

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

JONATHAN TENÓRIO VINHAL

Reciclagem de LED: recuperação de gálio por rota hidrometalúrgica

São Paulo

2023

JONATHAN TENÓRIO VINHAL

Reciclagem de LED: recuperação de gálio por rota hidrometalúrgica

Versão corrigida

(Versão original encontra-se na unidade que aloja
o Programa de Pós-graduação)

Tese apresentada ao Departamento de
Engenharia Química da Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Doutor em
ciências.

São Paulo

2023

JONATHAN TENÓRIO VINHAL

Reciclagem de LED: recuperação de gálio por rota hidrometalúrgica

Versão corrigida

(Versão original encontra-se na unidade que aloja
o Programa de Pós-graduação)

Tese apresentada ao Departamento de
Engenharia Química da Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Doutor em
ciências.

Área de Concentração: Engenharia
Química

Orientadora: Profa. Dra. Denise Croce
Romano Espinosa

Coorientador: Prof. Dr. Jorge Luís Coleti

São Paulo

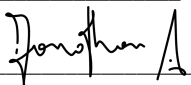
2023

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

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, 27 de Novembro de 2023

Assinatura do autor:



Assinatura do orientador:



Catálogo-na-publicação

Vinhal, Jonathan Tenório

Reciclagem de LED: recuperação de gálio por rota hidrometalúrgica / J.

T. Vinhal -- versão corr. -- São Paulo, 2023.

156 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Química.

1.Gálio 2.LED 3.Hidrometalurgia 4.Reciclagem 5.Mineração urbana
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de
Engenharia Química II.t.

Dedico este trabalho ao meu pai Sandro Vinhal de Carvalho e a minha mãe Jidelúzia Tenório Carvalho.

AGRADECIMENTO

A Deus por me fazer fortaleza nos momentos difíceis.

Aos meus pais Sandro Vinhal de Carvalho e Jidelúzia Tenório Carvalho, que nunca mediram esforços e me apoiaram para que eu pudesse alcançar meus objetivos. Aos meus irmãos Sandro Junior e João Victor, a quem eu tanto amo.

Ao meu marido Marcelo Monteiro, pela leveza que proporciona em meus dias, e por querer compartilhar a vida comigo.

À minha família de Itumbiara e São José dos Campos. Em especial aos meus avós Durval Faria, Jucí Vinhal, José Tenório e Maria Odete Ferreira; e meus cunhados Celso, Júlia Grazielle, Bruno, Patrícia, Mateus e Vivian.

À minha orientadora Profa. Dra. Denise Espinosa e coorientador Prof. Dr. Jorge Coleti por acreditarem em meu trabalho e contribuírem à minha formação.

Ao Prof. Dr. Jorge Tenório pela oportunidade de trabalho em um laboratório de excelência.

À Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pela estrutura disponibilizada, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela minha bolsa de doutorado (processo: 88887.507766/2020-00), e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento do projeto auxílio à pesquisa regular (processo:2019/09669-7) e projeto temático (processo: 2019/11866-5).

Aos meus amigos e companheiros do LAREX, Rafael Piumatti, Thamiris Martins, Isabela Falconi, José Helber, Carlos Gonzalo, Jorge Coleti, Ana Eluiza, Franco Garjulli, Rafael Borba, Juliana Mendes, Anastássia, Roberta, Maria Eduarda, Jeneson, Gabriel, Danielly, Gustavo, Nayara, Amzy, Raquel, Kayo, Amilton, Hugo, Érika, e Miguel Bianco, pelos momentos de descontração e apoio.

À técnica Ana Fadel pela amizade e por contribuir tanto à essa tese com seu trabalho impecável.

Aos meus amigos de Itumbiara, Uberlândia, Uberaba, São Paulo, Nova York, Morgantown e Vancouver. Em especial a Ane Karoline, Joemir, Adriele, Vitor, Priscila, Layanne, Andréia, Daniel, Jivago, Larissa, Ualisson, Anaelisa, Juliana, Luís e Peceu.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para que esse trabalho fosse realizado.

Freedom - Lemonade

*"I had my ups and downs, but I always found
the inner strength to pull myself up. I was
served lemons, but I made lemonade."*

-Hattie White

RESUMO

Os LEDs (*Light Emitting Diodes*) são dispositivos essenciais em diversas tecnologias, como lâmpadas, smartphones, televisores e telas. Ao longo dos anos, para suprir a demanda, observou-se uma alta na produção dos LEDs e por consequência um aumento na geração do resíduo. O resíduo de LED é uma fonte com potencial para a recuperação de metais críticos como o Ga. A literatura tem reportado a extração do metal principalmente a partir do semicondutor GaN, e ignorado a sua presença em outras fases e componentes do LED. Dessa forma, este trabalho teve como objetivo propor uma rota hidrometalúrgica para a recuperação do gálio a partir dos dispositivos LED. Para isso, buscou-se avaliar e otimizar as etapas de extração e purificação do metal. O desenvolvimento desse trabalho ocorreu através da caracterização dos dispositivos, ensaios preliminares de lixiviação com pré-tratamento químico e térmico, lixiviação, purificação com resinas de troca iônica, precipitação e calcinação. Observou-se na caracterização, que o LED BQ (branco quente) possui maior concentração de Ce, Ga e Y frente aos modelos BF (branco frio) e VER (vermelho). No modelo BQ, além do Ga no material semicondutor (GaN e InGaN), observou-se o metal nas partículas de material luminescente ($Y_3Al_3Ga_2O_{12}:Ce$), também conhecidas como fósforo. Ademais, foi observado no modelo branco quente um maior número de partículas de fósforo, justificando os maiores teores de Ce, Ga, e Y. Por essa razão, o dispositivo BQ foi selecionado para o estudo de recuperação do Ga. O pré-tratamento térmico utilizando NaOH como fundente se destacou em relação a máxima extração do metal. Isso porque a estrutura cristalina dos fósforos foi atacada pelo fundente, formando a fase lixiviável $NaGaO_2$. A relação LED/NaOH no pré-tratamento foi a variável avaliada que mais influenciou no processo de lixiviação do Ga. Assim, a extração ótima do Ga ocorreu com o pré-tratamento dos dispositivos na relação LED/NaOH de 1/1,5, 500°C e 3h, seguido da lixiviação com água na relação S/L de 1/5, 4h, e 25°C. O processo extraiu $87,5 \pm 2,7\%$ de Ga. Na purificação, o Ga foi concentrado e separado dos principais contaminantes (Al, Si e Sn) utilizando resina de grupo funcional amidoxima. Por fim, o metal foi precipitado na forma de $Ga(OH)_3$ e calcinado para a obtenção de Ga_2O_3 com 95% de pureza. A recuperação global de Ga pela rota proposta foi de 84%.

Palavras-chave: Gálio; LED; Hidrometalurgia; Reciclagem; Mineração urbana.

ABSTRACT

LEDs (Light Emitting Diodes) are essential devices found in many technologies, such as lamps, smartphones, televisions and screens. Over the years, to meet demand, there was an increase in the production of LEDs and consequently, an increase in waste generation. LED waste is a potential source for the recovery of critical metals such as Ga. The literature has reported the extraction of the metal mainly from the GaN semiconductor, and ignored its presence in other phases and components on LED. Therefore, this work aimed to suggest a hydrometallurgical route for the recovery of gallium from LED devices. For this purpose, LED device characterization, extraction, purification, and metal recovery steps were carried out. It was observed in the characterization that WW LED (warm white) has a higher concentration of Ce, Ga and Y compared to the CW (cold white) and RED (red) models. In addition to the known semiconductor material GaN and InGaN, Ga was observed in phosphorus particles (luminescent material) in WW model as $Y_3Al_3Ga_2O_{12}:Ce$. Furthermore, in that model a greater number of phosphorus particles was observed, justifying the higher contents of Ce, Ga, and Y. WW device was then selected for the Ga recovery study. Thermal pre-treatment with NaOH stood out regarding maximum metal extraction, due to the formation of the leachable phase $NaGaO_2$. The LED/NaOH ratio in pre-treatment was the evaluated variable that most influenced the Ga leaching process. Thus, optimal Ga extraction occurred with LED pre-treatment at LED/NaOH ratio of 1/1.5, 500°C and 3h, followed by leaching with water at S/L ratio of 1/5, 4h, and 25°C. The process extracted $87.5 \pm 2.7\%$ of Ga. In purification, Ga was concentrated and separated from the main contaminants (Al, Si and Sn) using amidoxime functional group resin. Finally, the metal was precipitated as $Ga(OH)_3$ and roasted to obtain Ga_2O_3 with 95% purity. Global Ga recovery through the proposed route was 84%.

Keywords: Gallium; LED; Hydrometallurgy; Recycling; Urban mining.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura de módulos de LED (Adaptado de Bessho; Shimizu 2012).	20
Figura 2. Diagrama esquemático de LED modelo SMD (Adaptado de Zhan <i>et al.</i> ,2015).	21
Figura 3. Semicondutores utilizados em chip-LED para emissão de cores (Adaptado de Buchert <i>et al.</i> , 2012).....	22
Figura 4. Material luminescente utilizados em LEDs para conversão da luz (Adaptado de Buchert <i>et al.</i> , 2012).....	23
Figura 5. Diferentes tecnologias de LEDs para emissão de luz branca (Adaptado de Bessho; Shimizu, 2012).....	24
Figura 6. Criticidade das matérias-primas na União Europeia em 2023 comparadas a 2020 (EUROPEAN COMMISSION, 2023).....	40
Figura 7. Fluxograma simplificado do processo Bayer (Adaptado de Hoang <i>et al.</i> , 2015).	42
Figura 8. Fluxograma esquemático da extração do Ga através da tecnologia de troca iônica empregada na filial de Guizhou da Chalco (Adaptado de Lu <i>et al.</i> ,2017).....	44
Figura 9. Fluxograma da metodologia utilizada para definir a rota de recuperação do Ga a partir dos dispositivos LED.	55
Figura 10. Dispositivos LED modelo SMD utilizados na caracterização. (a) Grupo 1 - BF, (b) Grupo2 - BQ, (c) Grupo 3 - BQ, e (d) Grupo 4 - VER.	56
Figura 11. Distribuição dos componentes nos LEDs SMD.....	59
Figura 12. Ensaios de lixiviação em reator de três bocas com controle de temperatura e agitação.....	63
Figura 13. Nomenclatura utilizada para referenciar os ensaios de lixiviação. ...	63
Figura 14. Resina quelante utilizada na purificação do Ga. (a) resina quelante Puromet™ MTS9701 e (b) grupo funcional amidoxima.....	67
Figura 15. Coluna de troca iônica com resinas empacotadas.....	68
Figura 16. Imagens do LED BF obtidas através de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva. (a) vista superior BF, e (b) vista corte transversal BF.	76
Figura 17. Imagens dos LEDs BQ obtidas através de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva. (a) vista superior BQ, (b) vista corte transversal BQ – lâmpada, (c) vista corte transversal BQ – fita, e (d) solda BQ – fita.	77

Figura 18. Imagens do LED VER obtidas através de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva. (a) vista superior, (b) e (c) vista corte transversal de VER.	79
Figura 19. Imagens obtidas a partir de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de partículas de fósforo espalhadas nos encapsulantes de BF (a-b) e BQ (c-d).....	81
Figura 20. Imagens obtidas a partir de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva dos chips nos LEDs BF e BQ.	83
Figura 21. Imagens obtidas a partir de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva dos chips no LED VER.	85
Figura 22. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) do material encapsulante em BF, BQ e VER.	86
Figura 23. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) da estrutura polimérica em BF, BQ e VER.	87
Figura 24. Ensaios de remoção e dissolução do encapsulante PDMS utilizando os solventes THF 1/5, THF 1/10, hexano, metil isobutil cetona, etanol, isopropanol e ácido acético nos tempos de 1, 2, 3, 24, 48 e 96h....	91
Figura 25. Ensaios de remoção e dissolução do PDMS com solventes após 96h. (a) dispositivos compostos por cátodo, ânodo e estrutura polimérica, e (b) solventes contendo material polimérico dissolvido, e particulados decantados.....	92
Figura 26. Lixiviação do Ga a partir de material pré-tratado. Estudo da influência da relação LED/NaOH na fusão, através de lixiviações com variáveis fixadas em 50°C, 4h e S/L 1/100.....	99
Figura 27. Avaliação da temperatura na lixiviação do Ga a partir de material pré-tratado. Estudo realizado com material fundido na relação LED/NaOH 1/1,5 e variáveis de lixiviação fixadas em 4h, e S/L 1/100.	100
Figura 28. Avaliação do tempo na lixiviação do Ga a partir de material pré-tratado. Estudo realizado com material fundido na relação Am/NaOH 1/1,5 e variáveis de lixiviação fixadas em 25°C, e S/L 1/100.	101
Figura 29. Avaliação da relação S/L na lixiviação do Ga a partir de material pré-tratado. Estudo realizado com material fundido na relação Am/NaOH 1/1,5 e variáveis de lixiviação fixadas em 25°C, e 4h.....	103
Figura 30. Resíduo da lixiviação nas condições S/L 1/5, 25°C e 4h	107
Figura 31. Diagrama de Pourbaix para o sistema Ga-H ₂ O a 25°C construído em software HSC.	111
Figura 32. Produtos da concentração de partículas de fósforo com o uso de THF. (a) THF, PDMS, e partículas de fósforos; (b) cátodos, ânodos e	

poliamida 11; e (c) lâmina de DRX com partículas de fósforos e PDMS.	112
Figura 33. DRX do concentrado de partículas de fósforo YAGG, ilustrando a presença da fase $Y_3Ga_2Al_3O_2$	113
Figura 34. DRX do concentrado de partículas de fósforo fundido com NaOH, a 500°C, ilustrando a formação das fases Na_2CO_3 , $NaAlO_2$, e $NaGaO_2$	114
Figura 35. DRX do resíduo lixiviado do concentrado de partículas de fósforo fundidos com NaOH, a 500°C.	116
Figura 36. Diagrama de Pourbaix para o sistema Y-H ₂ O a 25°C construído em software HSC.	117
Figura 37. Copilado de difratogramas no processo de fusão e lixiviação do Ga. (a) concentrado do fósforo YAGG, (b) concentrado YAGG após fusão, (c) resíduo da lixiviação do concentrado fundido.	118
Figura 38. Curvas de ruptura para a adsorção de Al, Fe, Ga, Si, Sn e Pb na resina MTS9701 nas vazões a) 5VL/h e b)10VL/h.....	120
Figura 39. Curvas de ruptura para a adsorção do Ga em relação ao volume de solução processada.....	123
Figura 40. Curvas de ruptura para a adsorção do Ga em relação ao tempo.	124
Figura 41. Esquema de adsorção em leito fixo para as vazões 5VL/h e 10VL/h. (Adaptado de PATEL, 2019)	125
Figura 42. Possíveis ligações do íon metálico ao grupo amidoxima (Adaptado de ZHAO <i>et al.</i> , 2015).....	127
Figura 43. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada da resina MTS9701 antes e após o carregamento com os íons de Ga, Fe e Pb.....	128
Figura 44. Eluição dos íons metálicos adsorvidos pela MTS9701 a 25°C, na vazão 10VL/h, (a) 0,5M HNO ₃ , e (b)1M HNO ₃	131
Figura 45. Rotas de eluição do Fe adsorvido em resina MTS9701.....	133
Figura 46. Diagrama de especiação dos metais em solução concentrada de Ga em meio nítrico.....	135
Figura 47. Precipitação dos metais em relação a temperatura.	136
Figura 48. DRX de (a) material precipitado a 70°C e (b) materiais calcinados a 800°C	138
Figura 49. Fluxograma global do processo de recuperação de Ga a partir de dispositivos LED.....	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. EEE atraentes para a reciclagem devido a sua composição de metais (Adaptado de Tunsu e Retegan, (2016); Oliveira, Benvenuti, e Espinosa, (2021); e Vinhal <i>et al.</i> ,(2022)).	31
Tabela 2. Estudos de recuperação do Ga a partir de fontes secundárias.	47
Tabela 3. Ensaio preliminares de lixiviação com pré-tratamento químico.	60
Tabela 4. Ensaio preliminares de lixiviação com pré-tratamento térmico.	61
Tabela 5. Lixiviação dos LEDs após pré-tratamento térmico com NaOH.	64
Tabela 6. Composição gravimétrica dos LEDs BF, BQ e VER.	72
Tabela 7. Composição metálica dos LEDs BF, BQ e VER.	73
Tabela 8. Mapeamento dos elementos presentes nos LEDs BF, BQ e VER.	88
Tabela 9. Remoção de material (PDMS + partículas de fósforos) dos dispositivos BQ.	93
Tabela 10. Extração de Ga em ensaios preliminares de lixiviação com pré-tratamento térmico.	96
Tabela 11. Avaliação da relação S/L na lixiviação do Ga através de material pré-tratado a 500°C e 700°C.	104
Tabela 12. Composição química do licor de lixiviação nas condições ótimas de processo.	105
Tabela 13. Extração dos elementos a partir da lixiviação nas condições ótimas de processo.	105
Tabela 14. Composição química do resíduo proveniente da lixiviação nas condições ótimas de processo.	109

