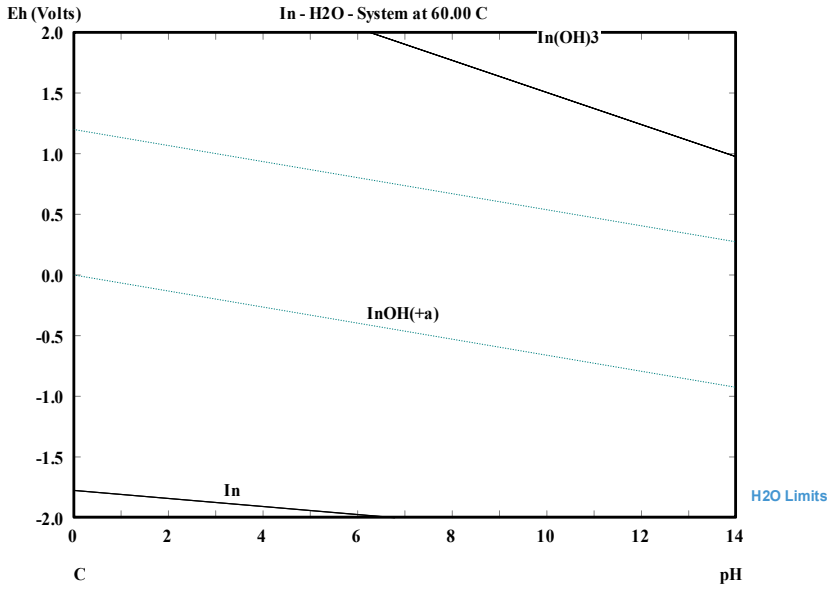
(b)

Figura 29 - Diagrama de potencial e pH do (a) índio e (b) estanho a 40°C

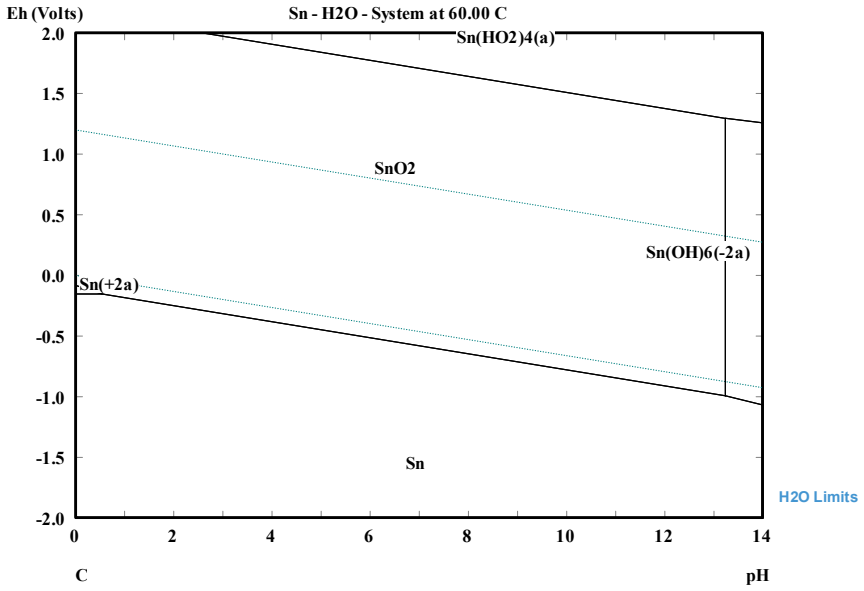
Comparando as fases solúveis e insolúveis do índio e do estanho a 25°C com índio e estanho a 40°C, observa-se que para o índio a 40°C a fase de $In(OH)_3$ aumenta no sentido da direita para a esquerda, em pH 6,5 a 14, no potencial 1,2 a 2,0V, contudo não altera consideravelmente a fase de solubilidade do índio.

No caso do estanho a 40°C, observa-se um aumento discreto da fase $Sn(HO_2)_4$ (a) no sentido da direita para a esquerda, em pH 3,0 a 14, no potencial 1,2 a 2,0V; e o surgimento da fase $Sn(OH)_6$ (-2a).

Igualmente, foram feitos os Diagramas de Pourbaix para óxido de estanho e índio (ITO), a fim de observar o efeito da temperatura na lixiviação dos metais de estudo.



(a)



(b)

Figura 30 - Diagrama de potencial e pH do (a) índio e (b) estanho a 60°C

Avaliando-se os diagramas de potencial e pH do índio e do estanho observou-se que as áreas de dissolução dos metais não tiveram alteração significativa com o aumento da temperatura.

Considerando as espécies formadas com a reações química entre o índio e estanho com água régia, ácidos sulfúrico, nítrico e clorídrico, fez-se a avaliação dos diagramas de especiação, conforme Figura 31, Figura 32, Figura 33 e Figura 34.

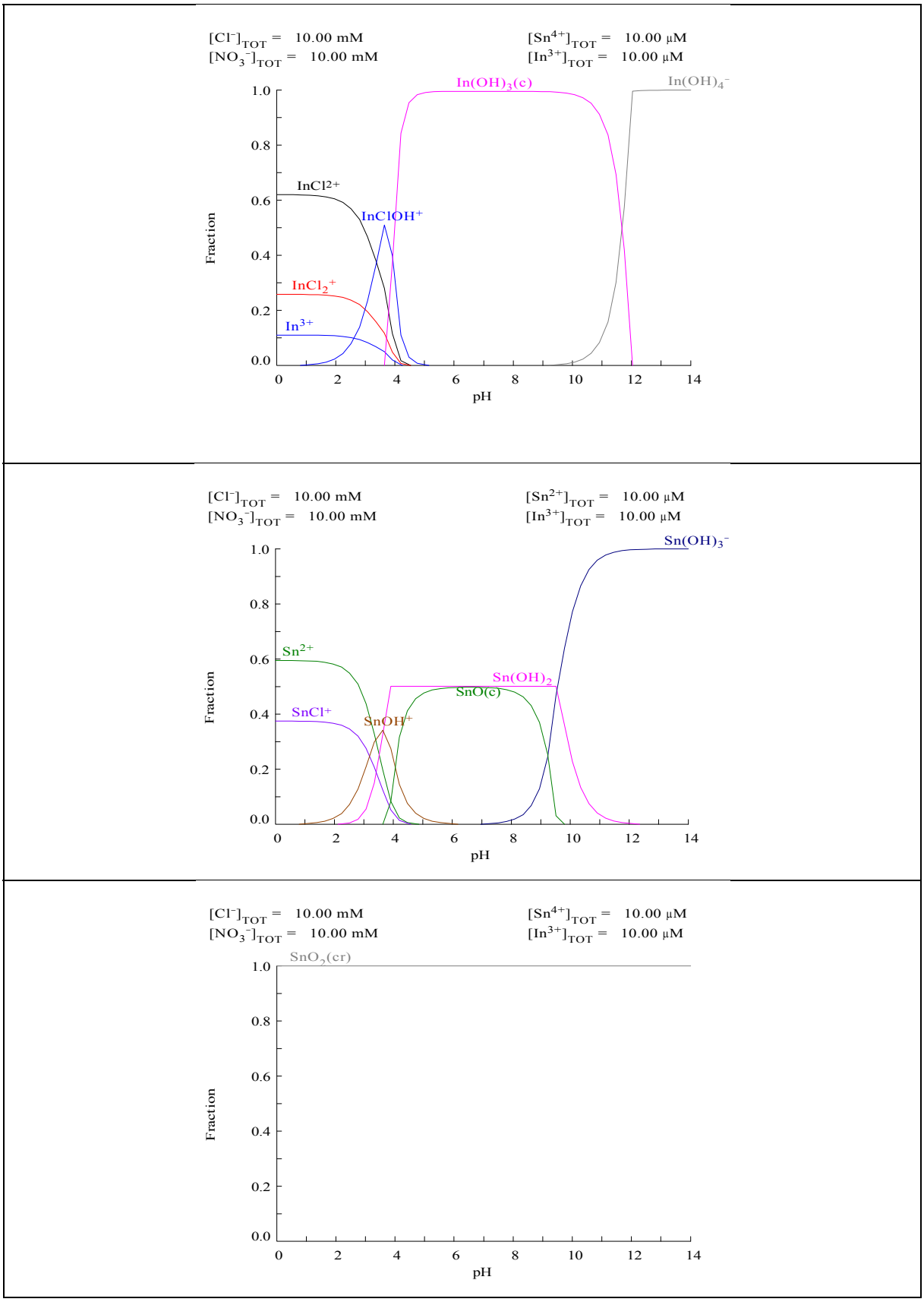


Figura 31 – Diagrama de especiação do índio e estanho em água régia

Em água régia, é possível verificar a solubilidade de índio e estanho na forma de cloreto, esta solubilidade ocorre preferencialmente em pH ácido de 0 a 2,5, contudo não tem a formação de substância solúvel formada por estanho 4+, pois o mesmo se apresenta na forma de óxido insolúvel.

Como a água régia é a mistura de ácidos clorídrico e nítrico, pode-se ter a formação de cloreto de índio I e III.

Em pH alcalino, acima de 10, tem-se a formação de complexo alcalino com índio e estanho, considerando que o ITO das LCDs fica impregnado em uma lâmina de vidro e que o vidro pode ser atacado por substâncias alcalinas, o licor da lixiviação por processo alcalino pode conter outros elementos presentes no vidro, o que inviabilizaria o processo de lixiviação alcalina, favorecendo assim rota hidrometalúrgica de extração de índio e estanho em pH ácido.