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
1.1	CONTRIBUIÇÃO AOS OBJETIVOS DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL.....	16
1.2	CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS.....	17
1.3	CONTRIBUIÇÕES TÉCNICAS.....	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1	TECNOLOGIA LED.....	18
2.1.1	Tipos de LED.....	19
2.1.2	Montagem do LED.....	20
2.1.3	Funcionamento do LED.....	23
2.2	RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS.....	25
2.2.1	Regulamentação e logística reversa dos REEE.....	26
2.3	MATERIAIS CRÍTICOS.....	29
2.4	METALURGIA EXTRATIVA.....	32
2.4.1	Processo hidrometalúrgico.....	33
2.4.1.1	Processamento hidrometalúrgico dos REEE.....	34
2.4.2	Processos hidrometalúrgicos de purificação.....	36
2.4.2.1	Processo de extração por solvente.....	36
2.4.2.2	Processo de troca iônica.....	37
2.5	METALURGIA EXTRATIVA DO GÁLIO.....	39
2.5.1	Extração do gálio.....	41
2.5.1.1	Extração do gálio a partir de REEE.....	45
2.5.2	Motivação para reciclagem de LEDs.....	52
3	OBJETIVO.....	54
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS LED.....	56
4.1.1	Composição gravimétrica.....	57
4.1.2	Composição metálica.....	57
4.1.3	Distribuição dos metais nos componentes do LED.....	58
4.1.4	Composição polimérica.....	59
4.2	ENSAIOS PRELIMINARES DE LIXIVIAÇÃO.....	59
4.2.1	Ensaio preliminares de lixiviação com pré-tratamento químico.....	60
4.2.2	Ensaio preliminares de lixiviação com pré-tratamento térmico.....	61
4.3	ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO.....	62

4.3.1	Otimização da lixiviação	65
4.3.1.1	Caracterização do resíduo da lixiviação.....	65
4.4	ESTUDO DA FUSÃO ALCALINA DO LED E SOLUBILIZAÇÃO DE FASES FORMADAS 66	
4.5	Purificação do Ga através de processo de troca iônica	66
4.5.1	Adsorção em coluna de leito fixo	68
4.5.2	Dessorção em coluna de leito fixo	69
4.6	RECUPERAÇÃO DO GA ATRAVÉS DE PRECIPITAÇÃO E CALCINAÇÃO.....	70
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS LED.....	72
5.1.1	Composição gravimétrica	72
5.1.2	Composição metálica.....	72
5.1.3	Cátodos e Ânodos.....	75
5.1.4	Partículas de fósforo.....	80
5.1.5	Chip-LED.....	82
5.1.6	Estrutura polimérica e encapsulante	85
5.1.7	Considerações finais da caracterização.....	87
5.2	ENSAIOS PRELIMINARES DE LIXIVIAÇÃO.....	90
5.2.1	Pré-tratamento químico	90
5.2.2	Pré-tratamento térmico	95
5.3	LIXIVIAÇÃO	98
5.3.1	Otimização da lixiviação	103
5.3.1.1	Caracterização do resíduo da lixiviação.....	107
5.4	MECANISMO DA FUSÃO ALCALINA	110
5.4.1	Estudo de solubilização de fases formadas na fusão alcalina.....	116
5.5	PURIFICAÇÃO DO GA ATRAVÉS DO PROCESSO DE TROCA IÔNICA.....	119
5.5.1	Adsorção em coluna de leito fixo	119
5.5.1.1	Mecanismo de adsorção.....	126
5.5.2	Eluição em coluna de leito fixo.....	129
5.6	RECUPERAÇÃO DO GA ATRAVÉS DA PRECIPITAÇÃO E CALCINAÇÃO	134
5.7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	139
6	CONCLUSÃO	142
	REFERÊNCIAS.....	144

1 INTRODUÇÃO

Os equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE) são responsáveis por manter o conforto da vida moderna. *Smartphones*, *tablets*, televisores, geladeiras e equipamentos médicos tem facilitado e melhorado o dia a dia das pessoas. Este estilo de vida tem refletido ao longo dos últimos anos no aumento da geração dos resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE). O consumo de aparelhos eletrônicos, juntamente com o seu tempo de vida útil, opção limitada em reparos, e rápida obsolescência, contribuem ainda mais para a geração de REEE (AHIRWAR; TRIPATHI, 2021). Estima-se que em 2019, foram gerados cerca de 53,6Mt de resíduo eletrônico em todo o mundo, o que corresponde a 7,3kg per capita (FORTI V., BALDÉ C.P., KUEHR R., 2020).

Os LEDs (diodos emissores de luz) estão presente em inúmeros EEE, e são responsáveis por compor parte do volume dos REEE produzidos anualmente. Os dispositivos apresentam formas, tamanhos, cores e brilhos variados, permitindo atender inúmeros setores. Além disso, observa-se variação na composição e teores de elementos nos LEDs em diferentes aplicações. A exemplo tem-se o cério (Ce) e arsênio (As) presentes em LEDs no setor de iluminação; o gálio (Ga), amplamente usados em LEDs de dispositivos eletrônicos portáteis e sinalização; e o ítrio (Y), contidos em LEDs de televisores retro iluminados (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2012).

O resíduo de LED é uma fonte secundária com potencial para extração de metais críticos e valiosos. As tecnologias, bem como seu desenvolvimento, são responsáveis por parte da demanda destes metais. Por exemplo, a demanda de Ga tem aumentado acentuadamente desde 1970 devido à sua aplicação em transistores, transceptores de micro-ondas, diodos laser e LEDs (MAAREFVAND; SHEIBANI; RASHCHI, 2020).

O Ga é um dos elementos que desempenham importante papel para manter o padrão tecnológico, sendo ele encontrado em dispositivos eletrônicos e ópticos. Além disso, o metal junto ao germânio (Ge) é empregado na fabricação de placas fotovoltaicas e placas solares térmicas (POSTHUMA *et al.*, 2005). Algumas das formas reportadas em que o metal pode ser encontrado nos LEDs são os materiais semicondutores: Nitreto de Ga (GaN), Fosfeto de Ga (GaP), e Nitreto de índio e Ga (InGaN) (ZHOU *et al.*, 2019).

Tendo em vista o potencial de recuperação de metais no resíduo de LEDs e o risco na falta do suprimento, faz-se necessário a busca por alternativas para a reciclagem deste resíduo. Alguns trabalhos como o de Cenci *et al.* (2020a); Kumar *et al.* (2019); Lim *et al.*,(2013); e Rebello *et al.* (2020) tem reportado a caracterização de LEDs ou lâmpadas LEDs a fim de proporcionar uma fundamentação para a reciclagem deste resíduo, seja pelo valor econômico e/ou pelo risco ambiental e a saúde. Apesar da existência de trabalhos como estes na literatura, de acordo com Mizanur Rahman *et al.* (2021), ainda existe uma falta de estudos de caracterização com representatividade de amostras de LEDs. Nota-se que a maioria dos trabalhos de caracterização estão voltados a caracterização de lâmpadas LEDs e/ou dispositivos LEDs brancos frios. Na literatura existe algumas lacunas em relação a caracterização de outros modelos de LEDs, como o branco quente e os coloridos que também podem ser explorados para a recuperação dos metais críticos.

Em relação aos estudos de extração do Ga a partir de LEDs, a literatura tem reportado a recuperação do metal em modelos de LED branco frio provenientes de lâmpadas, mistura de modelos de LEDs brancos, e resíduos de chips LEDs. A principal técnica utilizada na extração do metal presentes nos LEDs é a lixiviação. Alguns dos agentes lixiviante avaliados na extração do Ga são os ácidos: nítrico, clorídrico, sulfúrico e oxálico; e solução alcalina (hidróxido de sódio), como mostra os trabalhos de Maarefvand, Sheibani, Rashchi, (2020) Nagy *et al* (2017), Chen, Chung, Tien, (2020) Zhan *et al.*, (2015).

Uma outra lacuna observada nos trabalhos de reciclagem de LEDs para a recuperação do Ga é a falta de estudos voltada para extração do metal a partir de outras fases cristalinas. Os trabalhos na literatura apresentam foco na recuperação do Ga a partir dos materiais semicondutores GaN, InGaN e GaAs, ignorando a existência do metal em outras partes dos LEDs como por exemplo, as partículas de fósforo (material luminescente).

Portanto, este trabalho tem como objetivo preencher algumas lacunas na literatura referente a recuperação do Ga a partir dos LEDs, explorando outra parte do dispositivo além dos semicondutores. Para isso, este trabalho apresenta a caracterização dos LEDs branco frio, branco quente e vermelho, e ainda propõe uma rota de recuperação do metal através de pré-tratamento térmico, lixiviação, purificação com resinas de troca iônica, precipitação e calcinação.

1.1 CONTRIBUIÇÃO AOS OBJETIVOS DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

A rota hidrometalúrgica proposta nesta tese contribui com alguns dos objetivos de desenvolvimento sustentável definidos pela organização das Nações Unidas na Agenda 2030. São eles: 6. (Assegurar a disponibilidade e gestão sustentável da água e saneamento para todas e todos), 9. (Construir infraestruturas resilientes, promover a industrialização inclusiva e sustentável e fomentar a inovação), 11. (Tornar as cidades e os assentamentos humanos inclusivos, seguros, resilientes e sustentáveis), e 12. (Assegurar padrões de produção e de consumo sustentáveis).

Mais especificamente, a meta 6.3 do objetivo 6, busca minimizar o despejo de produtos químicos e perigosos melhorando a qualidade da água. A reciclagem dos LEDs, apoiada pela rota proposta neste trabalho, contribui com a meta 6.3 ao promover a destinação correta dos resíduos de LED e o seu tratamento, evitando que metais com potências tóxicas possam contaminar as reservas de água.

A rota hidrometalúrgica proporciona a recuperação do Ga através de técnicas de extração e purificação mais simplificadas e com uso de recursos reduzidos; atendendo assim a meta 9.4 do objetivo 9, que busca tornar as indústrias mais sustentáveis com a aplicação de processos limpos, ambientalmente corretos e com maior eficiência de recursos. Além disso, a meta 9.5 que busca o fortalecimento da pesquisa, também é atendida. Isso porque o processo de reciclagem do LED se mostra inovador, contribuindo com o enriquecimento da literatura e o desenvolvimento tecnológico.

A rota proposta neste trabalho pode ser ainda uma importante aliada na gestão dos resíduos de LED, atendendo a meta 11.6 do objetivo 11, que busca reduzir o impacto ambiental negativo nas cidades, com foco na gestão de resíduos municipais. A mitigação dos impactos ambientais negativos e redução no descarte irregular dos dispositivos, proporcionado pela reciclagem do LED, contribui ainda com as metas 12.4 e 12.5 do objetivo 12, que buscam através da reciclagem a redução no volume de resíduos, reduzindo substancialmente a sua liberação no meio ambiente.

1.2 CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS

Buscando preencher algumas lacunas na reciclagem dos LEDs, este trabalho apresenta como contribuição científica, informações obtidas por meio da caracterização dos LEDs branco frio, e principalmente branco quente e vermelho. Além disso, neste estudo é proposta uma rota hidrometalúrgica para a recuperação do gálio, não somente a partir dos materiais semicondutores dos LEDs branco quente, mas também através do seu material luminescente. O estudo ajuda ainda a elucidar o mecanismo da fusão alcalina na formação de fases solúveis de gálio, e descreve um possível mecanismo de adsorção do Ga utilizando resina de troca-iônica.

Os pontos que se destacam neste trabalho são: a otimização do pré-tratamento térmico dos LEDs, a lixiviação do Ga com água a 25°C, a adsorção seletiva do Ga em relação aos principais contaminantes, e a precipitação seletiva do Ga em relação ao Pb.

1.3 CONTRIBUIÇÕES TÉCNICAS

A avaliação da viabilidade técnica nas etapas de processo é a principal contribuição deste trabalho. Na rota são propostas adaptações de operações para alcançar a máxima recuperação do Ga a partir de LEDs. Trabalhos anteriores, como o de Maarefvand; Sheibani; Rashchi, (2020), Nagy *et al.* (2017), Chen; Chung; Tien (2020) reportam o pré-tratamento térmico de LEDs seguido de lixiviação ácida para a extração do Ga. Já neste trabalho, o processo de extração do metal ocorre de forma simplificada, com a redução da temperatura no pré-tratamento térmico, e a lixiviação do metal utilizando água a 25°C. Além disso, a resina de grupo funcional amidoxima demonstra aplicabilidade no licor de lixiviação dos LEDs para concentração do Ga.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TECNOLOGIA LED

Os primeiros modelos de LEDs produzidos eram empregados exclusivamente para indicar o funcionamento de equipamentos, isso porque eles ainda não possuíam a capacidade luminosa que se tem hoje. Com o avanço da tecnologia e a busca por meios que apresentassem maior economia de energia, esses emissores de luz foram aprimorados até que chegassem aos conhecidos LEDs comercializados atualmente.

Quando se trata dos LEDs no setor de iluminação, diferente das lâmpadas incandescentes que tem como princípio, a utilização de filamentos na emissão de luz, as lâmpadas LEDs estão livre da falha de rompimento de filamentos, o que lhe proporciona maior tempo de vida útil quando comparada as fluorescentes e incandescentes. Contudo, é importante salientar que a degradação do material ao longo do tempo afeta diretamente a intensidade luminosa dos LEDs, necessitando assim realizar a sua substituição. O tempo de vida destes dispositivos é determinado levando em conta o tempo de falha ou a redução da intensidade luminosa para 70% em relação a sua capacidade inicial. Estima-se um tempo de vida para LEDs brancos igual a 10.000h. Porém, esse valor pode chegar a 40.000h, a depender do seu *design*, materiais utilizados e condições de dissipação de calor (BESSHO; SHIMIZU, 2012).

Dentre as vantagens das lâmpadas LEDs, pode-se destacar: (1) seu consumo de energia é 90% menor que as lâmpadas incandescentes; (2) possuem vida útil mais longa que os demais tipos de lâmpadas, cerca de 10 vezes mais que a fluorescente e 130 vezes mais que a incandescentes; (3) praticamente não geram calor devido aos dissipadores de calores; (4) não possuem mercúrio, metal tóxico encontrado nas lâmpadas fluorescentes; e (5) conseguem alcançar capacidade luminosa instantaneamente, ao passo que as fluorescentes levam cerca de 3 min (KUMAR *et al.*, 2019).

Tendo em vista as vantagens das lâmpadas LEDs, o mercado de iluminação tem respondido de forma positiva a substituição dos modelos antigos. De acordo com Statista (2021), é observado um aumento na taxa de penetração dos dispositivos no mercado global de 2012 a 2019, e estima-se que até 2025

os LEDs dominem 76% deste mercado. Além disso, a Agência Internacional de Energia relatou que, em 2019, as vendas dos dispositivos atingiram um recorde de 10 bilhões de unidades, incluindo lâmpadas bulbos, tubulares, módulos e luminárias. A agência afirma ainda que a queda no valor das lâmpadas LEDs tem contribuído para a substituição das antigas lâmpadas, levando a tecnologia dos diodos para o topo do mercado (ZISSIS; BERTOLDI; SERRENHO, 2021).

Considerando o crescimento dos LEDs no mercado, e sabendo que em determinado momento ele alcançará seu tempo de vida útil, faz-se necessário a busca por práticas de reciclagem para os dispositivos. As medidas de tratamento e reciclagem deste tipo de resíduo podem enfrentar alguns desafios, uma vez que os LEDs apresentam diferentes tipos e modelos.

2.1.1 Tipos de LED

Os LEDs possuem diferentes designs, tamanhos, cores e intensidades luminosas. Com a combinação dessas especificações é possível que os dispositivos assumam diversas configurações, fornecendo uma ampla faixa de modelos. Cada uma dessas configurações é desenvolvida para aplicações específicas, atendendo uma variedade de setores, a depender de suas necessidades.

Na Figura 1 é possível observar a estrutura de alguns modelos de LEDs. O LED tipo pino (a), um dos primeiros modelos desenvolvido, é bastante utilizado em equipamentos eletrônicos e semáforos. Já o LED SMD (*Surface Mount Device*) (b) possui uma placa impressa na qual seus componentes são aderidos por solda a um condutor. Esse modelo é muito empregado na indústria automotiva, decorações e iluminação. Uma outra configuração é o LED de alta potência (c), como o próprio nome sugere este modelo apresenta uma alta potência por elemento. Estes dispositivos possuem um elevado fluxo luminoso com maior ângulo de abertura quando comparado aos demais modelos. Os LEDs de alta potência são empregados principalmente em iluminação doméstica, externa e sinalização semafórica (BESSHO; SHIMIZU, 2012).

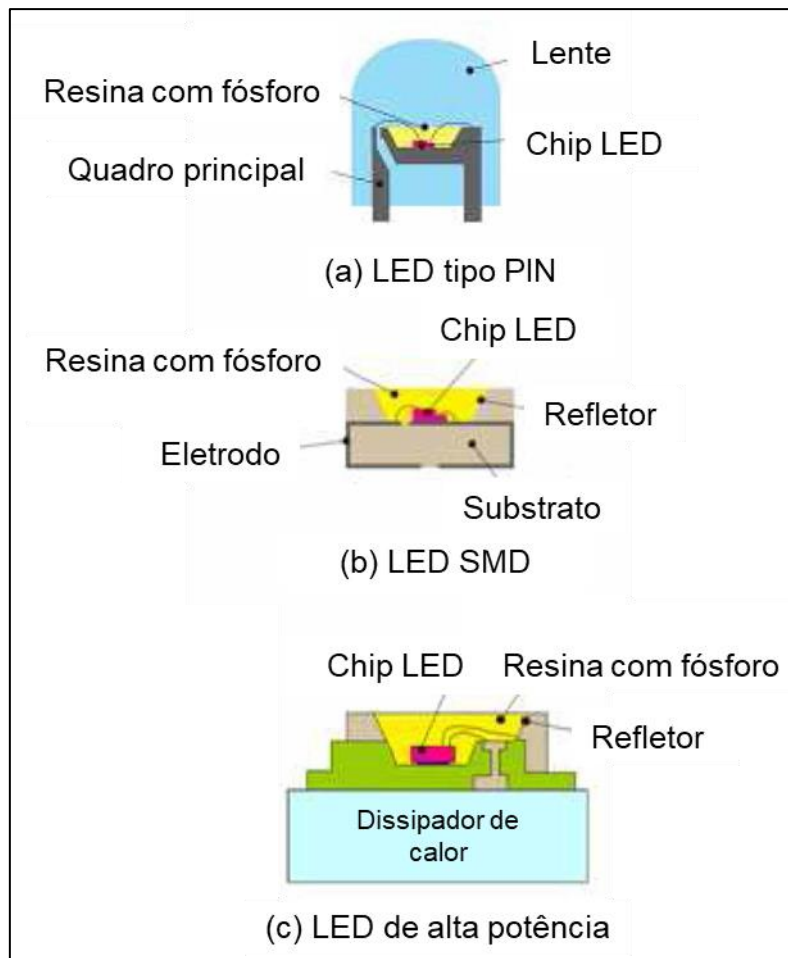


Figura 1. Estrutura de módulos de LED (Adaptado de Bessho; Shimizu 2012).

2.1.2 Montagem do LED

O modelo mais consumido dos LEDs, o SMD, é composto por diversas partes, como: cátodos, carcaça, resina encapsulante, *chip-LED*, fios conectores, estrutura metálica, e ânodo, como mostra a Figura 2. Além disso, no modelo apresentado na Figura 2 é possível visualizar o *Chip-LED* composto por camadas de material semicondutor, GaN e InGaN, depositadas sobre o substrato de safira sintética. Na superfície do Chip é observado ainda dois eletrodos de Au, conectados as estruturas metálicas dos cátodos e ânodos, através de fios (ZHAN *et al.*, 2015).

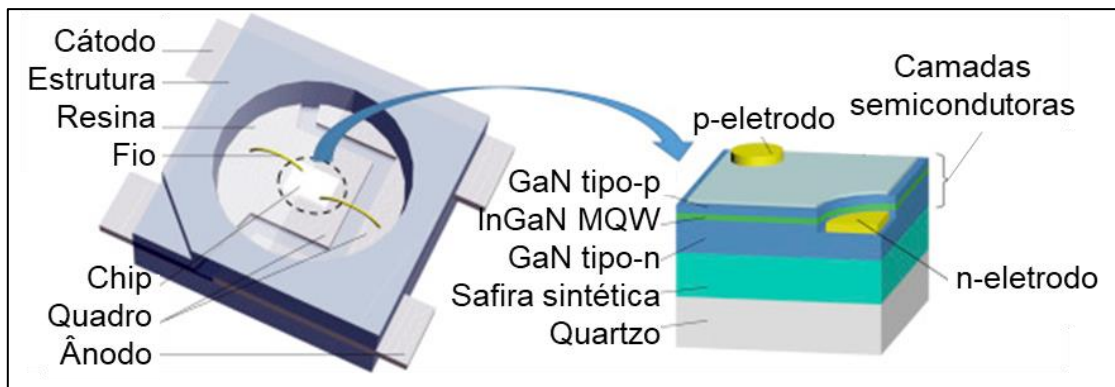


Figura 2. Diagrama esquemático de LED modelo SMD (Adaptado de Zhan *et al.*, 2015).

No *Chip-LED*, a técnica da construção das finas camadas de GaN e InGaN sobre o substrato de safira, é conhecida como *Metal Organic Chemical Vapor Deposition* (MOCVD) (MARMALYUK *et al.*, 2013). O método MOCVD foi usado pela primeira vez em 1977 na produção de diodos à base de AlGaAs-GaAs em laser infravermelho. A técnica foi sendo aprimorada até atingir produções em escala, tanto de diodos a base AlInGaP (destinados a LEDs vermelho, âmbar e amarelo); quanto diodos a base InAlGaN (empregados em LEDs azul e verde) (FRANZ; WENZL, 2017; IRVINE; CAPPER, 2020).

De forma simplificada, a técnica MOCVD na formação das finas camadas semicondutoras ocorre em quatro etapas, são elas: (1) transporte de precursores metalorgânicos por gás carreador, (2) deposição de precursores no substrato, (3) reação química formando filmes finos, e (4) remoção dos subprodutos da reação pelo o gás de arraste (IRVINE; CAPPER, 2020).

A base dos semicondutores nos LEDs é o Ga ligados ao As, P ou N (BUCHERT *et al.*, 2012). As combinações desses elementos bem como seus teores produzem diferentes comprimentos de ondas eletromagnéticas, conferindo ao LED uma variedade de cores. Na Figura 3 é possível visualizar o efeito dos materiais semicondutores utilizados em LEDs para obter a luz colorida, assim como as faixas de comprimento de ondas de cada um destes materiais.

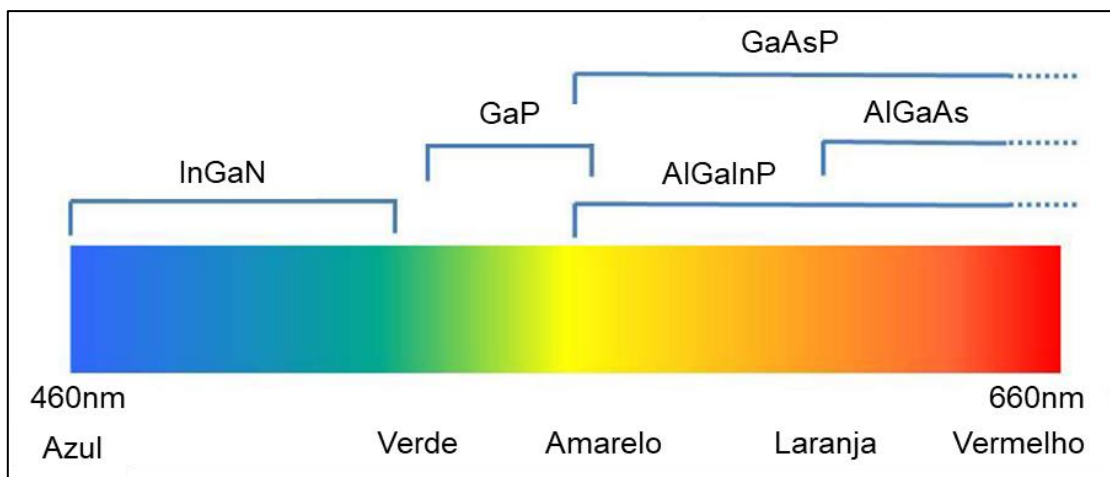


Figura 3. Semicondutores utilizados em *chip-LED* para emissão de cores (Adaptado de Buchert *et al.*, 2012).

É sabido que os materiais semicondutores presentes nos *Chips-LED* são responsáveis para a produção de diferentes comprimentos de ondas, contudo eles possuem limitação de faixa de comprimento de ondas na emissão de cores. Dessa forma, os fósforos-conversores (materiais luminescentes) são introduzidos nos dispositivos em busca de um melhor espectro na emissão de luz (NAIR; SWART; DHOBLE, 2020). A presença destes componentes nos LEDs é essencial. Isso porque o espectro de emissão proveniente dos chips-LED combinado a emissão de luz convertida pelos fósforos, promove a emissão de branco puro com um índice de reprodução de cor específico, e temperatura de cor (XIA; LIU, 2016).

Os elementos terras raras (TR) são encontrados principalmente nos materiais luminescentes dos LEDs. São eles os responsáveis pela conversão da luz azul de alta frequência ou luz UV, em luz visível (BUCHERT *et al.*, 2012). A Figura 4 mostra alguns dos fósforos utilizados na produção dos LEDs correlacionando-os com as cores de emissão. Nestes fósforos é possível observar os elementos TRs: Y, Gd, Eu, e Ce. De acordo com Buchert *et al.* (2012), os elementos Y e Gd são utilizados na produção da estrutura cristalina dos fósforos na forma de granada de ítrio e alumínio, e granada de gadolínio e alumínio. Já os elementos Eu e Ce são adicionados aos fósforos na forma de dopantes ativadores para promover a luminescência (NAIR; SWART; DHOBLE, 2020).

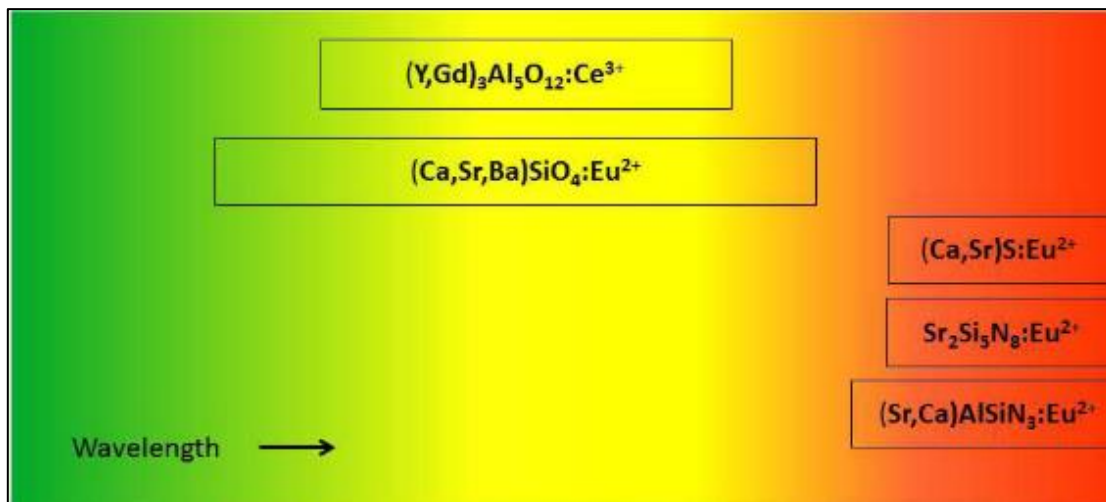


Figura 4. Material luminescente utilizados em LEDs para conversão da luz (Adaptado de Buchert *et al.*, 2012).

2.1.3 Funcionamento do LED

O funcionamento dos LEDs tem como base a utilização de material semicondutor na emissão de luz. Esse material sólido é composto de *GAPs*, em outras palavras, diferença de energia entre os estados isolantes e condutores. Os dopantes são responsáveis por controlar uma ampla faixa de energia de ativação e densidade no transporte de carga (FRANZ; WENZL, 2017).