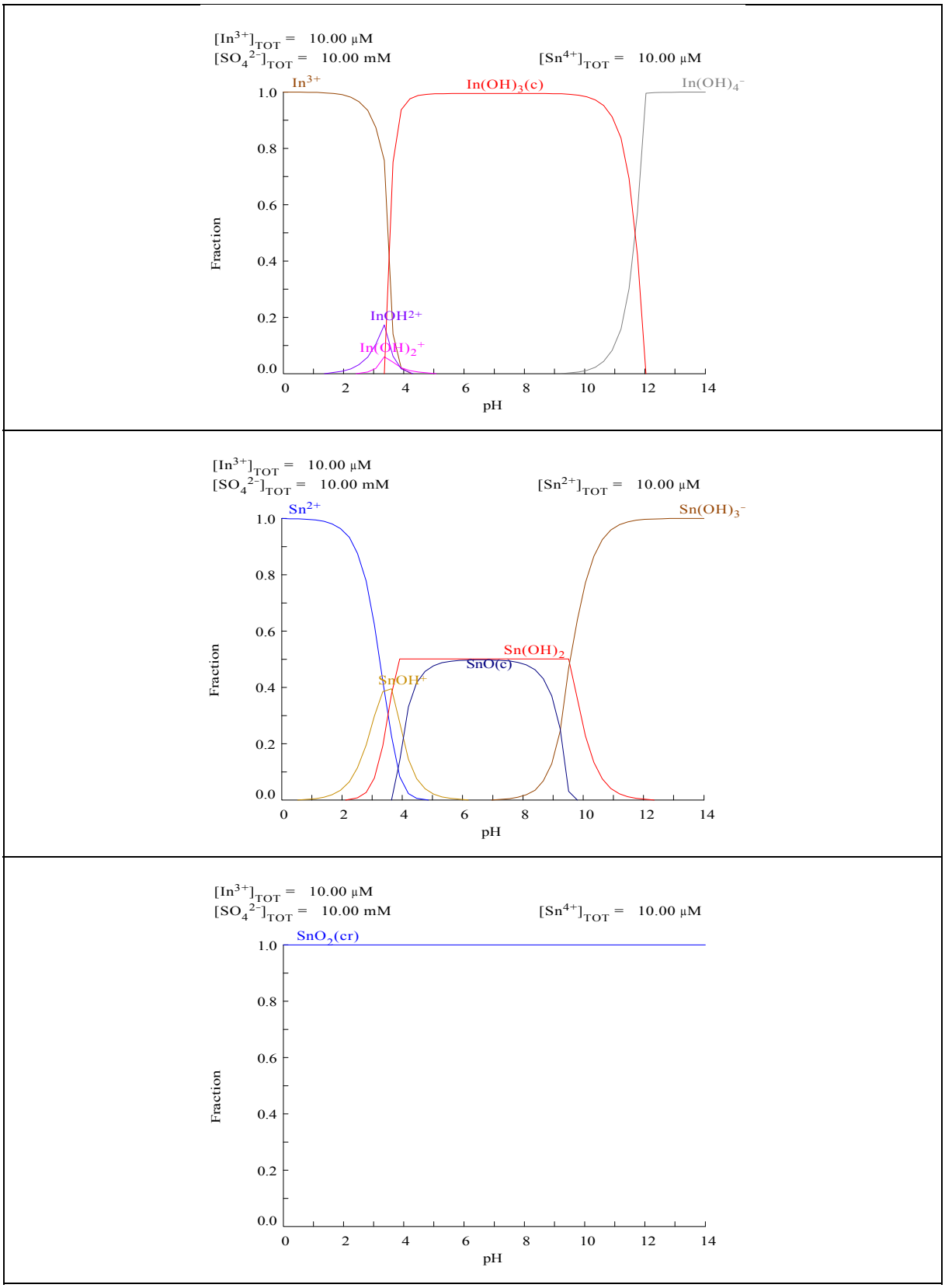


Figura 32 – Diagrama de especiação do índio e estanho em ácido sulfúrico

Em pH de 0 a 3,3 tem-se 100% de formação de sulfato de índio III, na fase solúvel, e em pH de 0 a 1,7 tem-se a formação de sulfato de estanho II solúvel,

enquanto que para estanho 4+ não existe forma solúvel, somente na forma de óxido insolúvel.

O faixa de solubilidade do índio com ácido sulfúrico é maior que a faixa de pH de solubilidade do índio para água régia.

Já para o estanho, observa-se que a faixa de pH diminui (0 a 1,7) em meio sulfúrico, comparado com a água régia (pH de 0 a 2,5)

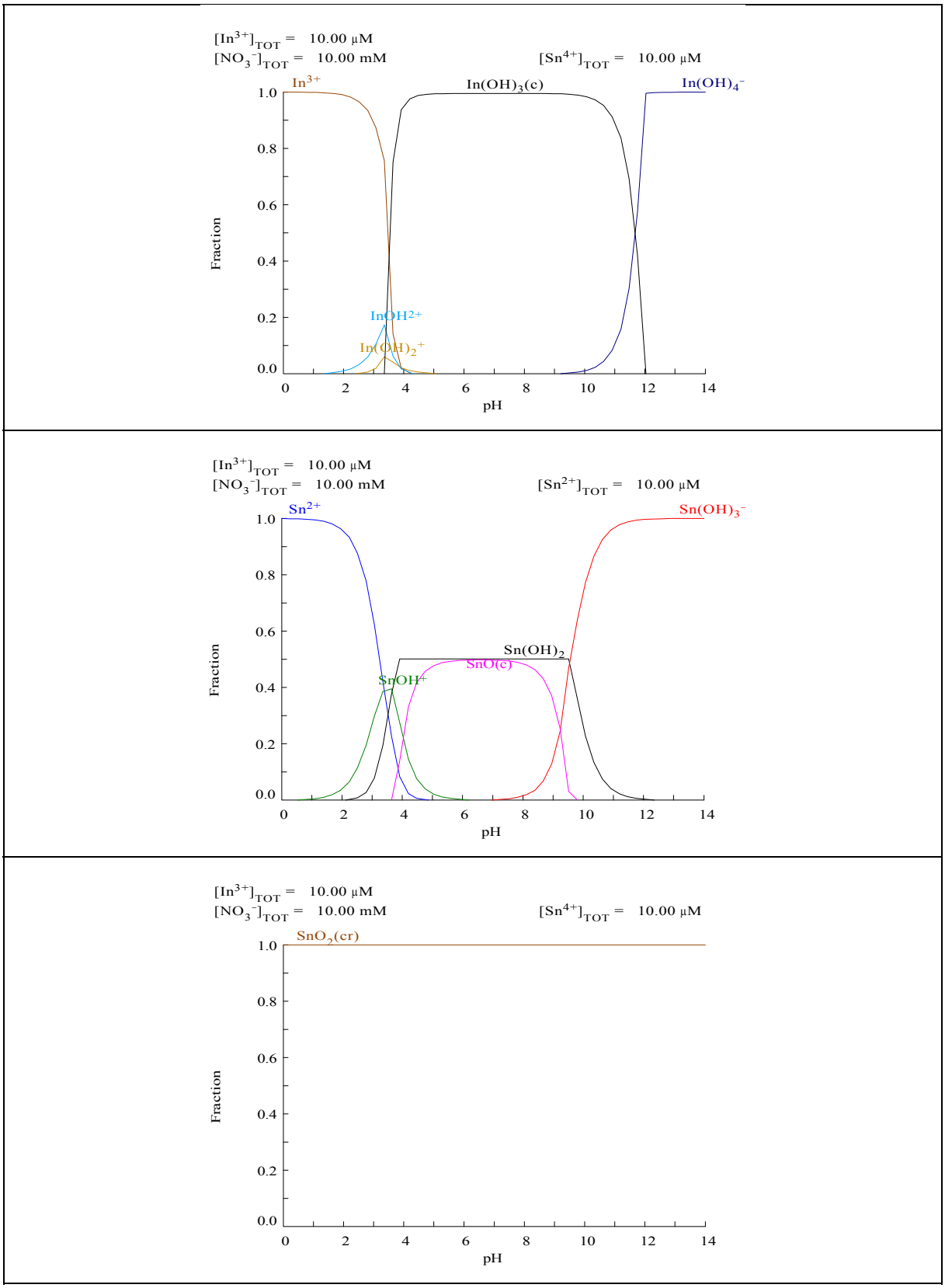


Figura 33 – Diagrama de especiação do índio e estanho em ácido nítrico

A faixa de pH de solubilização de índio é de 0 a 3 e do estanho é de 0 a 1,7, sendo composto por nitrato de índio III e nitrato de estanho II.