O dispositivo LED contém um chip diodo semicondutor (*chip-LED*) que permite a passagem de elétrons em um único sentido. Dependendo do modelo, os dispositivos podem conter mais de um chip em sua construção. Os LEDs das lâmpadas bulbos, por exemplo, possuem até três Chips-LED em um único dispositivo, o que potencializa a sua luminância (CENCI *et al.*, 2020b).

Os chips diodo são compostos por camadas adjacentes de semicondutores dopados, tipo n e p. A corrente direcionada de elétrons acontece no sentido do semicondutor tipo n para o tipo p. A transição de elétrons libera energia na forma de radiação eletromagnética, (luz infravermelha, visível e ultravioleta). Esse efeito ocorre principalmente com semicondutores compostos por elementos da família III-V da tabela periódica (BUCHERT *et al.*, 2012).

Em relação aos LEDs brancos, que são hoje os mais consumidos no mercado, existem alguns diferentes funcionamentos para os dispositivos. O primeiro trata-se do LED RGB, sigla em inglês para *Red*, *Green* e *Blue*, conforme

visto na Figura 5 (a). Como o próprio nome sugere, a combinação dessas três cores proporciona a obtenção da luz branca. As desvantagens desta técnica são: o maior custo para a produção deste modelo, e o desequilíbrio de cor devido as diferentes taxas de degradação da saída de luz do RGB. Um outro possível caminho para obter a luz branca, é a combinação de chip LED ultravioleta com fósforos RGB, Figura 5 (b). O problema deste modelo é a eficiência limitada do chip emissor de luz violeta, o que torna o seu funcionamento inviável. Além destes modelos, existe ainda o LED com chip a base de GaN, o mais popular no mercado. O chip a base de GaN é recoberto por fósforo amarelo, responsável pela conversão de luz, Figura 5(c). Neste modelo, o chip de GaN emite luz azul que é convertida pelo fósforo, promovendo a emissão da luz branca (SHEU *et al.*, 2015).

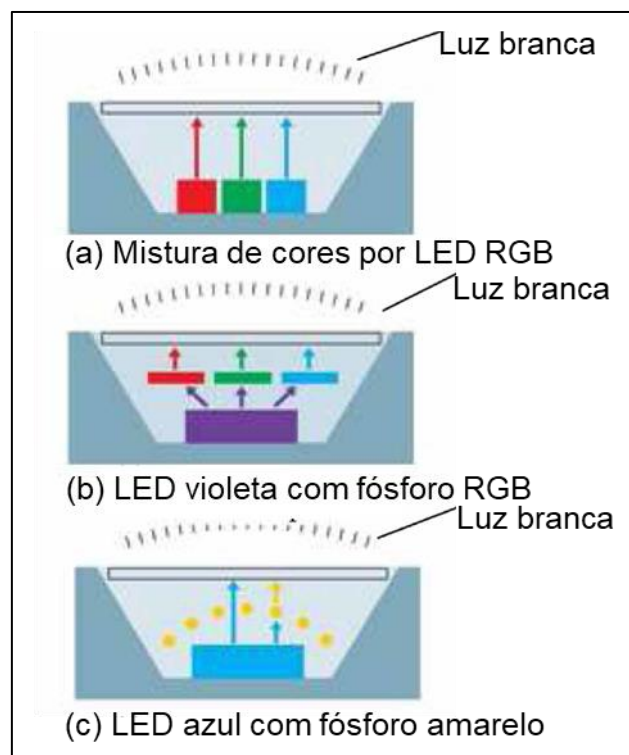


Figura 5. Diferentes tecnologias de LEDs para emissão de luz branca (Adaptado de Bessho; Shimizu, 2012).

Em suma, o funcionamento dos LEDs ocorre devido a combinação de componentes que trabalham em sincronia para a emissão de luz, de forma eficiente e com menor gasto de energia. Contudo, vale ressaltar que apesar dos LEDs possuírem vantagens frente a outras fontes de luz, esses dispositivos

estão sujeitos a falhas no seu funcionamento. Ou seja, os LEDs possuem tempo de vida útil, necessitando destinação adequada assim como outros eletroeletrônicos.

2.2 RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS

De acordo com a ABNT NBR16.156:2013, os equipamentos eletroeletrônicos (EEE) são todos os produtos que necessitam de corrente elétrica ou campos eletromagnéticos para o seu funcionamento (XAVIER; OTTONI, 2021). Os EEE são classificados no Brasil em quatro categorias, sendo elas: Linha branca – Eletrodomésticos de Grande Porte (refrigeradores, fogões, lavadoras, secadoras, ar condicionados); Linha marrom – Equipamento de Áudio e vídeo (monitores e televisores de tubo, LED, plasma e LCD, aparelhos de DVD e áudio, filmadoras); Linha azul – Ferramentas e Pequenos Eletrodomésticos (furadeiras, batedeiras, liquidificadores, ferros elétricos, secadores de cabelo, aspirador de pó); e Linha verde – Equipamentos de TI e Telecomunicações (computadores, tablets, telefones celulares) (ABDI, 2013; XAVIER; OTTONI, 2019).

Os EEE são produzidos para funcionar por um determinado período, após o qual apresenta desempenho reduzido ou deixa de funcionar. Quando isso acontece o seu usuário pode optar por descartá-lo. O descarte destes produtos junto a acessórios e componentes que o compõe faz com que eles sejam considerados resíduos eletroeletrônicos (REEE) (SHITTU; WILLIAMS; SHAW, 2020). Os equipamentos de telecomunicações quando comparados aos demais, atingem a obsolescência em um período mais curto, isso porque o surgimento de novas tecnologias ou a falta de peças para reposição faz com que eles sejam substituídos e descartados mais rapidamente (ABDI, 2013).

É difícil fornecer um valor generalizado de composição dos materiais nos REEE tendo em vista a diversidade dos EEE. Contudo, existem alguns materiais comuns entre eles, como: componentes eletrônicos, vidros e plásticos (WIDMER *et al.*, 2005). Esses materiais são adicionados aos EEE na forma de camadas, e subcomponentes são aderidos com soldas e colas. Além disso, para a proteção os equipamentos recebem jatos de substâncias químicas com finalidades

específicas como evitar a sua corrosão ou retardamento de chamadas. Em alguns REEE os materiais podem estar presentes de forma microscópica, e outros em concentrações de maior escala. A separação destes materiais para reciclagem apresenta complexidades por necessitar procedimentos diferenciados, o que eleva seu custo e promove maiores impactos, quando comparados a processos de reciclagem já bem definidos como o do vidro e alumínio (ABDI, 2013).

Ao longo dos últimos anos o crescimento da industrialização e o mercado competitivo resultou um aumento na produção dos EEE. Por consequência é observado o aumento na geração dos REEE (SHITTU; WILLIAMS; SHAW, 2020). De acordo com o relatório das Nações Unidas, em 2019 o Brasil descartou mais de 2 milhões de toneladas de REEE, e reciclou apenas 3% deste volume (GREEN ELETRON, 2021). O descarte irregular destes resíduos traz um alerta no contexto de problemas ambientais, porém, oportunidades comerciais podem surgir uma vez que eles possuem metais preciosos e críticos (OLIVEIRA NETO; JESUS CARDOSO CORREIA; SCHROEDER, 2017). Países como Estados Unidos, Reino Unido, União Europeia e Brasil tem adotado políticas públicas e criado leis voltadas a logística reversa dos REEE em busca de mitigar o problema da geração e descarte irregular.

2.2.1 Regulamentação e logística reversa dos REEE

Em 2019 gerou-se no mundo cerca de 53,6 milhões de toneladas de REEE, sendo apenas 17,4% deste volume coletado e reciclado (FORTI V., BALDÉ C.P., KUEHR R., 2020). Nota-se, portanto, que as atividades de reciclagem não vêm acompanhando a geração dos REEE. A logística reversa junto a legislações são alternativas para a mudança deste cenário.

De acordo com Rogers e Tibben-Lembke (1998), a logística reversa tem como objetivo o retorno de produtos acabados, rejeitados e descartados ao produtor, de forma legal e com menor impacto ambiental possível. A logística reversa parte do ponto de consumo até o ponto de origem da matéria-prima. Rogers e Tibben-Lembke (1998) mencionam que o planejamento, implementação e controle dos processos na logística reversa são fundamentais

para que ela aconteça. Dessa forma, é promovida a captura de valor e a destinação adequada dos resíduos.

Com base no trabalho de Agrawal, Singh e Murtaza (2015) que avaliou diferentes estudos de logística reversa, pode-se dizer que as etapas comuns no retorno dos REEE para o ciclo de produção, consiste na aquisição, coleta e triagem dos produtos, assim como o reuso, reparo, remanufatura, reciclagem e descarte.

Diversas legislações vêm sendo estabelecidas por países com o intuito de reduzir o teor de substâncias tóxicas nos REEE e estimular a sua reciclagem (ROCHA; SANTOS; PENTEADO, 2021). Segundo Forti, Baldé e Kuehr (2020), o continente europeu foi o que mais reciclou REEE em 2019, cerca de 42,5%. O destaque da Europa na reciclagem dos REE frente a outros países é o reflexo da existência de leis e planos de logística reversa já bem definidas e estabelecidas a um tempo.

A UE foi pioneira no plano de logística reversa e regulamentação na gestão dos REEE. A UE contribuiu com importantes Diretrizes, como a Diretriz 2002/95/EC (EUROPEAN UNION, 2003a) que propõe controlar substâncias tóxicas nos REEE, e a Diretriz 2002/96/EC (EUROPEAN UNION, 2003b) que direciona ao fabricante e importadores a responsabilidade em implementar a logística reversa, bem como o tratamento e descarte correto dos REEE. Os envolvidos na diretriz 2002/96/EC são os fabricantes, distribuidores, consumidores e operadores responsáveis pelo tratamento do REEE (OLIVEIRA; BENVENUTI; ESPINOSA, 2021). Em 2012, a Diretriz 2002/96/EC foi revisada e reformulada, implementando-se a Diretriz 2012/19/EU (EUROPEAN COMMISSION, 2012). Esta Diretriz buscava fornecer maior clareza sobre o escopo, e definir novas metas de coleta baseado na geração dos REEE em cada estado-membro da união. Dessa forma, em 2016, cada estado-membro era obrigado a recolher 45% do peso médio dos EEE inseridos no mercado nos últimos 3 anos, e em 2019, 85% dos REEE gerados anualmente por cada estado-membro (SHITTU; WILLIAMS; SHAW, 2020).

No Brasil a regulamentação da gestão dos REEE surgiu mais tarde. Em 2010, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) foi instituída pela Lei Federal nº 12.305/2010, estabelecendo diretrizes, metas e ações na gestão integrada de resíduos sólidos (BRASIL, 2021). De acordo com a PNRS, cabe ao

setor de EEE a implementação de logística reversa, envolvendo ações que facilitem a coleta, reutilização e reciclagem dos resíduos sólidos, ou que proponham soluções de descarte com mínimo impacto ambiental (ROCHA; SANTOS; PENTEADO, 2021). Passados três anos da implementação da PNRS o Ministério do Meio Ambiente realizou uma chamada pública buscando um acordo setorial para a implantação de sistema de logística reversa (DIAS *et al.*, 2022), o qual foi assinado apenas em 2019.

O Decreto nº10.240, publicado em 13 de fevereiro de 2020, replicou o conteúdo do Acordo Setorial para implantação de Sistema de Logística Reversa de produtos Eletroeletrônicos Domésticos e seus Componentes. Ou seja, desde a publicação da PNRS levou-se 10 anos para a implementação do sistema de Logística Reversa dos REEE no Brasil. Tal fato demonstra os desafios enfrentado ao longo destes anos, como a demora na consolidação de metas e políticas ambientais, conflito de interesses, dificuldades associadas ao tamanho territorial do Brasil, e custo na gestão sustentável dos REEE (XAVIER; OTTONI, 2021).

Dias *et al.* (2022), menciona que o Acordo Setorial apresenta um sistema de coleta dos REEE com metas, financiado por fabricantes, distribuidoras e comerciantes. Contudo, o Acordo é limitado apenas a EEE domésticos, excluindo EEE proveniente da saúde, pilhas, baterias, lâmpadas, componentes não fixados nos equipamentos, REEE não domésticos, e de grandes geradores de REEE (XAVIER; OTTONI, 2021). Dias *et al.* (2022), menciona ainda que no Acordo setorial a reciclagem não é uma opção obrigatório na destinação dos REEE.

Em relação a logística reversa das lâmpadas, em 2014 foi assinado o Acordo Setorial das lâmpadas, cinco anos antes do Acordo Setorial dos REEE. Isso porque o modelo de lâmpadas Fluorescentes apresenta mercúrio em sua composição. A preocupação pelo descarte irregular dessas lâmpadas fez com que essa categoria fosse segregada dos REEE e o processo de assinatura agilizado. Apesar do Acordo Setorial das lâmpadas ter sido assinado antes do Acordo Setorial dos REEE, ele não contempla outras lâmpadas como as halógenas, incandescentes e LEDs (XAVIER *et al.*, 2023).

Diferente da UE, alguns países como o Brasil, ainda não possuem leis específicas para a logística reversa das lâmpadas LEDs. Contudo, é observado

em alguns destes países programas e empresas que realizam a coleta e reciclagem de lâmpadas diversificadas, como é o caso do ReGeneration no Canada (XAVIER; OTTONI, 2021). Já o Reino Unido possui o sistema próprio de conformidade Recolight, criado pela indústria de iluminação, em que realizam a coleta e reciclagem de modelos de lâmpadas presentes no escopo do regulamento dos REEE no UK, incluso LEDs (RECOLIGHT, 2018).

No Brasil o que se pode mencionar em relação a logística reversa das lâmpadas, é um termo de compromisso assinado pelo Estado do Paraná em 2021 com a Reciclus, unidade gestora de produtos de iluminação no Brasil. Este termo busca a operacionalização do sistema de logística reversa de lâmpadas pós consumo, englobando as lâmpadas LEDs (XAVIER *et al.*, 2023). É importante ressaltar que a não existência da regulamentação federal para a logística reversas destes produtos, diminui a possibilidade de recuperação de metais críticos e valiosos a partir destes materiais, além de aumentar o risco ambiental de contaminação devido ao descarte irregular das lâmpadas.

2.3 MATERIAIS CRÍTICOS

A definição de materiais críticos está ligada a liderança econômica dos países e disputas comerciais. Dessa forma, cabe a cada país definir o conceito de materiais críticos para poder lista-los e trabalhar com planejamentos estratégicos. Um importante fator considerado na listagem dos materiais críticos é que os países atendam a política de baixo carbono através da produção de tecnologias limpas e obtenção de energia por fontes renováveis. Para isso, minerais específicos são necessários (CASTRO; PEITER; GÓES, 2022).

De forma geral, o conceito de materiais críticos contempla os riscos de abastecimento e a vulnerabilidade de um sistema em interromper o seu fornecimento. A interrupção no abastecimento dessas matérias-primas pode ocorrer devido à desastres naturais e guerras, desequilíbrio de mercado, e intervenção do governo com proibição de exportação e restrições de mineração por considerações ambientais (ERDMANN; GRAEDEL, 2011).

No Brasil o termo mineral estratégico é utilizado como sinônimo para recurso mineral escasso, crítico ou essencial. O Plano Nacional de Mineração

(PNM) 2030 estabeleceram em 2011 três eixos para definir os minerais estratégicos, são eles: (1) Minerais que o país necessita de grande importação para manter os setores vitais da economia; (2) Minerais que nas próximas décadas deverão ter sua demanda aumentada devido sua importância na produção de tecnologia; e (3) Minerais que o Brasil possui vantagens competitivas por ter conquistado liderança internacional devido as suas reservas naturais (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2011).

Além do documento norteador PNM 2030, em 2014 foi publicado um importante estudo encomendado pela Câmara dos Deputados, intitulado *Minerais estratégicos e terras-raras* (CEDES, 2014), que organizou os bens minerais em valor estratégico utilizando critérios econômico, geológico e sustentável. Neste estudo, realizado pelo Centro de Estudos e Debates Estratégicos (CEDES), é possível visualizar os bens minerais essenciais para a produção de tecnologias como: Gálio, Índio, Lítio, metais do grupo platina, e terras raras.

Apesar do estudo realizado pelo CEDES em 2014, apenas em 2021, dez anos depois da publicação do PNM 2030, foi lançado pela Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral do MME, RESOLUÇÃO Nº 2, DE 18 DE JUNHO DE 2021, a primeira lista oficial de minerais estratégicos para o Brasil (CASTRO; PEITER; GÓES, 2022). Esta lista contempla minerais importante por conta de aplicações em produtos e processos de altas tecnologias como: minério de cobalto, cobre, estanho, lítio, níquel, titânio, vanádio e terras raras.

Muito dos metais considerados estratégicos pelo Brasil e críticos por outros países como Estados Unidos e União Europeia é observado na produção de eletroeletrônicos. O grupo de elemento traços, aqueles encontrados na natureza com baixos teores (10^{-9} – 10^{-6} ppm), raramente formados como minerais independentes, é composto pelos elementos gálio, germânio, índio, selênio, telúrio, rênio e tálio. Estes metais são fundamentais na produção de tecnologias avançadas (XIAO, 2017), como mostra a Tabela 1.

Tabela 1. EEE atraentes para a reciclagem devido a sua composição de metais (Adaptado de Tunsu e Retegan, (2016); Oliveira, Benvenuti, e Espinosa, (2021); e Vinhal *et al.*, (2022)).

EEE	Fração de interesse	Metais importantes
HDs; Speakers; Headphones; Motores elétricos; Geradores elétricos (turbinas eólicas)	Ímãs permanentes de NdFeB	TRs: (Nd, Dy, Pr, Gd, Tb) Ga, Ni, Cu, Co, V, Zr, Ti, Mo, Nb.
Baterias (Laptops, telefones, veículos híbridos elétricos, ferramentas elétricas)	Baterias de NiMH	Ni, Co, Mn /TRs: (La, Ce, Nd, Pr, Y)
	Baterias Íons de Lítio	Li, Co, Ni, Mn, Cu
	Baterias de Lítio	Li
	Baterias alcalinas	Zn
	Baterias NiCd	Mn, Cd, e Ni
	Baterias de AgC	Zn e Ag
Lâmpadas fluorescentes	Fósforo de lâmpadas	TRs: Y, Eu, La, Ce, Tb, e Gd
Lâmpadas LEDs	LEDs	TRs: Y, Ce, Eu/ Au, Ag, Ga, e In
Produtos eletrônicos que utilizam iluminação de fundo (LED ou lâmpada fluorescente). ex. TVs	Fósforos	TRs: Y, Eu Ag, Cu, Ga e Zn
Painéis de plasma	Fósforo de painéis de plasma	TRs: Eu, Y, Gd/ Zn, Mn
Células solares	Camadas absorvedoras	In, Ga, Se, Cu, Te
A maioria dos produtos eletrônicos.	PCIs	Pd, Ta, Au, Ag, Cu, Sn, Ni, Ge, In, Co, Ga
Monitores de tela plana	Camada condutora de óxido de índio-estanho embutida no vidro.	In e Sn

A demanda pelo Ge, Ga e In tem aumentado ao longo dos anos quando comparado aos outros metais, isso por que eles são utilizados na produção de placas solares (Ge, Ga, e In), tecnologia de energia limpa, smartphones (Ga e In), materiais semicondutores (Ga e In) e ligas especiais (ZHANG; XU, 2018; BUCHERT *et al.*, 2012).

Os elementos terras raras (TR) estão presentes na maior parte dos EEE apresentados na Tabela 1. O último levantamento realizado pela UE em relação aos metais críticos mostra que os elementos TRs apresentam alto risco de fornecimento, quando comparado a outros metais. O estudo em 2023 realizou a comparação da criticidade dos metais em relação aos anos de 2020 e 2023. Devido a diversificação global no suprimento dos TRs, foi observado em 2023 uma queda no risco de fornecimento dos TRs. Contudo, ele ainda se mantém alto. Além disso, em 2023 foi observado um aumento na importância econômica dos TRs, o que ainda é justificada pelas aplicações listadas na Tabela 1 (EUROPEAN COMMISSION, 2023).

Na Tabela 1 além dos EEE, é possível observar ainda as suas frações de interesse, bem como os metais críticos contidos. O desmantelamento dos EEE é a primeira etapa da reciclagem dos REEE. Essa etapa promove a remoção de partes, componentes, materiais perigosos, materiais tóxicos, e metais valiosos para o reuso, remanufatura, reciclagem e descarte. O desmantelamento e a separação seletiva das frações de interesse reduzem a contaminação de impurezas no resíduo, e concentra fisicamente os materiais de interesse com potencial de recuperação (OPALIĆ *et al.*, 2010). Após essa etapa, é possível através de processos metalúrgicos realizar a recuperação dos metais críticos presente nas frações de interesse dos REEE.

2.4 METALURGIA EXTRATIVA

A metalurgia extrativa é a ciência de extração dos metais. Ela está dividida em: hidrometalurgia - métodos de extração a úmido, operados em condições de temperatura e pressão controlada; pirometalurgia - métodos de extração a seco, conduzidas em temperaturas maiores que 500°C e podendo apresentar fusão do

material processado; e eletrometalurgia – métodos que utilizam de corrente elétrica para a extração e refino de metais (HABASHI, 2018).

Os processos hidrometalúrgicos apresentam algumas vantagens frente aos pirometalúrgicos. Isso tem acarretado nos últimos anos um aumento na busca por processos hidrometalúrgicos como alternativa ao tratamento pirometalúrgico. O problema dos processos pirometalúrgico está relacionado principalmente aos gastos energéticos. Além disso, o processamento de resíduos eletroeletrônicos pela rota piro requer posteriormente outros processos para produzir compostos puros (TUNSU; RETEGAN, 2016). O piroprocesso de correntes quimicamente complexas, como as terras raras, pode formar produtos mistos, tornando sua separação e recuperação mais difícil. Já a hidrometalurgia apresenta vantagem inerente no processamento de matérias de baixo teor (ppm) e correntes quimicamente complexas, sendo mais indicada para a recuperação de elementos como as terras raras (BINNEMANS *et al.*, 2013).

2.4.1 Processo hidrometalúrgico

No processamento hidrometalúrgico de fontes primárias e secundárias utilizam-se agentes lixiviantes como ácidos e bases para a solubilização de metais críticos e valiosos. A seletividade do agente lixiviante para um determinado elemento está ligado a três fatores como descrito por Rao (2006), são eles:

- Concentração do agente lixiviante – A concentração dos agentes lixiviantes dependem de qual elemento busca-se a lixiviação. Por exemplo, a lixiviação dos carbonatos necessita de concentrações menores de agente lixiviante do que a dos óxidos e hidróxidos de metais.
- Temperatura – a temperatura é um importante fator na lixiviação de óxidos e hidróxidos, contudo é preciso ter cautela no seu controle quando se trabalha com materiais composto de diversos componentes. O aumento da temperatura pode solubilizar elementos indesejáveis diminuindo a seletividade do processo.

- Tempo – o tempo de contato também é um fator que se não controlado pode diminuir a seletividade do processo, lixiviando elementos indesejáveis. O período prolongado de contato entre o agente lixiviante e material composto de óxido de metais e estéril pode promover também a lixiviação do estéril, mesmo o óxido sendo preferencialmente lixiviado.

Os ácidos inorgânicos HCl, HNO₃, e H₂SO₄, e o reagente alcalino NaOH são extratores comuns empregados em diversos processos hidrometalúrgicos. Vale lembrar que o processo de lixiviação ocorre não só utilizando ácidos minerais, conhecidos também como inorgânicos, mas também com os ácidos orgânicos, reagentes alcalinos, combinação de ácidos e agentes oxidantes, e a mesclagem de etapas com ácidos e bases. Atualmente além dos ácidos e bases, os líquidos iônicos também vêm sendo utilizados como agentes extratores no processamento aquoso dos metais (JYOTHI *et al.*, 2020).

2.4.1.1 Processamento hidrometalúrgico dos REEE.

Os processos hidrometalúrgicos são também aplicados na recuperação de metais a partir de REEE. Os metais críticos presentes nos REEE podem ser extraídos e separados, mesmo o resíduo possuindo teores mais baixos (ppm), e complexidade química. Para isso a seleção dos reagentes e etapas de separação e purificação são essenciais (OLIVEIRA, BENVENUTI; ESPINOSA, 2021; TUNSU e RETEGAN, 2016; VINHAL *et al.*, 2022).

A recuperação de terras raras a partir de REEE necessitam de desmantelamento e separação antes dos processos hidrometalúrgicos. Isso porque resíduos como fósforos de lâmpadas, sucatas, e ímãs apesar de possuírem elementos TRs; nos eletroeletrônicos, representam apenas uma pequena fração. Dessa forma, antes do hidroprocessamento dos REEE é necessário prévia separação física para a concentração dessas frações (PEELMAN *et al.*, 2018).

No trabalho de (PEELMAN *et al.*, 2018) é reportado a recuperação dos TRs: disprosio (Dy), neodímio (Nd), e praseodímio (Pr) a partir de REEE pré-

processado por shredder e posteriormente lixiviado com H_2SO_4 . A literatura mostra que o Nd recuperado a partir de REEE é obtido principalmente da fração de ímãs de neodímio, o que é um desafio por ser composto majoritariamente de Fe. A presença do Fe neste material é um problema tendo em vista que o metal é lixiviado pelo ácido, podendo prejudicar a pureza na recuperação do Nd via hidrop processo

Os processos hidrometalúrgicos são também utilizados na recuperação de metais críticos como Li, Ni, Co, e Mn proveniente de baterias de carros elétricos. De acordo com Jung, Sui, e Zhang (2021), diversas literaturas tem apresentado a recuperação destes metais utilizando diferentes agentes lixiviante como os inorgânicos HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , NH_3 ; e os orgânicos $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2$, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. A recuperação dos metais críticos a partir das baterias via processos hidrometalúrgicos é um tópico que tem sido muito explorado nos últimos anos. Contudo, Jung, Sui, Zhang (2021) ressalta a importância do refino destes processos, isso porque eles estão sujeitos a formação de subprodutos. Além disso, os autores destacam que a maioria das empresas de reciclagem apresentam foco na recuperação de Ni, Co e Mn através da extração por solvente, etapa de maior impacto ambiental.

Alguns trabalhos como os de Annoni *et al.* (2020); Gu *et al.* (2018); Li *et al.* (2022), e Flerus e Friedrich, (2020) tem reportado a extração do Ga a partir de REEE utilizando H_2SO_4 , HNO_3 , HCl e NaOH. No estudo de Annoni *et al.* (2020) o Ga é extraído através da lixiviação de resíduo de LED vermelho, com HNO_3 1,5M. A eficiência de extração do Ga na lixiviação a 40°C , relação S/L de 1/46, e 90 min é de 96,8%. Já o trabalho de Gu *et al.* (2018) avaliou a extração de Ga e In de material semicondutor utilizado na produção de painéis touch e telas. O estudo através da lixiviação com 8,5M de HCl, seguido por extração por solvente com T-iso-BP and D2EHPA, alcançou extrações de 96,2% de Ga, e 97,8% de In. Além disso, a lixiviação do Ga utilizando NaOH também é possível, como mostra o processo convencional Bayer e o trabalho de Flerus e Friedrich, (2020). No estudo de Flerus e Friedrich, (2020) o Ga é extraído por meio da lixiviação a partir de smartphones, utilizando 5g/L de NaOH. Cerca de 82% do Ga é extraído a 180°C e 5bar de pressão.

No processamento hidrometalúrgico dos REEE é provável que além do metal de interesse, outros metais sejam extraídos. Por esse motivo, posterior a

extração (lixiviação), são empregadas técnicas de purificação a fim de separar e concentrar os metais.

2.4.2 Processos hidrometalúrgicos de purificação

Em rota hidrometalúrgica, os processos empregados para purificação dos metais são a precipitação, extração por solventes, troca iônica, adsorção e separação por membrana (JYOTHI *et al.*, 2020). A técnica de purificação utilizada em cada processo está condicionada a especificidade de cada metal, eficiência do processo, custo de implantação e operação.

A precipitação é apropriada quando a co-precipitação dos metais na solução é mínima. Ou seja, o processo não será seletivo para a separação de metais que apresentem condições de precipitação similares (TUNSU; RETEGAN, 2016). A extração por solvente e a troca iônica são os métodos mais usados em escala comercial para a separação e concentração dos elementos TRs (ELBASHIER *et al.*, 2021). Estas técnicas são recomendadas para soluções com maior número de impurezas (TUNSU; RETEGAN, 2016), como licores de lixiviação de REEE.

2.4.2.1 Processo de extração por solvente

O processo de extração por solvente pode ser aplicado na separação da maioria dos elementos, como metais de transição (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg), metais raros (Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, As, Bi, Se, Te) e metais preciosos (Au, Ag, Ru, Ir, Pt, Pd, Rh) (RITCEY, 2006). Tunsu e Retegan (2016) listam alguns extratores comerciais utilizados em separação hidrometalúrgica, e suas aplicações, como: D2EHPA (TRs, Zn, Mo, In, U, Co/Ni), Cyanex 272 (TRs, Co/Ni, Zn, V), TBP (TRs, U, V, Mo, Nb/Ta), Aliquat 336 (TRs, U, V, W, Mo, Co), Acorga M5640 (Cu), e LIX 79 (Au, Ag).

Segundo Kislik (2012), a extração por solvente consiste na utilização de duas fases imiscíveis, uma aquosa e outra orgânica. Neste processo, a separação dos metais ocorre a partir da passagem seletiva dos íons da solução

aquosa para a fase orgânica (solvente). Em seguida, uma etapa de reextração acontece para que os íons presentes na solução orgânica passem seletivamente para uma nova fase aquosa.

Apesar da extração por solvente ser seletivo na recuperação dos metais, este processo possui algumas aplicações limitadas no setor industrial; como por exemplo a extração do Ga a partir do licor Bayer utilizando o solvente Kelex100. No processo de recuperação do Ga a partir do licor Bayer, a fase orgânica está sujeita a degradação pela solução alcalina, elevando o preço do processo. Além disso, o licor Bayer recirculante é passível de contaminação pelo solvente, o que pode comprometer a produção da alumina (ZHAO *et al.*, 2012). Vale ressaltar que na recuperação do Ga esta técnica apresenta baixa cinética de extração (LU *et al.*, 2017).