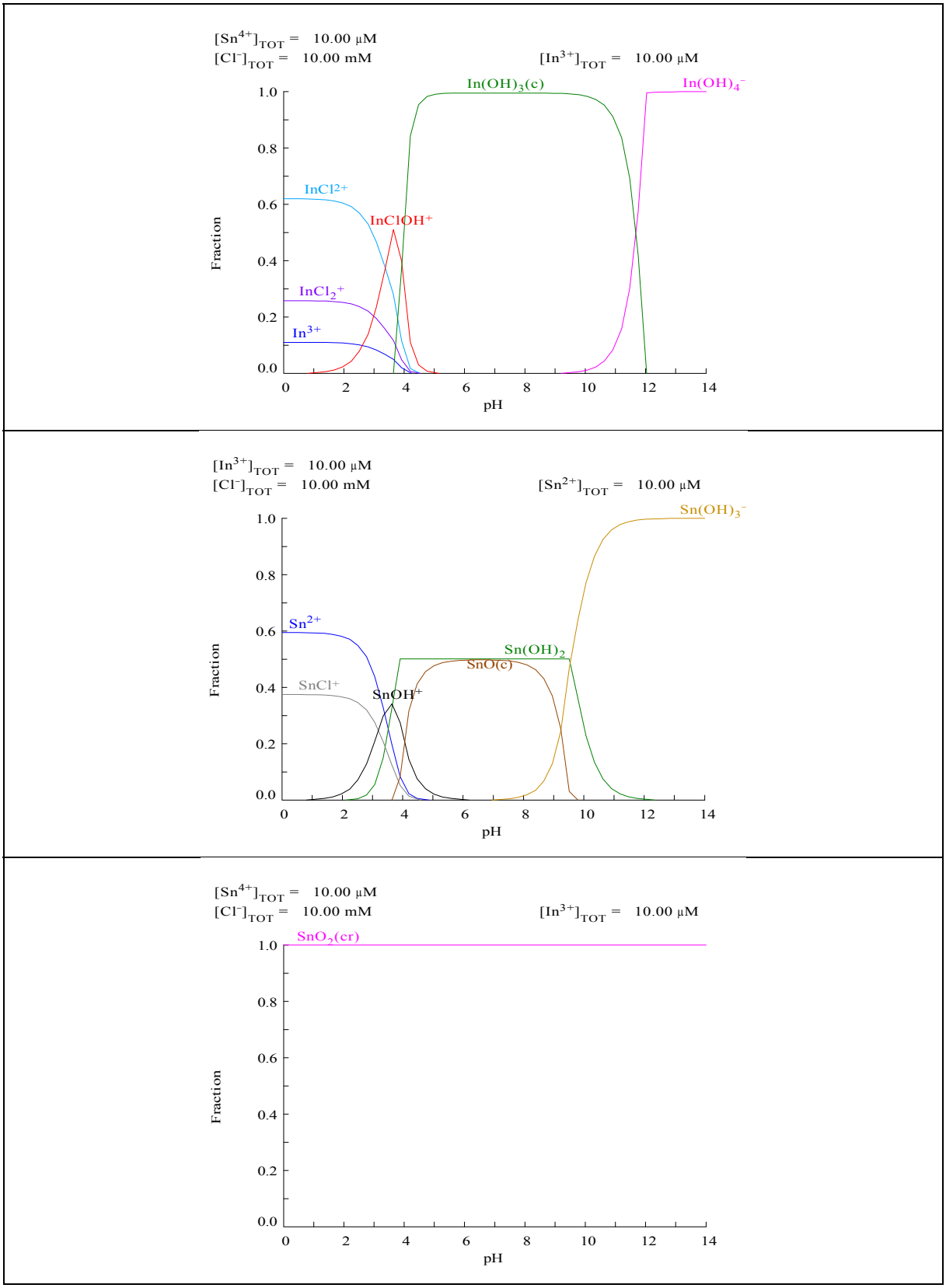


Figura 34 – Diagrama de especiação do índio e estanho em ácido clorídrico

Os sais de índio e estanho podem ser formados em pH de 0 a 2,5, cujo comportamento se assemelha a água régia.

A diferença entre a lixiviação com água régia e ácido sulfúrico é que no ácido sulfúrico somente forma o sulfato de índio III e o sulfato de estanho II, enquanto que na água régia tem-se a formação de 3 fases diferentes de índio e 2 fases de estanho, podendo apresentar diferentes propriedades e comportamento para rotas de extração por solvente, cristalização, cementação e eletrobtenção e ainda pode não ocorrer a formação de alguma destas fases pois o objeto de estudo é o óxido de índio e estanho em seu estado reduzido.

Considerando que o óxido de estanho e índio tem comportamento específico de dissolução é possível que o índio somente seja lixiviado quando o estanho também sofrer lixiviação, portanto os parâmetros que podem contribuir para a dissolução do ITO devem estar associados à faixa de dissolução do estanho, que é mais restrita que do índio.

Sendo a faixa mais restrita de dissolução de estanho estabeleceu-se a faixa de extração de ITO em pH de 0 a 0,5, no potencial de 0 a -0,1V.

Como a reação é possível em potencial zero, isto é, sem adição de agente redutor ou oxidante, optou-se somente pela avaliação da concentração de ácido, para promover a alteração de pH dos ensaios de lixiviação ácida.

Tendo em vista que o pH deve ser inferior a 0,5 para promover a lixiviação de estanho, adotou-se o calculo de pH, através da equação:

$$pH = -\log [H^+] \qquad (1)$$

sendo:

pH = potencial hidrogeniônico

$[H^+]$ = concentração do ácido utilizado na lixiviação

Desta forma foi possível avaliar a concentração das soluções ácidas que deveriam ser utilizadas no processo de lixiviação.

Com base neste cálculo se estabeleceu as concentrações molares para os ácidos clorídrico, sulfúrico e nítrico, conforme Tabela 13.

Tabela 13 – Concentração e pH de ácido clorídrico, sulfúrico e nítrico utilizados na rota hidrometalúrgica

Concentração molar (mol/L)	pH
0,1	1
1	0
2	-0,3

Adotou-se concentração molar de ácidos a 0,1M, pois avalia a extração de índio independente da extração de estanho, pois o Sn teria extração em concentração molar abaixo de 0,3M e, portanto, 0,1M não promove a extração de estanho, somente de índio.

Desta forma, os resultados dos ensaios de lixiviação ácida com 0,1M indicariam que a lixiviação de índio é independente da extração de estanho.

Adotou-se a concentração de 2M para representar o dobro da situação ideal encontrada pelos diagramas avaliados que é de 1M, a fim de garantir que o ácido presente seria suficiente para a extração de estanho e índio.

Todos os licores de lixiviação foram analisados por EDX.

4.3.1 Lixiviação ácida

A lixiviação de índio foi expressa em % de extração, que foi calculada a partir dos resultados de EDX.

4.3.1.1 Variação de agente lixiviante, tempo e temperatura

Os resultados da porcentagem de extração de índio controlando as variáveis: agente lixiviante, tempo e temperatura são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14– Porcentagem de extração de índio através de lixiviação ácida, variando agente lixiviante, temperatura e tempo

Agentes Lixiviantes	**HCl (1M)**			**HNO_3 (1M)**			**H_2SO_4 (1M)**		
Temperatura	25°C	40°C	60°C	25°C	40°C	60°C	25°C	40°C	60°C
Tempo (h)	Extração de In (%)								
0,5	16,49	23,77	27,49	14,18	20,29	20,54	22,85	24,10	51,50
1	18,45	26,19	30,59	16,44	22,80	21,51	24,81	25,82	51,50
2	20,25	28,54	33,68	18,58	26,03	22,68	27,03	31,05	55,90
4	23,51	31,55	35,36	21,30	26,52	23,35	29,08	34,06	61,00

Na Tabela 14, são apresentados os resultados obtidos através da técnica EDXRF. Com estes valores, foi possível identificar que, para qualquer faixa de temperatura, o ácido que apresentou a maior porcentagem de extração de índio foi o ácido sulfúrico.

A Tabela 14 apresenta as porcentagens de extração de índio obtidas para esses ensaios com HCl, HNO_3, H_2SO_4 que foram utilizadas na construção das curvas presentes na Figura 35, na Figura 36 e na Figura 37, respectivamente, que apresentam a evolução da extração de índio com o tempo para os três ácidos e as três temperaturas ensaiadas.

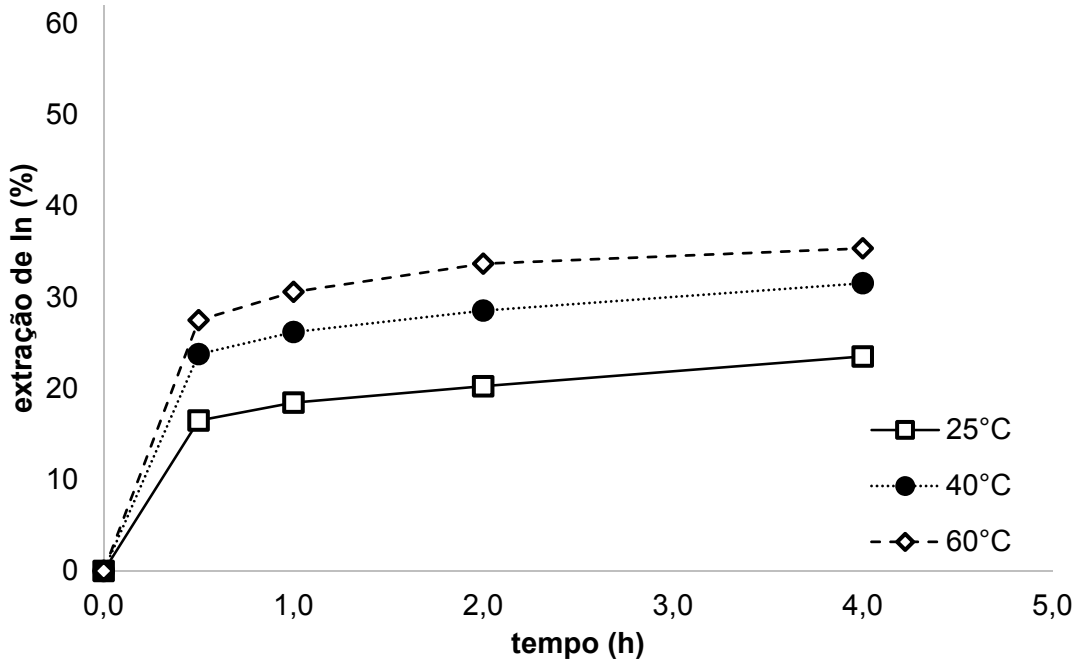


Figura 35 - Efeito da temperatura e do tempo de lixiviação ácida em HCl sobre a dissolução de índio de telas de LCD cominuídas

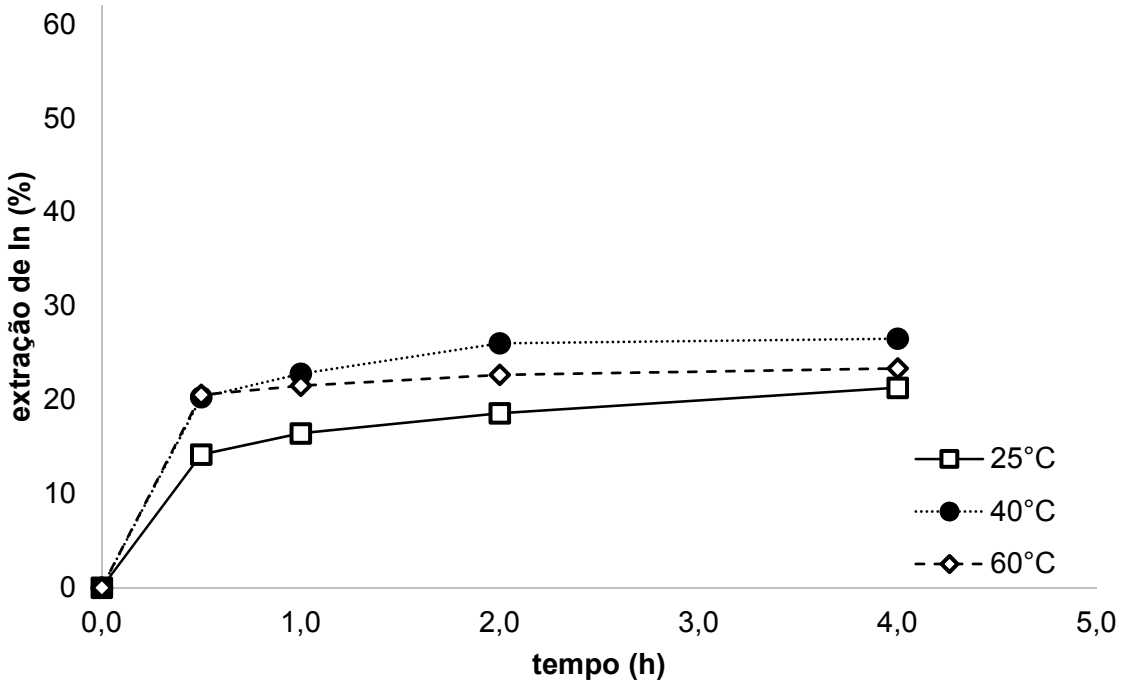


Figura 36 - Efeito da temperatura e do tempo de lixiviação ácida em HNO_3 sobre a dissolução de índio de telas de LCD cominuídas

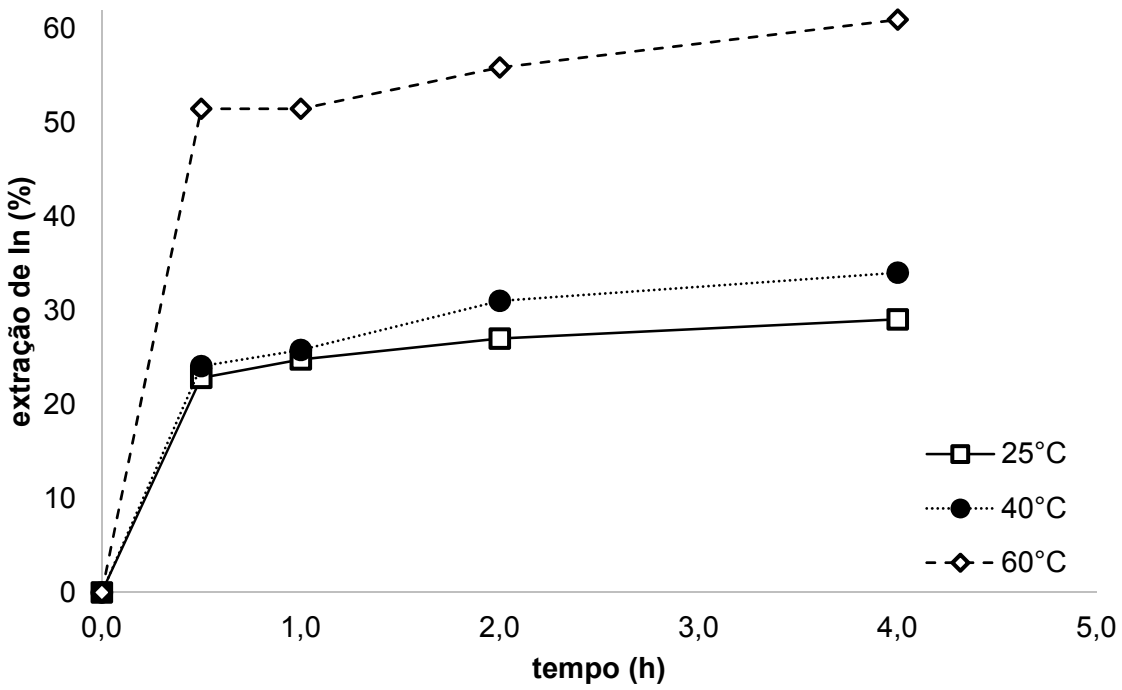


Figura 37 - Efeito da temperatura e do tempo de lixiviação ácida em H_2SO_4 sobre a dissolução de índio de telas de LCD cominuídas

O formato das curvas na Figura 35, na Figura 36 e na Figura 37 permite concluir que, para as condições acima, os ensaios podem ser encerrados após 2 horas, não havendo necessidade de prolongá-los até 4 horas. Essas duas horas a mais de ensaio promoveram a extração de menos de 5% de índio a mais em relação aos valores extraídos nas duas horas iniciais.

Os dados dos ensaios de extração de índio também permitem identificar o ácido sulfúrico (H_2SO_4) como o agente lixiviante mais eficaz no processo de dissolução do índio e manutenção deste elemento em solução dentre os três ácidos utilizados, uma vez que foi possível atingir um percentual de extração superior a 60% quando utilizado H_2SO_4 a 60ºC, enquanto as extrações, na mesma temperatura, foram da ordem de 35% para HCl e 23% para o HNO_3. Por este motivo, o H_2SO_4 foi escolhido como agente lixiviante para os ensaios subsequentes, nos quais foram avaliados a influência da concentração deste ácido sobre a extração do índio. A Figura 37 indica que o aumento da temperatura de 25ºC para 60ºC aumenta a extração, após duas horas de ensaio, de 27% para 56%, razão pela qual foram realizados ensaios de lixiviação nas temperaturas de 50ºC, 60ºC, 70ºC e 80ºC.

Mesmo que os três ácidos avaliados sejam classificados como ácidos fortes e se dissociam totalmente em água, a diferença principal que existe entre eles é que os

ácidos clorídrico e nítrico são voláteis a temperatura ambiente, enquanto o ácido sulfúrico somente volatiliza sob aquecimento. Além disso, a concentração utilizada de cada ácido (1M) garante que o pH da solução lixiviante se mantenha em zero, valor ideal para a dissolução de índio e estanho.

A ordem de preferência de extração de índio foi com ácido sulfúrico, depois ácido clorídrico e em seguida ácido nítrico, este comportamento pode ser justificado devido a que o ácido nítrico é oxidante, portanto não favorece a dissolução do estanho, já que a dissolução de tal metal ocorre preferencialmente em potencial redutor. Considerando que o índio só pode ser extraído juntamente com o estanho, então a lixiviação do ITO seria prejudicada pela ação do nitrato, e ocorreria preferencialmente com o ácido clorídrico e sulfúrico.

Com os resultados desta etapa pode-se concluir que o melhor agente lixiviante é o ácido sulfúrico, a 60°C, em 4h de extração.

4.3.1.2 Variação de tempo, temperatura e concentração da solução de ácido sulfúrico

Com os resultados obtidos no ensaio anterior (variação do agente lixiviante, tempo e temperatura), determinou-se que o ácido sulfúrico foi o agente lixiviante com melhor desempenho na extração de índio e que, portanto, ele seria utilizado para o estudo a ser desenvolvido nesta etapa.

Tabela 15 – Porcentagem de extração de índio através da lixiviação com ácido sulfúrico variando tempo, temperatura e concentração de ácido

Temp.	**50°C**			**60°C**			**70°C**			**80°C**		
Conc. H_2SO_4 (M)	0,1	1,0	2,0	0,1	1,0	2,0	0,1	1,0	2,0	0,1	1,0	2,0
Tempo	% de Extração de In											
0,5h	17,8	46,5	46,5	24,2	51,5	59,3	34,6	51,5	51,0	42,4	57,0	57,5
1h	23,3	54,3	54,3	36,3	51,5	59,3	37,5	51,8	55,4	52,5	58,0	58,4
2h	40,1	55,3	56,4	50,6	55,9	59,9	56,0	56,6	60,0	56,0	60,1	61,0
3h	46,1	56,2	56,8	55,5	56,8	59,9	56,0	56,8	60,0	56,2	61,0	61,0
4h	55,8	56,2	56,9	56,0	61,0	61,3	56,0	61,0	61,3	56,2	61,0	63,2

Como pode ser observado na Tabela 15, o máximo de extração de índio foi próximo a 63%, sendo que os resultados mais consistentes foram obtidos com a concentração 1M a temperaturas a partir de 60°C e tempo de 4h, e com a concentração 2M a temperaturas acima 60°C e tempos a partir de 2h.

Não foi atingido 100% de extração de índio, pois provavelmente o ITO não teve contato com o ácido, devido a que o processo original de fabricação de LCD é feito por sputtering (pulverização catódica), sendo assim o processo de cominuição dever ser focado para a pulverização do LCD a fim de aumentar a área superficial do ITO assim como melhorar a sua exposição aos agentes lixiviantes.

Os valores obtidos nesses ensaios estão resumidos na Tabela 15, cujos dados foram utilizados para construção das curvas presentes na Figura 38,na Figura 39,na Figura 40 e na Figura 41.

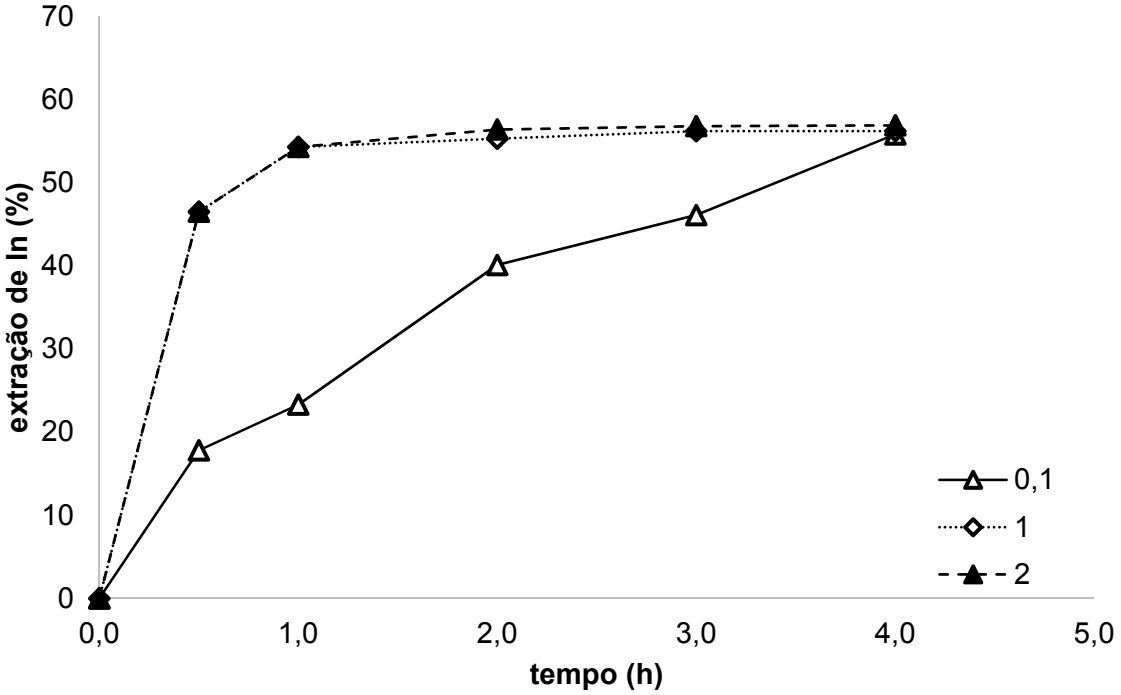


Figura 38– Efeito da temperatura e do tempo de lixiviação ácida em H_2SO_4 a 50ºC, em diferentes concentrações, sobre a dissolução de índio de telas de LCD cominuídas