Os solventes apresentam boa seletividade para sistemas simples. Contudo, várias técnicas de extração e múltiplas etapas são necessárias para o processamento de licores complexos, com diferentes espécies químicas. Isto pode ser visto na separação dos TRs. Os elementos TRs apresentam semelhanças nas suas propriedades químicas, o que dificulta a sua separação individual. Sendo assim, para separá-los são necessários extratores com alta seletividade ou resinas de troca iônica. Por via de regra, maiores purezas são alcançadas através de resinas de troca iônica (TUNSU; RETEGAN, 2016).

Devido às limitações da extração por solventes, outras alternativas como o processo de troca iônica vêm sendo exploradas para a recuperação de metais.

2.4.2.2 Processo de troca iônica

A troca iônica é uma outra alternativa na separação e concentração dos metais. Algumas vantagens podem ser citadas no processo de recuperação de metais utilizando resinas de troca iônica, como: a sua facilidade de operação, sem perda de reagentes, viabilidade econômica para processos com baixa concentração de íons, e segurança ambiental (ASHIQ; KULKARNI; VITHANAGE, 2019). A troca iônica é empregada para a recuperação de metais valiosos, elementos TRs e metais críticos (BALACHANDRAN, 2014; GOC *et al.*, 2021; ZHAO *et al.*, 2015).

O processo consiste na troca reversível de íons entre uma fase sólida, que são as resinas de troca iônica, e uma fase líquida, que é a solução eletrolítica (licores de lixiviações e efluentes) (ELBASHIER *et al.*, 2021). Van Deventer (2011), descreve o processo através das seguintes etapas: (1) contato direto das resinas e solução para que o elemento de interesse seja adsorvido; (2) separação física das resinas e solução; (3) eluição das resinas carregadas para a formação de corrente eluída; (4) regeneração das resinas; e (5) retorno da resina para o ciclo de adsorção.

As resinas de troca iônica são compostas de matriz polimérica, a maioria a base de poliestireno, comumente reticuladas com divinilbenzeno, e grupos funcionais responsáveis por realizar a troca entre os seus íons e os íons livres em solução. Elas podem ser catiônicas, capazes de trocar cátions; e aniônicas que realizam a troca de ânions (IANNICELLI-ZUBIANI *et al.*, 2017). A característica ácida, básica ou quelante das resinas é conferida a partir do seu grupo funcional (BOTELHO JUNIOR; DREISINGER; ESPINOSA, 2019).

As resinas quelantes são um subgrupo das resinas de troca iônica, sendo similares as resinas de troca iônica comum. Ou seja, são insolúveis em água e composta de matriz polimérica e grupos funcionais. Os grupos funcionais presentes nas resinas quelantes são responsáveis pela complexação dos metais e interação eletrostática, tendo como átomos mais comuns o nitrogênio, oxigênio, enxofre e fósforo (BOTELHO JUNIOR; DREISINGER; ESPINOSA, 2019). Tunsu e Retegan (2016) listam algumas resinas quelantes utilizadas em separações de metais e suas aplicações; são elas: Lewatit TP-260 (Cu/Co, Zn/Co, U, Ti, TRs); Chelex 100 (Cu e Fe/ cátions monovalentes); Purolite S950 (TRs/ U, Th, Fe, Zn, Co, e Ni); e Amberlite IRC-50 (U/TRs).

A alteração das propriedades das resinas, especificamente seus grupos funcionais, possibilita a recuperação seletiva de íons (ASHIQ; KULKARNI; VITHANAGE, 2019). Além disso, alguns parâmetros de processo, como temperatura, concentração do meio, tempo de contato, e agitação são responsáveis por determinar a capacidade de adsorção das resinas (ABOULMAGD; AL-HADDAD, 2012)

A Equação 1 demonstra o mecanismo do processo de troca iônica para uma resina catiônica. Os cátions A^+ presentes nos grupos funcionais da resina é trocado pelo cátion M^+ da solução. No caso de resina aniônica, os íons

trocados são os ânions na solução, e os ânions do grupos funcionais da resina (BOTELHO JUNIOR; DREISINGER; ESPINOSA, 2019; HARLAND, 1994).



A exemplo, tem-se o processo de troca iônica para a obtenção de elementos TRs de alta pureza (99,9% - 99,999%) (BALACHANDRAN, 2014). Quando uma solução com íons TRs entra em contato com uma resina de troca iônica, os íons das resinas são substituídos pelos de TRs. Uma vez que os íons TRs estão ligados as resinas, realiza-se uma nova etapa com agentes complexantes, chamada de eluição; essa etapa retorna os íons ligados a resina para uma nova fase aquosa. Os agentes complexantes possuem diferentes afinidades pelos elementos TRs, isso possibilita a reextração seletiva dos elementos adsorvidos pelas resinas (BALACHANDRAN, 2014).

As resinas de troca iônica podem ser empregadas na metalurgia extrativa do gálio em processos primários e secundários. O estudo de Zhao *et al.* (2015) e Chaves *et al.* (1995) realizaram a extração do Ga a partir de licor Bayer, com as resinas LSC7000 e ES-346, respectivamente. Já Cheng *et al.* (2019), realizaram a recuperação do Ga a partir de licor de lixiviação de resíduo de GaAs, utilizando a resina Diaion CR-11.

De acordo com Chaves *et al.* (1995), na metalurgia extrativa do Ga é importante que as limitações tecnológicas da indústria do alumínio sejam respeitadas. Ou seja, o processo de recuperação do gálio a partir do licor Bayer deve preservar as características das soluções alcalinas para que a produção da Alumina não seja comprometida.

2.5 METALURGIA EXTRATIVA DO GÁLIO

O gálio é um metal crítico presente em LEDs, fósforos, PCI, e ímãs permanentes. De acordo com o relatório fornecido pela comissão europeia em 2023, o índice do risco de fornecimento do gálio na Europa aumentou de 1,3 em 2020, para 3,9 em 2023, como mostra a Figura 6 (EUROPEAN COMMISSION, 2023). O relatório de 2023 justifica este crescimento devido ao aumento na

concentração da produção global na China e o interrompimento de uma grande produtora interna na Europa (EUROPEAN COMMISSION, 2023). Uma vez que a China é a principal produtora de Ga no mundo, qualquer mudança na produção do metal, reflete o valor e o risco de fornecimento em outros países.

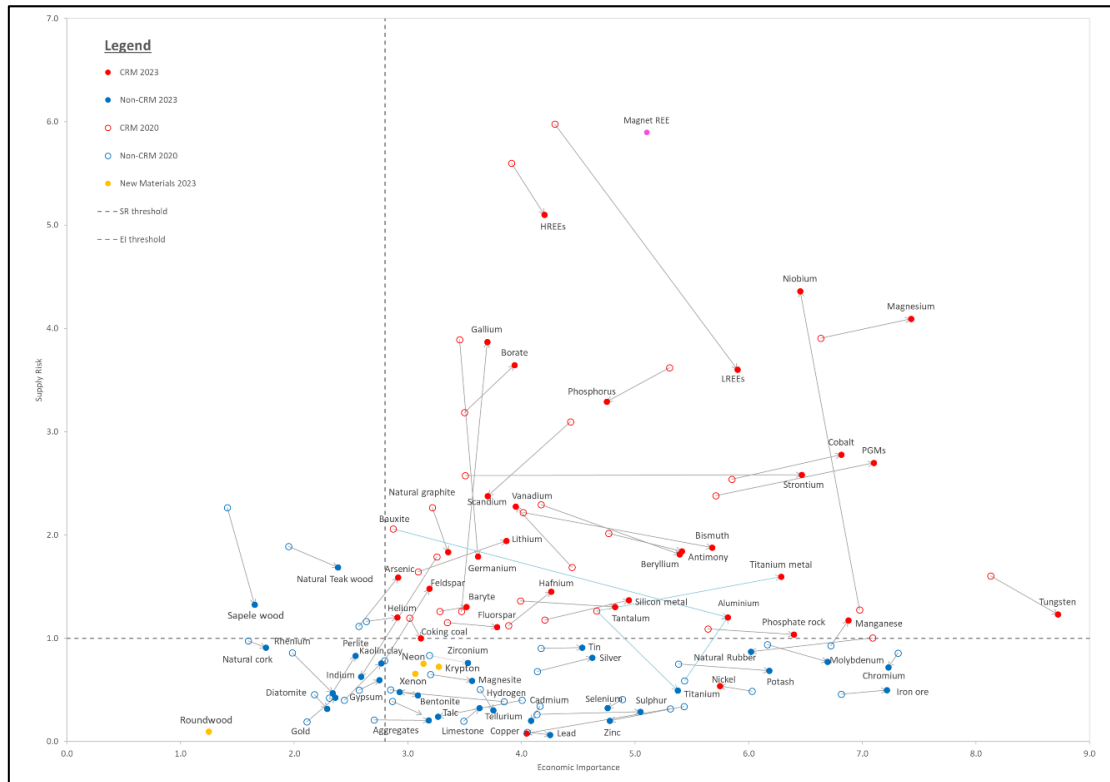


Figura 6. Criticidade das matérias-primas na União Europeia em 2023 comparadas a 2020 (EUROPEAN COMMISSION, 2023).

De acordo com USGS (2022), o aumento no valor do Ga proveniente da China ocorreu devido a problemas, como as restrições ambientais impostas para a produção chinesa de bauxita, e a pandemia global do COVID-19. Em 2019 as restrições ambientais impostas a China obrigou as refinarias a importar bauxita com menor teor de Ga, elevando o custo de extração e por consequência o valor do metal. Além disso, no início de 2020 a demanda pelo metal foi reduzida devido a pandemia, o que ocasionou a desaceleração ou encerramento das operações. No segundo semestre de 2020 a demanda do Ga foi retornada, contudo a oferta chinesa do metal apresentava-se escassa, elevando o preço do metal que se manteve até 2021.

A produção dos optoeletrônicos tem também contribuído para o maior consumo do Ga, estimulando o mercado de Wafer e epiwafer de GaAs. Uma das razões para a ocorrência desse fenômeno, foi a introdução do iPhones X com a função de detecção facial 3D, em 2017 pela Apple. Essa função nos aparelhos só foi possível graças aos lasers de emissão de superfície de cavidade vertical (VCSELS), feitos a partir de GaAs. A adesão dessa tecnologia em aparelhos por parte de outras produtoras pode contribuir ainda mais para o aumento no consumo do Ga nesse segmento (“Semiconductor Today”, 2018).

Circuitos integrados, semicondutores e transistores, são ainda exemplos de tecnologias em que se encontra o GaAs. Esses componentes altamente especializados são aplicados em aparelhos que necessitam desempenho e funcionalidade avançada, como os smartphones. Já o GaN por operar em tensões mais alta e com alta densidade de potência é utilizado na produção de transistores de maior potência (SCHULZ *et al.*, 2017).

De acordo com Jaskula (2021), é esperado um crescimento no uso de Ga em aplicações voltadas a tecnologia de defesa, infraestrutura de wireless, e rede de internet de 5ª geração (5G). Isso porque aplicações de alta frequência (acima de 3,5 gigahertz) como a telecomunicação sem fio, sistemas eletrônicos militares e radares, necessitam de recursos de alta tensão e potência; propriedades estas apresentadas pelo semicondutor GaN.

Tendo em vista a importância do Ga para a produção destas tecnologias faz-se necessário entender as rotas de extração do metal, bem como as fontes de matéria-prima e seus processos.

2.5.1 Extração do gálio

Apesar do Ga possuir seu próprio mineral, devido ao seu teor esse elemento encontra-se incorporado como traço em outros minerais. Não existem depósitos em que o Ga seja extraído em processo exclusivo a partir do seu mineral (MOSKALYK, 2003). O Ga é obtido como subproduto de operações com outros commodities. A maioria do metal produzido mundialmente é obtido na extração em depósitos da bauxita e esfarelita (SCHULZ *et al.*, 2017; SAHLSTRÖM *et al.*, 2017).

O processo Bayer se destaca quando se trata do processo primário para a obtenção do Ga. Isso porque cerca de 90% do Ga produzido no mundo é proveniente desse processo. Os outros 10% do metal são obtidos através do resíduo da fundição do zinco, e uma parcela pelas cinzas de carvão (CHEN *et al.*, 2022). De acordo com Lu *et al.* (2017), a cinza do carvão apesar de menos explorada quando comparado com o processamento da bauxita, merece maior atenção devido ao seu teor de Ga. De acordo com Fang e Gesser (1996), a cinza do carvão pode variar de 30 a 100ppm.

O Ga é um subproduto do processo de lixiviação da bauxita. No processo Bayer, ilustrado na Figura 7 a sua principal etapa, a digestão, acontecendo em autoclave, sob pressão com temperaturas de até 270°C, com solução concentrada de hidróxido de sódio e pH acima de 14. Cerca de 70% do Ga presente no minério é extraído nessas condições. O restante do metal fica retido no resíduo não lixiviado, conhecido como lama vermelha (HIND, BHARGAVA; GROCOTT, 1999; LU *et al.*, 2017).

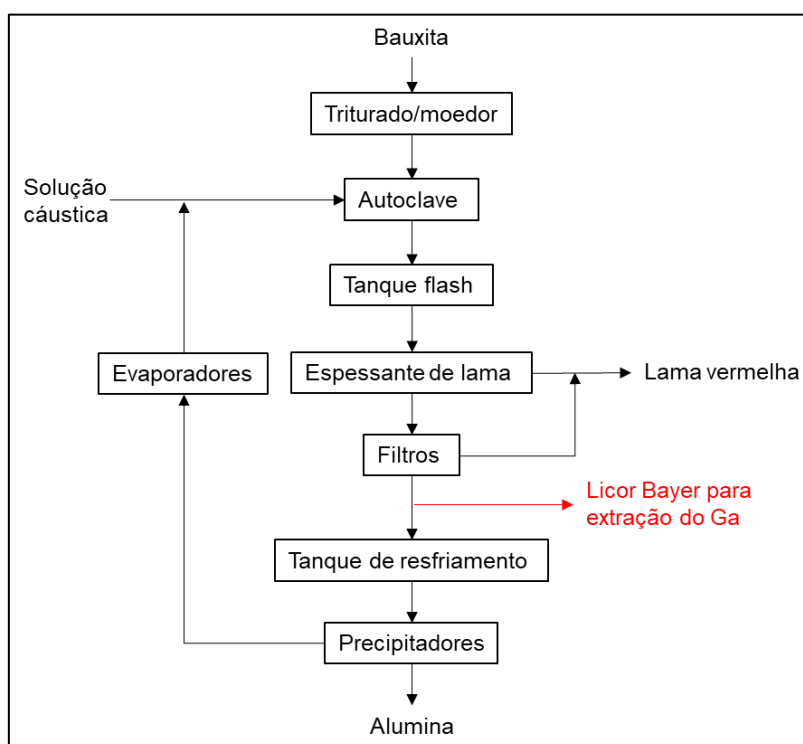


Figura 7. Fluxograma simplificado do processo Bayer (Adaptado de Hoang *et al.*, 2015).