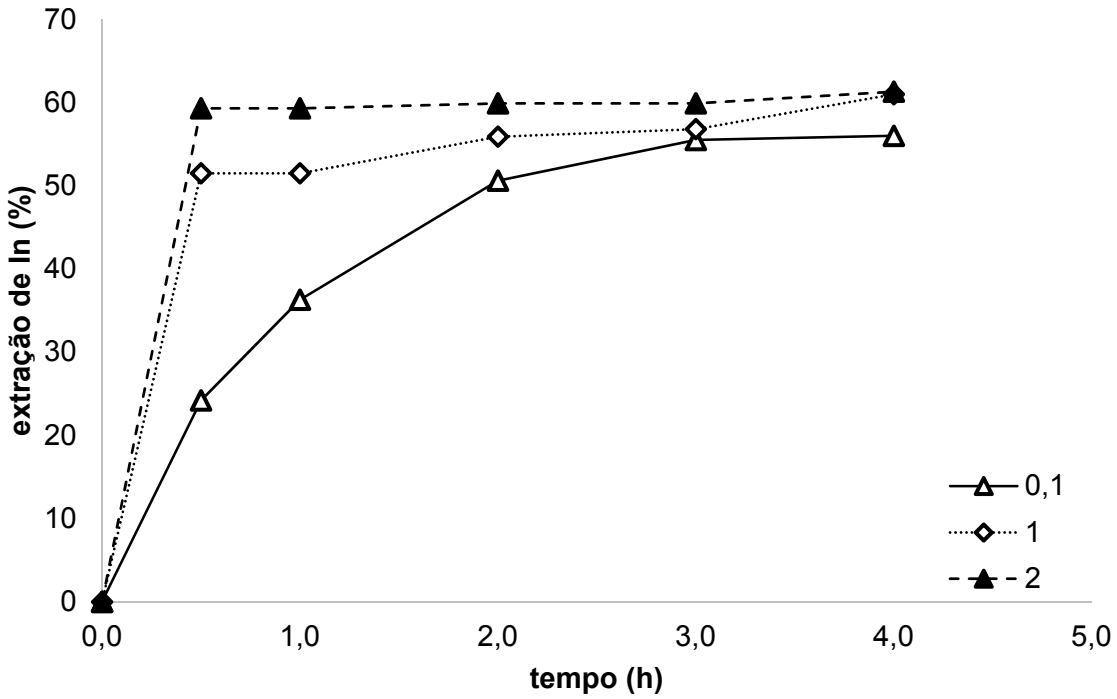


Figura 39– Efeito da temperatura e do tempo de lixiviação ácida em H_2SO_4 a 60ºC, em diferentes concentrações, sobre a dissolução de índio de telas de LCD cominuídas

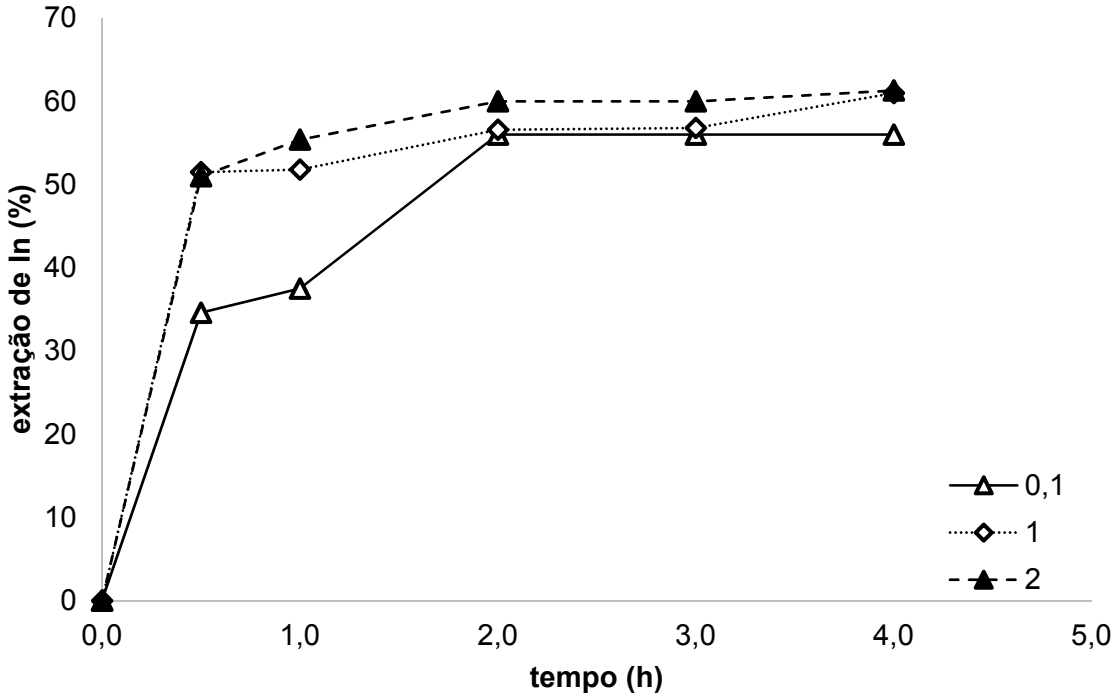


Figura 40– Efeito da temperatura e do tempo de lixiviação ácida em H_2SO_4 a 70ºC, em diferentes concentrações, sobre a dissolução de índio de telas de LCD cominuídas

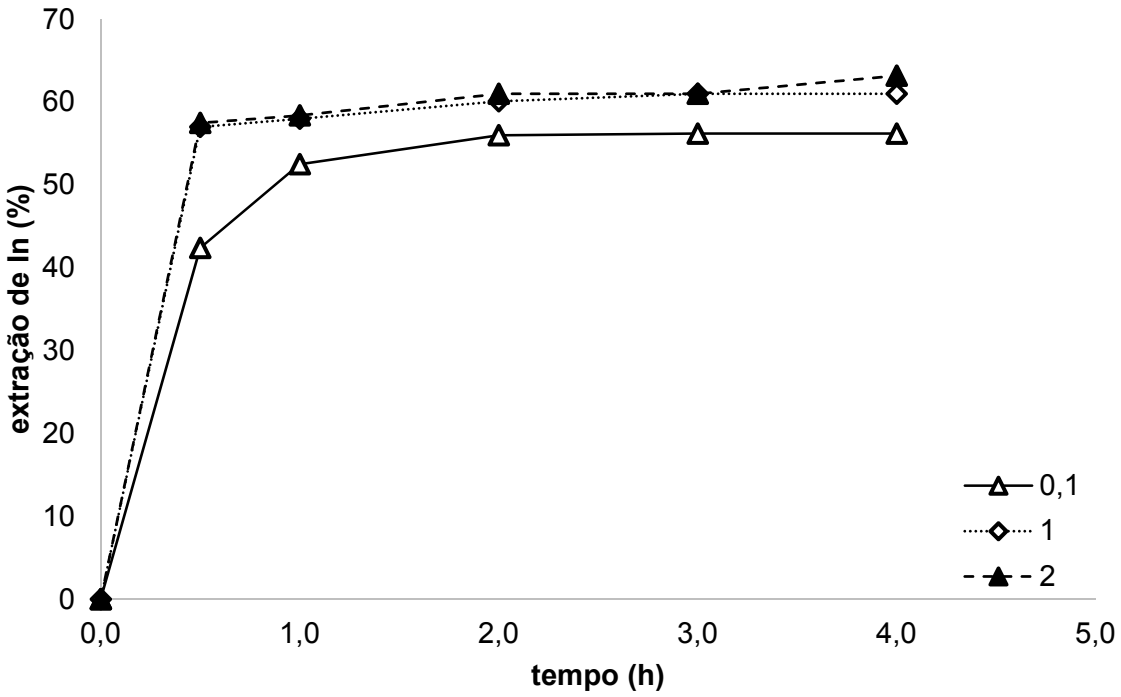


Figura 41– Efeito da temperatura e do tempo de lixiviação ácida em H_2SO_4 a 80ºC, em diferentes concentrações, sobre a dissolução de índio de telas de LCD cominuídas

Na Figura 38,na Figura 39,na Figura 40 e na Figura 41, verifica-se que os resultados obtidos para a concentração de H_2SO_4 de 0,1M sempre foram inferiores aos resultados obtidos para as concentrações de 1M e 2M, sendo que, entre elas, a variação da extração de índio para uma mesma temperatura e tempo, foi menor que 7% em relação ao que demonstrou maior extração.

Analisando o efeito da temperatura e do tempo, temos que, como esperado, as maiores porcentagens de extração foram para as temperaturas mais elevadas e para os tempos mais longos, no entanto se verificarmos essa variação para uma determinada concentração, para temperaturas acima de 60°C e tempos acima de 2h, ela é menor que 10%.

Portanto, conclui-se que a melhor condição para fazer a extração de índio é utilizando H_2SO_4 1M a temperatura de 60°C por um tempo mínimo de 2 horas.

4.3.1.3 Variação da relação sólido/líquido e da concentração da solução ácida

Nesta etapa, a avaliação dos resultados foi focada em identificar qual a melhor condição de extração de índio que consuma a menor quantidade de agente lixiviante, desta forma o licor resultante apresentaria maior concentração de índio, possibilitando outras rotas de purificação.