Na obtenção do Ga, a etapa mais importante é sua recuperação a partir do licor circulante do processo Bayer. Geralmente o licor apresenta teor de 70-

150mg/L de Ga, a depender da bauxita. Além disso, o processo de solubilização da bauxita também é responsável pelo teor de Ga no licor. Isso porque maiores temperaturas ($\pm 270^{\circ}\text{C}$) são necessárias para a solubilização da bauxita, resultando por consequência a maior liberação do Ga no meio (ORG; GREBER, 2000).

Na purificação do Ga parte do licor Bayer é desviado da planta de produção do óxido de alumínio para a planta de extração do Ga, onde serão aplicadas técnicas de separação e concentração do metal. Após a recuperação do Ga o licor é reciclado para a planta de alumina sendo novamente inserido no processamento da bauxita (ORG; GREBER, 2000). As técnicas que podem ser utilizadas para a extração do Ga a partir do licor são: precipitação fracionada, deposição eletroquímica, extração por solventes e processo de troca iônica (ZHAO *et al.*, 2012).

Quando comparada às técnicas supracitadas, a extração do Ga utilizando resinas de troca iônica apresenta-se como o método mais vantajoso para a recuperação do metal a partir do licor Bayer. Isso porque dentre as rotas de extração do metal ela é a mais eficiente, apresenta rápida cinética de reação, alta recuperação, seletividade na extração do Ga em relação ao alumínio, e circuito de processo compacto. A aplicação das resinas de troca iônica é amplamente utilizada hoje na maior parte das refinarias, sendo as resinas industriais Duolite ES-346 e DHG586 as mais comuns (ZHAO *et al.*, 2012).

Kataoka *et al.* (1984) patentearam o primeiro processo para a extração do Ga a partir do licor Bayer utilizando técnica de troca iônica. Os pesquisadores observaram a seletividade de extração do metal com a utilização de resinas quelantes com os grupos ativos =NOH, NH_2 , -OH, -SH, -NH.

A Figura 8 representa o processo esquemático da extração do Ga através da tecnologia de troca iônica empregada na filial de Guizhou da Chalco. No processo, a etapa de adsorção acontece quando o licor Bayer é colocado em contato com a resina LSC-600 de grupo amidoxima ($[-\text{C}(=\text{NOH})\text{NH}_2]$), nas condições de 16h, $45\text{-}50^{\circ}\text{C}$, concentração de 160mg/L de Ga, e teor de sólidos suspensos menor que 1g/L. A dessorção ocorre utilizando ácido sulfúrico 6M, obtendo uma fase aquosa carregada de Ga que passa por processo de precipitação com a adição de hidróxido de sódio 10M. Após precipitação e sedimentação a purificação do licor rico em Ga, acontece em três etapas

atingindo teor de impureza menor que 0,01% em peso, e 40-50g/L de Ga. A última etapa do processo é a eletrólise da solução concentrada com tempo de duração de 20h (LU *et al.*, 2017).

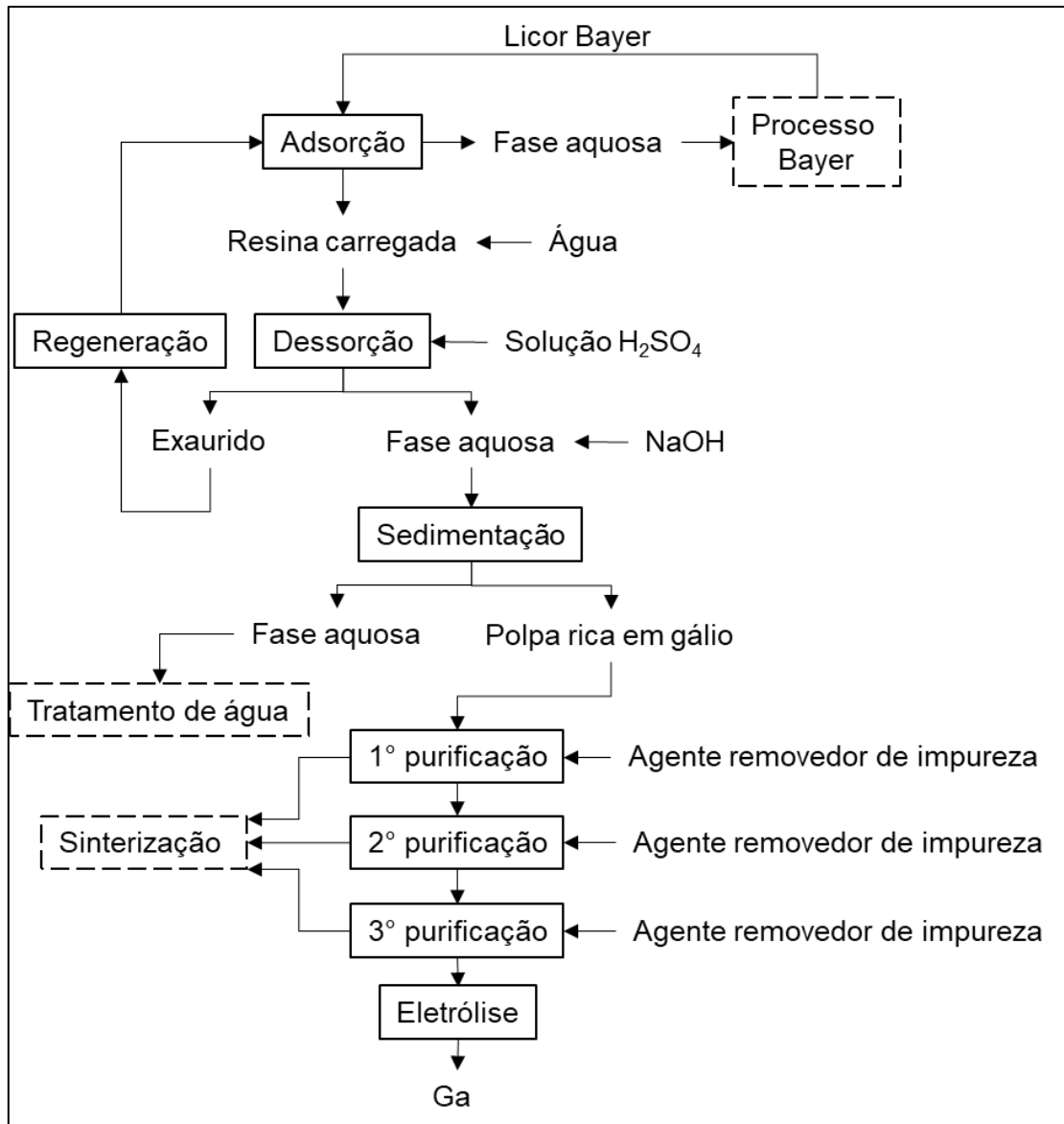


Figura 8. Fluxograma esquemático da extração do Ga através da tecnologia de troca iônica empregada na filial de Guizhou da Chalco (Adaptado de Lu *et al.*,2017).

Cerca de 46,47% do Ga, com pureza 99,99%, é recuperado ao fim do processo de Guizhou da Chalco. A vantagem da tecnologia de troca iônica é a produção maior quando comparada ao processo já obsoleto de carbonatação. Pela troca iônica é possível alcançar 40 toneladas/ano de Ga, enquanto em um

mesmo sistema de refinaria de alumina, utilizando a carbonatação, atinge-se cerca de 10 toneladas/ano (LU *et al.*, 2017).

Além do processo primário para obtenção do Ga, o metal também pode ser extraído a partir de fontes secundárias. O Ga presente em REEE é passível de recuperação através de rota hidrometalúrgica.

2.5.1.1 Extração do gálio a partir de REEE

Tendo em vista a presença do Ga nos eletroeletrônicos e o teor do metal nos minérios utilizados em processos primários, empresas como a Neo Performance Materials Inc. têm extraído o metal a partir de matérias-primas secundárias, como as sucatas de eletroeletrônicos e resíduos da produção dos componentes eletrônicos.

A empresa Neo Performance Materials Inc no Canadá, através do processamento de sucatas, é uma das principais produtora de Ga de alta pureza (4N – 8N). A matéria-prima utilizada é majoritariamente obtida na produção dos lingotes e wafers de GaAs. A Neo possui uma unidade em Blanding-Utah com capacidade de produção de 50 toneladas por ano de Ga. A matéria-prima utilizada pela refinaria do Ga é adquirida pela compra de sucatas e Ga primário de baixa pureza. Além disso a unidade promove o refinamento das sucatas, proveniente de seus consumidores, em Ga de alta pureza. Uma outra unidade voltada para a reciclagem do Ga está localizada em Peterborough-Ontario. A empresa possui ainda unidades localizadas em Hyeongok, na República da Coreia e Quapaw em Oklahoma, que incluem a produção do tricloreto de Ga, precursor do composto orgânico de Ga utilizado em camadas epitaxial (JASKULA, 2021).

Baseados nos estudos de Font *et al.* (2007) e Cenci *et al.* (2020a) é possível dizer que os teores do Ga em fontes secundárias para a extração do metal são maiores que os teores em fontes primárias. Segundo Font *et al.* (2007), o teor de Ga na bauxita encontra-se em torno de 60ppm, enquanto que nos resíduos eletrônicos esse teor pode chegar até 100ppm. Já Cenci *et al.* (2020a) listam as concentrações de 242-268ppm de Ga em minerais, e apresentam que LEDs de lâmpadas tubulares e lâmpadas bulbos possuem respectivamente

teores de 840ppm e 3810ppm de Ga. Apesar da variação de teores de Ga entre os estudos, observa-se que os resíduos eletrônicos, e principalmente os LEDs apresentam teores mais elevados de Ga, mostrando ser um potencial resíduo para a recuperação do metal.

A transição verde, baseada na substituição do sistema de queima de combustíveis fósseis, por um sistema de energia renovável, tem por objetivo a redução das emissões dos gases efeito estufa. As tecnologias utilizadas nessa substituição são principalmente placas fotovoltaicas, geradores de energia eólica e carros elétricos. Dessa forma, é esperado uma maior demanda de metais críticos como o Ga para produção dessas tecnologias. Essa maior demanda tem chamado não só a atenção das indústrias, como mencionado anteriormente, mas também das academias de pesquisas (SONG *et al.*, 2022).

Na área acadêmica tem sido observado pesquisas buscando alternativas para suprir a demanda do Ga. Estes trabalhos estão voltados principalmente a recuperação do metal a partir de fontes secundárias. A Tabela 2 lista estudos de recuperação do Ga a partir de diferentes matérias-primas secundárias, assim como a recuperação do metal a partir das técnicas e rotas utilizadas. Nos estudos nota-se diferentes rotas empregadas na recuperação do Ga, em sua maioria extraído a partir de resíduos eletroeletrônicos, na forma de GaN e GaAs.

Tabela 2. Estudos de recuperação do Ga a partir de fontes secundárias.

Matéria prima	Processo	Rec.	Referência
Smartphones	Pirólise e lixiviação alcalina.	82%	(FLERUS; FRIEDRICH, 2020)
REE célula solar	Lixiviação alcalina e precipitação.	97%	(LI <i>et al.</i> , 2022)
Painel solar	Lixiviação ácida, extração por solvente, precipitação e calcinação.	>90%	(LIU <i>et al.</i> , 2022)
Filme de GaAs de célula solar	Bio-lixiviação.	70%	(MANEESUWANNARAT <i>et al.</i> , 2016)
REE de GaAs	Lixiviação ácida e processo de troca iônica.	98%	(CHENG <i>et al.</i> , 2019)
Resíduo GaN	Lixiviação pressurizada.	98%	(CHEN; HSU; WANG, 2018)
Semicondutor. IGZO ^a	Lixiviação ácida, extração por solvente, cementação.	96%	(GU <i>et al.</i> , 2018)
REE LED TV- LCD ^b	Ativação mecanoquímico, e lixiviação ácida.	99%	(NAGY <i>et al.</i> , 2017)
LED de lanterna de automóvel.	Lixiviação ácida e separação por membranas.	>99%	(ANNONI <i>et al.</i> , 2020)
REE GaN de LEDs	Fusão alcalina e lixiviação ácida.	97%	(CHEN; CHUNG; TIEN, 2020)
LEDs tipo pin	Lixiviação com líquido iônico	96%	(VAN DEN BOSSCHE <i>et al.</i> , 2019)
LEDs tipo pin	Bio-lixiviação.	60%	(POURHOSSEIN; MOUSAVI, 2018)
LEDs	Bio-lixiviação	75%	(POURHOSSEIN; MOUSAVI; BEOLCHINI, 2022)
LEDs	Lixiviação – tratamento com água subcrítica.	80%	(ZHANG; ZHAN; XU, 2021)
LEDs	Oxidação e lixiviação ácida.	91%	(MAAREFVAND; SHEIBANI; RASHCHI, 2020)
LEDs	Pirólise, lixiviação ácida.	90%	(ZHOU <i>et al.</i> , 2019)

^a ICZO: In, Ga, óxido de zinco; ^b LCD: Display de cristal líquido.

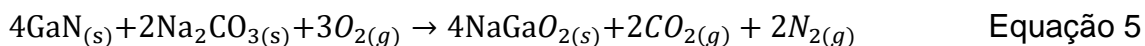
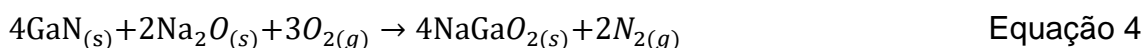
Observa-se em alguns trabalhos como os de Flerus e Friedrich (2020); Maarefvand, Sheibani, e Rashchi (2020); Nagy *et al.* (2017); Chen, Chung e Tien (2020); e Zhou *et al.* (2019) a utilização de pré-tratamento dos resíduos através de processos térmicos ou mecânicos.

De acordo com Zhuang e Edgar (2005), GaN apresentam estabilidade química, o que dificulta ser solubilizado por agente lixiviantes. Segundo os autores, a corrosão a úmido do GaN utilizando soluções ácidas e básicas não é possível em condições moderadas de temperatura. Em realidade, Zhuang e Edgar (2005) mencionam que outros estudos tem reportado o ataque da solução de NaOH ao refratário GaN, contudo esse ataque é cessado com a formação de revestimento insolúvel de hidróxido de Ga. Para contornar o problema os autores mencionam a remoção da camada, o que torna o processo de recuperação do metal pouco prático, e inviável.

Swain *et al.* (2016), baseado no trabalho de Zhuang e Edgar (2005), afirma ser pouco provável a lixiviação do GaN sem pré-tratamento. Os autores citam dois processos de pré-tratamento, e propõem a utilização das técnicas para a conversão do refratário GaN em óxidos passíveis de lixiviação. São eles: (1) O processo comum de calcinação, utilizados no processamento de minérios e escórias refratárias; e (2) O processo de calcinação dos minérios refratários e sulfetos, utilizando Na_2CO_3 . De acordo com Swain *et al.* (2016), essas técnicas podem ser utilizadas na reciclagem de materiais refratários presentes em resíduos eletroeletrônicos como o GaN. A Equação 2 foi apresentada pelos autores buscando explicar o processo (1).