Os ensaios foram conduzidos com ácido sulfúrico, concentração 1M, a 60°C por 4h.

Tabela 16 – Porcentagem de extração de índio através da lixiviação com ácido sulfúrico variando a relação sólido/líquido

Conc. H_2SO_4 (M)	1,0	1,0	1,0	1,0
Relação sólido/líquido (g/mL)	1/1	1/2	1/5	1/10
% Extração de In	31,5	48,9	55,9	61,0
Conc. In (mg/L)	48,9	38,0	17,4	9,5

Com os resultados encontrados na Tabela 16 foi possível avaliar a relação sólido/líquido (S/L) entre resíduo de LCD cominuído e solução de ácido sulfúrico 1M.

Como esperado, a diminuição da razão sólido/líquido promove um aumento da extração de índio, o que pode estar relacionado com o aumento da disponibilidade de ácido para reação, bem como a melhora do transporte de reagentes e produtos até a interface de reação.

Na relação S/L 1/10,tem-se 61% de extração de índio, que corresponde a 9,5 mg/L, já na relação S/L 1/5 tem-se extração de 55,9%, valor que equivale a 17,4 mg/L de índio no licor ,portanto o processo de lixiviação ácida pode ser conduzido com relação sólido líquido 1/5.

Nas relações S/L 1/2 e 1/1 a concentração de índio deveria ser 5 e 10 vezes maior que a relação 1/10, respectivamente, contudo observa-se um decréscimo na extração de índio e, portanto diminuição de sua concentração em solução, este fato pode ser ocasionado no processo de lixiviação, já que a polpa de LCD e a solução ácida se tornam muito densas, e desta forma o sistema de agitação fica prejudicado, sendo assim, o contato de ácido com o ITO também diminui.

Desta forma, a lixiviação de índio pode ser conduzida na relação S/L 1/5 ou 1/10, contudo se considerar que uma relação S/L menor tem-se a minimização do consumo de ácido o ideal é a relação 1/5.

Para tentar identificar o mecanismo controlador da cinética de dissolução de índio em meio ácido, foi aplicado o método do tempo reduzido (ÇAMCI; AYDIN; ARSLAN, 2002[62]; MOOKHERJEE; RAY; MUKHERJEE, 1986[63]; MOURÃO, 1988[64]). Como discutido anteriormente, nas concentrações de 1 mol/L e 2 mol/L, praticamente toda dissolução do índio ocorreu na primeira meia hora, o que pode ser verificado pelo formato das curvas da Figura 38 a Figura 41: após essa primeira meia hora, o formato das curvas aproxima-se de um patamar. Por este motivo, não é possível aplicar o método do tempo reduzido para essas concentrações; para isso, seria necessária uma maior quantidade de dados no intervalo de 0 até 30 minutos. Assim, a identificação do mecanismo controlador da cinética de dissolução foi realizada para os dados referentes a concentração de 0,1 mol/L. Os resultados, baseados nos dados da Tabela 16, estão apresentados na Figura 42.

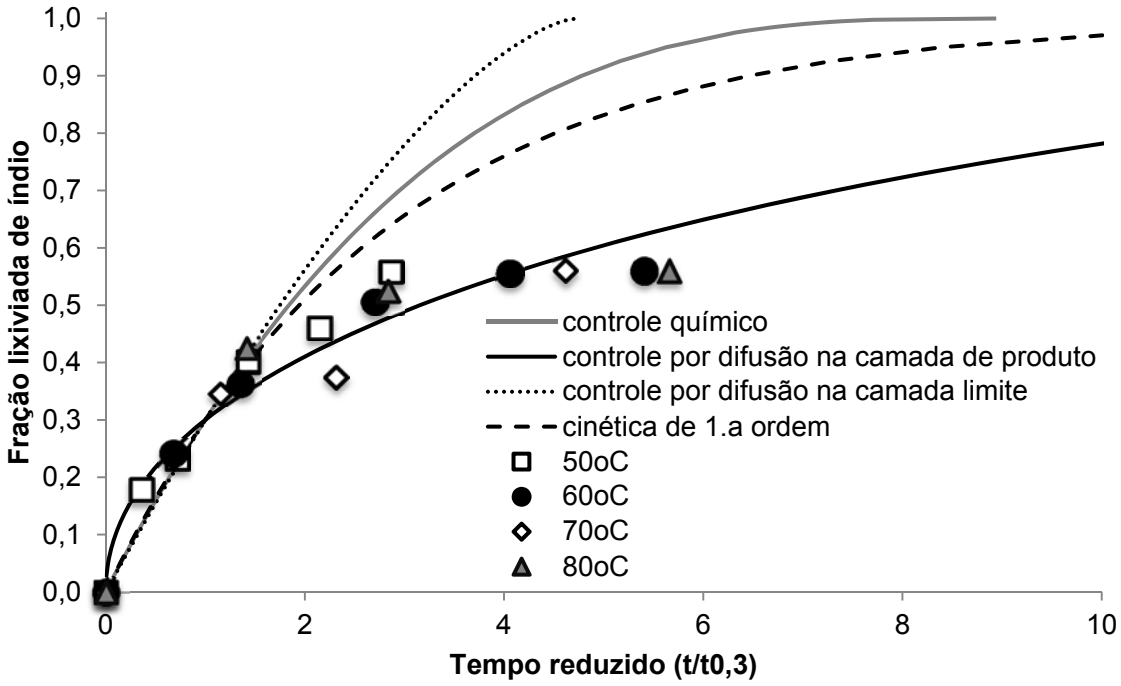


Figura 42– Fração lixiviada de índio em função do tempo reduzido ($t/t_{0,3}$)

Observa-se, na Figura 42, que há a tendência dos resultados experimentais se ajustarem melhor à curva que representa o controle por difusão na camada de produto, representado pela equação 2:

$$1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) = k.t \qquad (2)$$

onde X_B é a fração reagida ou lixiviada de índio, k é a constante aparente de velocidade e t é o tempo.

A Figura 43 apresenta a relação entre a função $1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$ e o tempo de reação para os valores experimentais da Figura 42 e as constantes aparentes de velocidade para a lixiviação do índio. A adesão aos resultados experimentais pode ser verificada pelos valores de R^2 superiores a 0,97 presentes na Figura 43 confirmam o resultado obtido pelo método do tempo reduzido de que a equação do controle por difusão na camada de produto representa os dados experimentais.

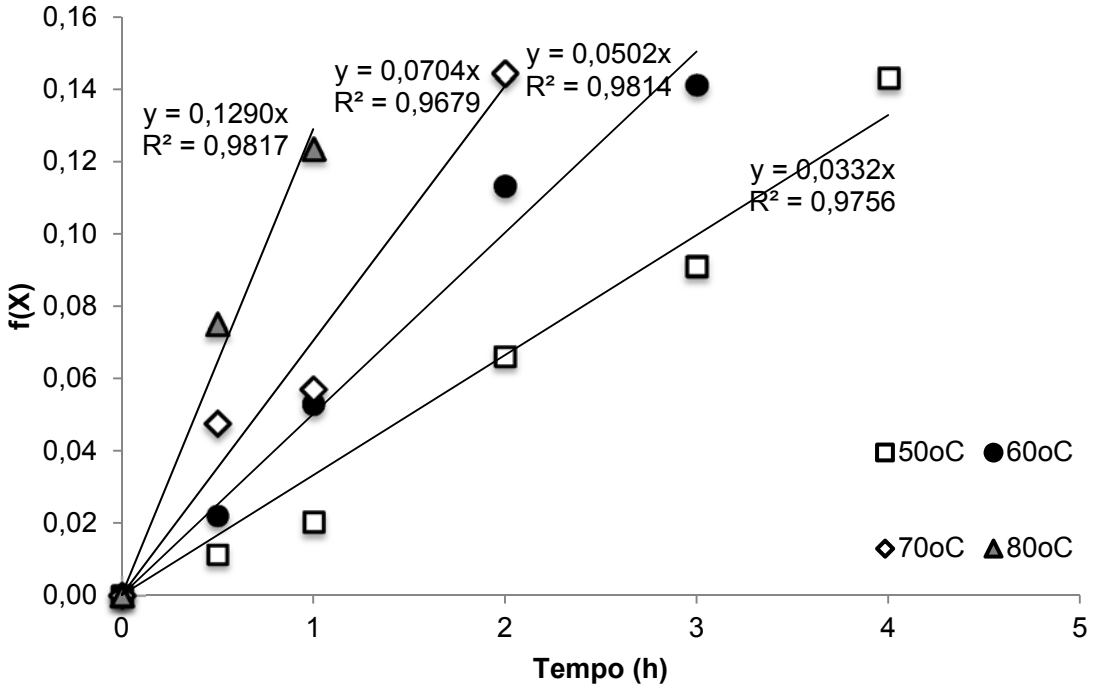


Figura 43– $f(X_B) = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$ para o índio em função do tempo, em horas, para as quatro temperaturas ensaiadas: 50ºC, 60ºC, 70ºC e 80^{0}C

Com os valores das constantes aparentes de velocidade (coeficientes angulares na Figura 43), é possível construir o gráfico de ln k em função de 1/T, apresentado na Figura **43**45, que permite determinar a energia de ativação aparente.

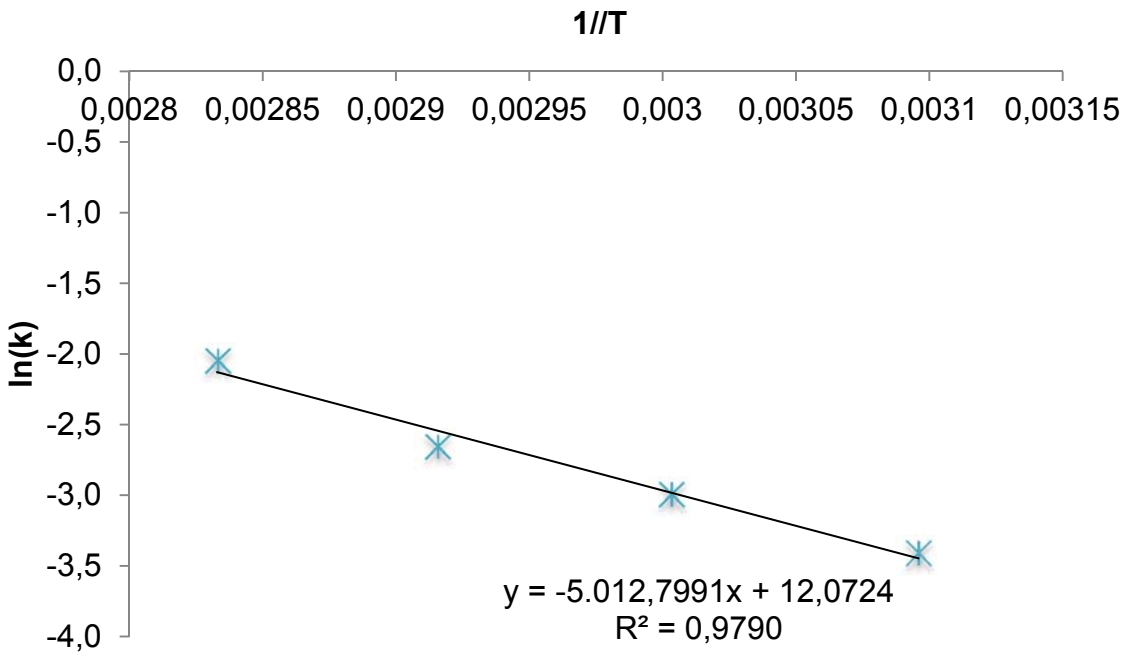


Figura 44–ln k em função de 1/T para dissolução do índio em H_2SO_4 0,1 mol/L

O valor de R^2 igual a 0,98 indica que os pontos experimentais se ajustaram bem à reta descrita pela equação de Arrhenius, representada pela equação 3.

$$k = A.\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{3}$$

onde A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta, na escala Kelvin.

Ao se aplicar o logaritmo natural (ln) de ambos os lados da equação 3 (processo linearização), obtém-se ln k = ln A – E_a/RT. Assim, o coeficiente angular da reta presente na figura 45 (-5.012,8) corresponde ao valor de –E_a/R. Substituindo o valor de R, chega-se no valor de 41,7 kJ/mol (10,0 kcal/mol) para a energia de ativação associada à função que descreve o controle por difusão na camada de produto.

Esse resultado indica que pode existir alguma barreira física que esteja impedindo que o processo seja mais eficiente e que, para se obtenha resultados melhores, talvez seja necessário ou encontrar um agente lixiviante e condições de tempo-temperatura-concentração ou que se introduza algum outro sistema físico (ultrassom, por exemplo) para que quebre essa barreira.

A Figura 45 apresenta o fluxograma final da rota de extração de índio a partir de LCDs inservíveis.

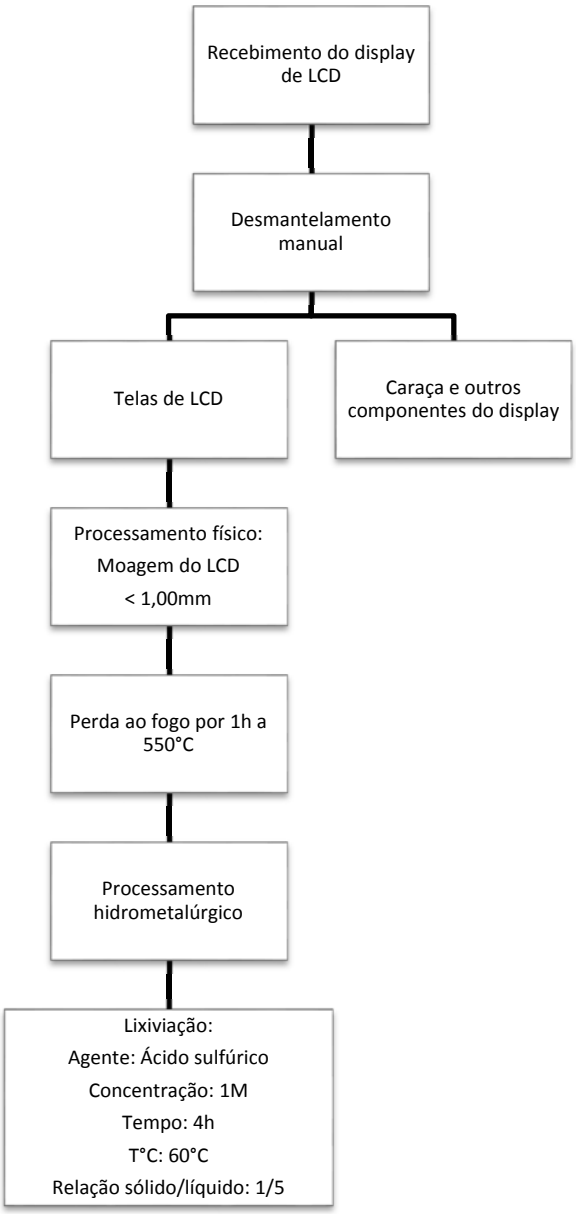


Figura 45 – Fluxograma de recuperação de índio a partir de telas de LCD

Outros processos de concentração, obtenção e refino podem ser aplicados na sequência do processo de lixiviação, isto é, pode ser utilizada técnica de extração por solvente, eletrorefino, cementação e precipitação.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que:

- A tela de cristal líquido representa cerca de 20% da massa total do *display* de televisores de LCD;

- A tela de cristal líquido é composta por aproximadamente 11% em massa de polímeros e 90% de vidro com o óxido de índio e estanho (ITO e cristal líquido);

- Após a etapa de caracterização foi possível determinar que as LCDs são compostas de:
  - Polarizador
    - Polímero transparente externo – triacetato de celulose
    - Polímero cinza – poli (álcool) vinil
    - Polímero transparente interno – triacetato de celulose
  - Vidro frontal com ITO e cristal líquido;
  - Vidro traseiro;
  - Analisador
    - Polímero transparente externo – triacetato de celulose
    - Polímero cinza – poli (álcool) vinil
    - Polímero transparente interno – triacetato de celulose

- Os polímeros de triacetato de celulose representam 7% em massa da LCD;

- Os polímeros de poli (álcool) vinil representam 4% em massa da LCD;

- A porcentagem em massa de índio nas telas de cristal liquido é de 0,024% em massa da LCD;

- Os parâmetros escolhidos para realizar o processamento hidrometalúrgico das LCDs visando à extração de índio são:
  - Ácido sulfúrico
  -Concentração 1M
  -Temperatura mínima de 60°C
  - Tempo mínimo 4h
  - Relação sólido/líquido 1/5

- A extração de índio a partir de LCDs descartadas foi aproximadamente de 61%
- A análise cinética indica que a equação do controle por difusão na camada de produto representa os dados experimentais.
- O valor da energia de ativação associada à função que descreve o controle por difusão na camada de produto foi de 41,7 kJ/mol (10,0 kcal/mol).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 100004**: Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004, 76p.

[2] BRASIL. Lei n. 12.305 de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Lex**: Diário Oficial da União de 03 de agosto de 2010, página 2.

[3] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10005**: Procedimento para obtenção de lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004, 16p.

[4] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10006**: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004, 3p.

[5] WIDMER, R.; KRAPF, H. O.; KTHETRIWAL. D. S.; SCHNELLMANN, M.; BONI, H. Global perspective on e-waste. **Environmental Impact assessment review**. v. 25, p. 436-458. 2005.

[6] LI, J.; SHRIVASTAVA, P.; ZONG, G.; ZHANG, H. C. Printed circuit board recycling: a state-of-the-art survey. **IEEE Transactions on electronics packaging manufacturing**. v. 27, n. 1, p. 33-42, 2004.

[7] ESPINOSA, D. C. R. **Reciclagem de baterias de níquel-cádmio**. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

[8] CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Estabelece que pilhas e baterias que contenham em suas composições chumbo, cádmio, mercúrio e seus compostos, tenham os procedimentos de reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final ambientalmente adequados. Resolução n. 257, de 30 de junho de 1999. **Lex**: Diário Oficial da União n. 139 de 22 de julho de 1999, página 28-29.

[9] CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Estabelece os limites máximos de chumbo, cádmio e mercúrio para pilhas e baterias comercializadas no território nacional e os critérios e padrões para o seu gerenciamento ambientalmente adequado, e dá outras providências. Resolução n. 401, de 4 de novembro de 2008. **Lex**: Diário Oficial da União n. 215, de 5 de novembro de 2008, Seção 1, página 108-109.

[10] ROBINSON, B. H. E-waste: an assessment of global production and environmental impacts. **Science of the environment**. v.408, p. 183-191, 2009.

[11] BRASIL.Lei n. 960598, de 12 de fevereiro de 1998.Dispõesobre as sançõespenais e administrativasderivadas de condutas e atividadeslesivasaomeioambiente, e dáoutrasprovidências.**Lex**: DiárioOficial da União de 13 de fevereiro de 1998, Seção 1, página 1.

[12] UNIÃO EUROPEIA. Diretiva Européia 2002/95/CE do Parlamento e do Conselho, 27 de janeiro de 2003. Relativa aos resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos(REEE).Lex: Jornal Oficial da União Europeia, 13 de fevereiro de 2003.

[13] UNIÃO EUROPEIA.Diretiva Européia 2012/19/UE do Parlamento e do Conselho, 4 de julho de 2012.Relativaaosresíduos de equipamentoselétricos e eletrónicos (REEE). Lex: JornalOficial da UniãoEuropeia, 24 de julho de 2012.

[14] CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Modifica o Artigo 6º da Resolução nº 257/99. Resolução n. 263, de 12 de novembro de 1999. **Lex**: Diário Oficial da União n. 244, de 22 de dezembro de 1999, Seção 1, página 259.

[15] FRANKE, C., KERNBAUM, S. e SELIGER, G..Remanufacturing of flat screen monitors.**Innovation in Life Cycle Engineering and Sustainable Development**. Grenoble: Springer. 2006.

[16] RYAN, A.; O'DONOGHUE, L.; LEWIS, H. Characterising components of liquid crystal displays to facilitate disassembly.**Journal of Cleaner Production**, v. 19, n. 9-10, p. 1066–1071, 2011.

[17] JUCHNESKI, N. C. F. et al. Disassembly and characterization of liquid crystal screens. **Waste management & research : the journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association**, ISWA, v. 31, n. 6, p. 549–58, 2013.

[18] KRUEGER, H.; MENOZZI, M. e NA, U. **CRT versus LCD : A pilot study on visual performance and suitability of two display technologies for use in office work**. v. 20, p. 3–10, 1999.

[19] TYSON, J. **How LCDs Work.** Disponível em: <http://electronics.howstuffworks.com/lcd2.htm>. Acesso em: 16.jun.2015.

[20] STANNETT, V. Celluloseacetateplastics. **Chemicalpublishing**, N.Y., 1951, p. 1-10; p. 256-268.

[21] BRYDSON, J. A. CellulosePlastics. **Plasticsmaterials**. 6. ed. Oxford: ButterworthHeinemann, 1995. p. 594-615.

[22] WANG, Y. *et al.* **Polarizing platel aminated with an improved glue composition and a method of manufacturing the same**. PatentApplication. USA A1 – 20050249932. 10 nov. 2005.

[23] Konica Minolta Opto Inc. SHOICHI, Sugitani. **Cellulose Ester film, method for producingthesame, polarizingplateproducedbyusingthefilmandliquid Crystal display deviceproducedbyusingthepolarizingplate**. JP A - 2005-239916. 08 set. 2005.

[24] TAKAHASHI, M. **Liquidcrystal displays, their color filtersubstrates, andpattern in goftheir ITO**. JP A 2006114428, 2006.

[25] OSADA, T., KUGLER, Th., BROMS, P., SALANECK, W.R. Polymer-based light-emittingdevices: investigationsonthe role oftheindium-tin oxide (ITO) electrode. **Syntheticmetals**, v. 96, p 77-80, abr. 1998.

[26] SHIGESATO, Y.; TAKAKI, S.; HARANOH, T. Electricalandstructuralpropertiesoflowresistivitytin-dopedindium oxide films. **Journal of Applied Physics**, v. 71, n. 7, p. 3356-3364, abr. 1992.

[27] TAHAR, R. B. H.; BAN, Takayuki; OHYA, Yutaka; TAKAHASHI, Yasutaka. Tindopedindium oxide thinfilms: Electricalproperties. **JournalofAppliedPhysics**, v. 83, n. 5, p. 2631-2645, mar. 1998.

[28] CHOI, K. H., KIM, J. Y., LEE, Y. S., KIM, H. J. ITO/Ag/ITO multilayerfilms for theapplicationof a verylowresistancetransparentelectrode. **Thinsolidfilms**, v. 341, n. 1-2, p 152-155, mar. 1999.

[29] TAVARES, V. **Caracterização e processamento de telas de cristal líquido visando a reciclagem**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

[30] ANG, L. L. **Caracterização de telas de cristal líquido de televisores visando a reciclagem**. 2012. Tese (Graduação) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo.

[31] FIBERSOURCE. **Triacetate Fiber: Triacetate Staple Fiber, Triacetate Filter Tow Fiber, Triacetate Textile Filament Fiber**. Disponível em: <http://www.fibersource.com/f-tutor/triacetate.htm>.

[32] JUNIOR, S. V. C. **Ciências dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. [S.l.]: Artliber, 2006. p. 280.

[33] BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H., GRULKE, E. A.. **Polymer handbook**. 4. ed. New York:John Wiley & Sons, Inc, 1999.

[34] GHERROU, a et al. Fixed sites plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver(I), copper(II) and gold(III) ions transport. **Journal of Membrane Science**, v. 228, n. 2, p. 149–157, 2004.

[35] ISLAND PYROCHEMICAL INDUSTRIES. **Cellulose Triacetate (TAC) Films**. Disponível em: <http://www.islandgroup.com/tac/index.php>.

[36] RAULT, J.; PING, H. e NGUYEN, T. **Glass transition temperature regulation effect in a poly (vinyl alcohol) -water system**. v. 36, n. 8, p. 1655–1661, 1995.

[37] BRYDSON, J. A. Poly (vinyl acetate) and its Derivatives. **Plasticsmaterials**. 7. ed. Oxford: ButterworthHeinemann, 1999. p. 386–397.

[38] DODBIBA, G. et al. Leaching of indium from obsolete liquid crystal displays: Comparing grinding with electrical disintegration in context of LCA. **Waste Management,** v. 32, n. 10, p. 1937–1944, 2012.

[39] GONÇALVES, GislayneElisana. **Condutividade Alternada de Polianilina Embebida com Nanopartículas de Óxido de Estanho e Índio**. Tese (Doutorado)- Rede Temática em Engenharia de Materiais, UFOP – CETEC – UEMG, 2013, p. 11.

[40] TOLCIN, A. C. Indium. In: U.S. Geological Survey,**Mineral Commodity Summaries**, Jan. 2009.

[41] ALFANTAZI, A. M. e MOSKALYK, R. R. Processing of indium: a review. **Minerals Engineering**, v. 16, n. 8, p. 687–694, 2003.

[42] STHIANNOPKAO, S. e WONG, M. H. Handling e-waste in developed and developing countries: initiatives, practices, and consequences. **The Science of the total environment**, v. 463-464, p. 1147–53, 2013.

[43] RUAN, J.; GUO, Y. e QIAO, Q. Recovery of Indium from Scrap TFT-LCDs by Solvent Extraction. **Procedia Environmental Sciences**, v. 16, p. 545–551, 2012.

[44] LI, Y. et al. Recovery of indium from used indium–tin oxide (ITO) targets. **Hydrometallurgy**, v. 105, n. 3-4, p. 207–212, 2011.

[45] JORGENSON, J. D. e GEORGE, M. W. **Indium.**MineralCommodityProfile-Open-FileReport2004-1300, USGS, 2004.

[46] COOK, N. J.; CIOBANU, C. L. e WILLIAMS, T. The mineralogyand mineral chemistryofindium in sulphidedepositsandimplications for mineral processing. **Hydrometallurgy.** v.100, p. 172-176, 2011.

[47] ZHANG, Y.; LI, X.; PAN, L. E WEI, Y. e LIANG, X. Effectofmechanicalactivationonthekineticsofextractingindiumfromindium-bearingzincferrite. **Hydrometallurgy**, v. 102, p. 95-100, 2010.

[48] ZHANG, Y.; LI, X; PAN, L.; LIANG, X. e LI, X. Studiesonthekineticsofzincandindiumextractionfromindium-bearingzincferrite. **Hydrometallurgy**, v. 100, p. 172–176, 2010.

[49] LI, S. Q.; TANG, M. T.; HE, J.; YANG, S. H.; TANG, C. B.; CHEN, Y. M. Extraction of indium from indium-zinc concentrates. **Transactions Nonferrous Metals Society of China**, v. 16, p. 1448-1454, 2006.

[50] KOLEINI, S.M. J.;MEHRPOUYA, H.;SABERYAN, K.; ABDOLAHI, M.. Extraction of indium from zinc plant residues. **Minerals Engineering**, Technical Note, 2009.

[51] TOLCIN, A. C. Indium. In: U.S. GeologicalSurvey, **Mineral Commodity Summaries**, 2014.

[52] MARTINS, A. e NETO, F. **Os cristais líquidos**. Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP. [S.d.]. p. 1-14.

[53] MSCP. **Eletrônica - Tópicos diversos I-10**. Disponível em: <http://www.mspc.eng.br/eletrn/topDiv110.shtml>. Acesso em: 12 dezembro 2012.

[54]KATO, T.;IGARASHI, S.;ISHIWATARI, S.; FURUKAWA, M. eYAMAGUCHI, H.Separationandconcentrationofindiumfromaliquid crystaldisplayvia

homogeneousliquid–liquidextraction. **Hydrometallurgy**,v. 137, p. 148-155, 2013.

[55]GOTZE, R.;ROTTER, V.S.. Challenges for the Recovery ofCriticalMetalsfromWasteElectronicEquipment - A Case StudyofIndium in LCD Panels. **ElectronicsGoes Green 2012+ (EGG)**, 2012. Berlin. 9-12 Sept. 2012. p. 1-8.

[56] HSIEHA, S. J.; CHENB, C. C. e SAY, W. C. Process for recoveryofindiumfrom ITO scraps andmetallurgicmicrostructures.**Materials Science &Engineering B.** v. 158, p. 82-87, 2009.

[57] LI, R.;YUAN,T.; FAN,W.; QIU, Z.;SU,W. e ZHONG, N.Recovery of indium by acid leaching waste ITO target based on neural network.**Transactions Non ferrous Metals Society of China**,v. 24, p.257-262, 2014.

[58] VIROLAINEN, S.; IBANA, D. e PAATERO, E. Recovery of indium from indium tin oxide by solvent extraction. **Hydrometallurgy**, v. 107, n. 1-2, p. 56–61, 2011.

[59] PARK, K.-S. et al. Recovery of indium from In2O3 and liquid crystal display powder via a chloride volatilization process using polyvinyl chloride. **Thermochimica Acta**, v. 493, n. 1-2, p. 105–108, 2009.

[60] HASEGAWA, H.; RAHMAN, I. e EGAWA, Y. Recovery of indium from end-of-life liquid-crystal display panels using aminopolycarboxylate chelants with the aid of mechanochemical treatment. **Microchemical Journal**, v. 106, p. 289–294, 2012.

[61] SILVAS, F. C. P. **Utilização de hidrometalurgia e biohidrometalurgia para reciclagem de placas de circuito impresso.**2014. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo. p. 144.

[62] ÇAMCI, L.; AYDIN, S.; ARSLAN, C. Reduction of Iron Oxides in Solid Wastes Generated by Steelworks. **Turkish Journal of Engineering & Environmental Sciences**, v. 26, p. 37–44, 2002.

[63] MOOKHERJEE, S.; RAY, H. S.; MUKHERJEE, A. Isothermal Reduction of Iron Ore Fines Surrounded by Coal or Char Fines. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 13, n. 5, p. 229–235, 1986.

[64] MOURÃO, M. B. **Análise do processo de redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto-redutoras**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 1988.