As Equação 3 e Equação 4 foram também apresentadas como as etapas do processo (2). Neste processo, a primeira etapa consiste na decomposição do Na_2CO_3 a Na_2O , e a reação de Na_2O com GaN na para a formação de NaGaO_2 . A Equação 5 descreve o processo global da conversão do GaN em NaGaO_2

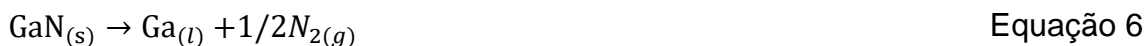


Ambos os processos (1) e (2), apresentam termodinâmica favorável em temperaturas elevadas, tanto para a oxidação do GaN a Ga₂O₃, quanto para a conversão do GaN em NaGaO₂. Na calcinação, processo (1), a termodinâmica da Equação 2 é viável na temperatura de ~900-1200°C; e no processo (2), utilizando Na₂CO₃ (Equação 5) a ~1200°C (SWAIN *et al.*, 2016). Uma vez formada as fases Ga₂O₃ e NaGaO₂ é possível a extração do Ga utilizando os reagentes lixivantes: HCl, HNO₃, H₂SO₄ e NaOH (CHEN; CHUNG; TIEN, 2020; SWAIN *et al.*, 2015).

Foram observados na literatura trabalhos utilizando pré-tratamento para a conversão do GaN em fases lixiviáveis. A exemplo, o trabalho de Maarefvand, Sheibani, e Rashchi (2020) avaliou a oxidação dos chips (GaN), presentes em LEDs de resíduo de lâmpadas, em atmosfera de ar. Além disso, o óxido de Ga formado passou por etapa de lixiviação ácida para extração do metal. A condição ótima de processo para a máxima extração de Ga (91,4%), foi alcançada com etapa de oxidação a 1100°C por 150min, e lixiviação com HCl 4M, 93°C e 120min.

Já o trabalho de Chen, Chung e Tien (2020), investigou a recuperação de Ga a partir de resíduo de GaN, proveniente da fabricação de LEDs. Os processos avaliados no estudo foram a fusão alcalina com NaOH, seguida de lixiviação com HCl, HNO₃, H₂SO₄ e C₂H₂O₄. A condição ideal para extração máxima do Ga (97%), foi o pré-tratamento com Na₂CO₃ a 900°C por 3h, e lixiviação com HCl 2M, a 25°C, por 3h, na relação S/L 1/30.

Além da calcinação, é observado ainda a pirólise como alternativa para o pré-tratamento do GaN na recuperação do Ga em estudo de lixiviação. Jacob, Madar, e Hallais (1976) avaliaram a decomposição de GaN em atmosferas inertes. No estudo foi constatado a decomposição do GaN nas temperaturas de 970°C em atmosfera (N₂/Ar), e 600°C em H₂, como mostra a Equação 6 e Equação 7 respectivamente.



Zhou *et al.* (2019) através do processo de pirólise e lixiviação estudou a recuperação do Ga a partir de resíduo de LED. O pré-tratamento por meio de pirólise ocorreu a 470°C, em atmosfera de nitrogênio, por 60min. Em condição ótima de processo, 90,4% do Ga foi lixiviado com ácido oxálico 0,7M, 90°C, 60min, e relação S/L igual a 10g/L.

Além disso, na literatura existem trabalhos utilizando pré-tratamentos de resíduos eletroeletrônicos para a concentração do Ga. O estudo de Flerus *et al.* (2019) investigou a produção de material rico em Ga a partir de resíduo de smartphones. Neste estudo, finos de material (<500µm) foram produzidos a partir da pirólise de smartphones, a 570°C, por 90min, atmosfera N₂, e cominuído em moínho de bolas por 20min. O processo proposto pelos autores mostra a concentração do Ga de um resíduo com teor de 18,5ppm, para um material fino de 120ppm.

Em outro estudo, Flerus e Friedrich (2020) deram continuidade ao trabalho mencionado anteriormente, utilizando técnica de lixiviação para a extração seletiva do Ga. A lixiviação do resíduo de smartphone pré-tratado, utilizando 5g/L de NaOH, a 180°C, 5 bar de oxigênio, por 1h atingiu extração de 82%.

Além do pré-tratamento térmico nos processos de recuperação do Ga, observa-se também o pré-tratamento mecânico na sua extração. O trabalho de Nagy *et al.* (2017) propôs a recuperação do metal utilizando moagem de LEDs com Na₂CO₃, seguido de tratamento térmico e lixiviação ácida. A rota proposta pelos autores teve 99% de recuperação do Ga. A extração foi atingida a partir da moagem dos LEDs com Na₂CO₃ por 2h, seguida de oxidação a 1200°C por 4h, e lixiviação com HCl 4M, 80°C, e relação S/L de 20g/L.

A recuperação do Ga por meio da reciclagem tem impulsionado a exploração de novos campos e técnicas dentro da metalurgia extrativa. A exemplo, tem-se a solvometalurgia, como mostrado no trabalho de Van Den Bossche *et al.* (2019). No estudo foi avaliado a lixiviação dos semicondutores GaAs, GaN e InAs, utilizando o líquido iônico (LI) tribometo de

tributildecilfosfônio. Os autores verificaram a dissolução dos semicondutores >99%, com exceção do GaN, que não apresentou sinal algum de solubilização. O processo ocorreu nas condições de 1/10 (relação molar do semicondutor e LI), 48h de agitação, e 60°C. A reextração seletiva do arsênio utilizando NaBr, do Ga utilizando água ultrapura, e do In utilizando NaOH, foram respectivamente 95%, 96% e 99%.

A área de bioprocessos vem também sendo estudada para a recuperação do Ga, como mostra o trabalho de Maneesuwannarat *et al.* (2016). Nesse estudo investigou-se a lixiviação do GaAs presente em filme de células solares utilizando oito isolados bacteriano, obtidos a partir de solo contaminado com cádmio e GaAs. A bactéria *Cellulosimicrobium funkei* foi a que apresentou melhor extração do Ga, cerca de 83% após 30 dias de processo.

De outra maneira, o trabalho de Pourhossein, Mousavi, e Beolchini (2022) avaliou a extração do Ga a partir de resíduos de LEDs e solução com a bactéria *Acidithiobacillus thiooxidans* 2% (v/v). O processo de biolixiviação extraiu cerca de 39% do Ga quando 40g/L do resíduo foi adicionado em uma única etapa, e 75% quando adicionado em partes.

Além desses processos, na literatura é reportado também processos de lixiviação em condições pressurizadas, como mostra os trabalhos de Chen, Hsu, Wang (2018), e Zhang; Zhan; Xu (2021).

O trabalho de Chen, Hsu, Wang (2018) avaliou a extração do Ga a partir de pré-tratamento térmico de resíduo LED com sais alcalinos (LiBo₂, NaOH, e Na₂CO₃), e lixiviação ácida (HNO₃, H₂SO₄, HCl, e HF). Além disso os autores avaliaram a lixiviação utilizando alta pressão. A lixiviação pressurizada dentre as rotas avaliadas foi a que apresentou maior recuperação de Ga, cerca de 98%. As condições ótimas para essa rota foram 0,25M de HCl, relação S/L de 1g/30mL, 200°C, e 15atm.

Já Zhang; Zhan; Xu (2021) investigaram a lixiviação do Ga a partir de resíduos de LED SMD (GaAs) com água em condições subcríticas. Nas condições ótimas de ensaio os materiais poliamida, resina epóxi e o retardante de chamas foram primeiros degradados. Em seguida, 80,5% de Ga e 98% de arsênio foram lixiviadas a 300°C, com 3% em volume de H₂O₂ por 400min.

Com base no levantamento realizado dos trabalhos de recuperação do Ga a partir de fontes secundárias, nota-se que a recuperação do metal ocorre

principalmente dos resíduos de LEDs. O processamento dos dispositivos ocorre em sua maioria através de pré-tratamento térmico seguida de lixiviação. Isso porque os trabalhos realizam a recuperação do metal a partir dos materiais semicondutores (refratário), presentes nos *Chips-LED*. Como mencionado no tópico 2.1.2, além do material semicondutor, os fósforos também possuem metais críticos em sua composição. Os diferentes tipos de LEDs podem conter o Ga em outros componentes além do Chip-LED. Dessa forma é possível observar que ainda existem lacunas em relação a reciclagem do LED com foco na recuperação do Ga, apresentando-se como motivação para o estudo da reciclagem do dispositivo.

2.5.2 Motivação para reciclagem de LEDs

De acordo com Buchert *et al.* (2012), menos de 1% das matérias-primas críticas tem sido reciclada ao fim da vida útil. O relatório sobre os materiais críticos na União Europeia em 2023 mostra que o cenário de reciclagem do Ga, In, e TRs não sofreram mudanças; a reciclagem desses metais na União Europeia ainda é irrisória. Tal fato é preocupante tendo em vista a demanda pelos materiais críticos e sua importância na produção de eletrônicos e tecnologias de energia limpa.

Os LEDs estão presente em diversos produtos consumidos hoje. Devido à importância desses dispositivos em outras tecnologias, e tendo em vista o seu potencial como fonte secundária para a recuperação de matéria-prima crítica, é importante que haja processos de reciclagem dos LEDs. Uma vez que estes processos promovam a recuperação de metais críticos, como o gálio, é possível propor a economia circular destes metais a partir dos LEDs. A não reciclagem dos LEDs é um desperdício de fonte rica em metais críticos e valiosos. Aqui dois pontos são colocados em questão, são eles: (1) os impactos ambientais gerados no descarte desses componentes, e (2) a perda econômica por ignorar a extração de metais críticos e valiosos a partir desta fonte.

Além disso, vale lembrar que a China é a principal detentora e fornecedora de metais críticos. Por não existir economia circular desses metais e sem outros meios para obtê-los, a China controla o mercado e gera uma dependência nos

demais países. Estima-se que cerca de 60% da matéria-prima crítica global, e especificamente 80% do Ga consumido no mundo seja fornecido pelo país asiático (EUROPEAN COMMISSION, 2020).

Sendo assim, é fundamental o desenvolvimento de rotas para a reciclagem dos LEDs, a fim de recuperar metais críticos, valiosos e TRs. Com a reciclagem espera-se uma redução no risco de contaminação do meio ambiente por metais potencialmente tóxicos, e também uma diminuição na dependência do mercado chinês.

3 OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo propor uma rota hidrometalúrgica para a recuperação do gálio a partir de LED, contribuindo à reciclagem dos dispositivos. Para isso, buscou-se avaliar e otimizar as etapas de extração e purificação do metal.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia desta tese está descrita no fluxograma apresentando na Figura 9. Essa seção está dividida em: 4.1 caracterização – descrição dos métodos e análises utilizados para caracterização dos LEDs; 4.2 estudos preliminar da lixiviação – descrição dos ensaios preliminares de lixiviação com pré-tratamento químico e térmico; 4.3 estudos da lixiviação - descrição dos ensaios de lixiviação; 4.4 estudo da fusão alcalina – descrição da metodologia utilizada para caracterização dos produtos na fusão alcalina; 4.5 estudo de purificação – descrição do processo de troca iônica; 4.6 precipitação do Ga – descrição da precipitação do hidróxido de gálio e obtenção do Ga_2O_3 a partir da calcinação.

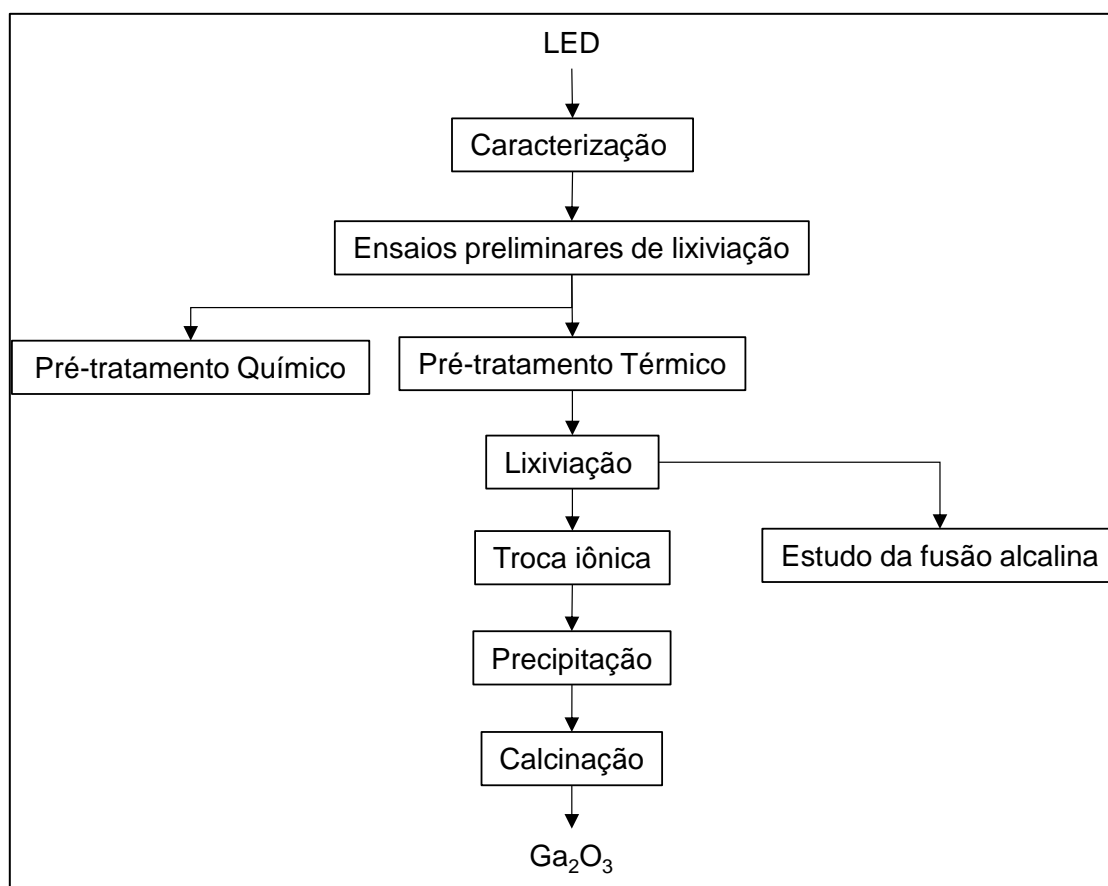


Figura 9. Fluxograma da metodologia utilizada para definir a rota de recuperação do Ga a partir dos dispositivos LED.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS LED

Foram avaliados três tipos de dispositivos LED: branco frio (BF), branco quente (BQ), e vermelho (VER), conforme mostrado na Figura 10. Os LEDs foram adquiridos através de diferentes fontes. Quatro grupos de amostras foram investigadas, são eles: Grupo 1 – amostra de LED BF, obtida a partir de lâmpadas tubulares de doze marcas diferentes; Grupo 2 – amostra de LED BQ, obtida a partir da lâmpada tubular de apenas uma marca; Grupo 3 – amostra de LED BQ, obtida a partir de uma marca de fita de LED; e Grupo 4 – amostra de LED VER, obtida a partir de uma marca de fita de LED. As amostras dos Grupos 1, 2 e 3 são compostas por dispositivos de modelo SMD (Surface Mounted Device) nas dimensões 2,8mmx3,5mm. Já a amostra do Grupo 4 é composta por dispositivo SMD nas dimensões 5,0mmx5,0mm.

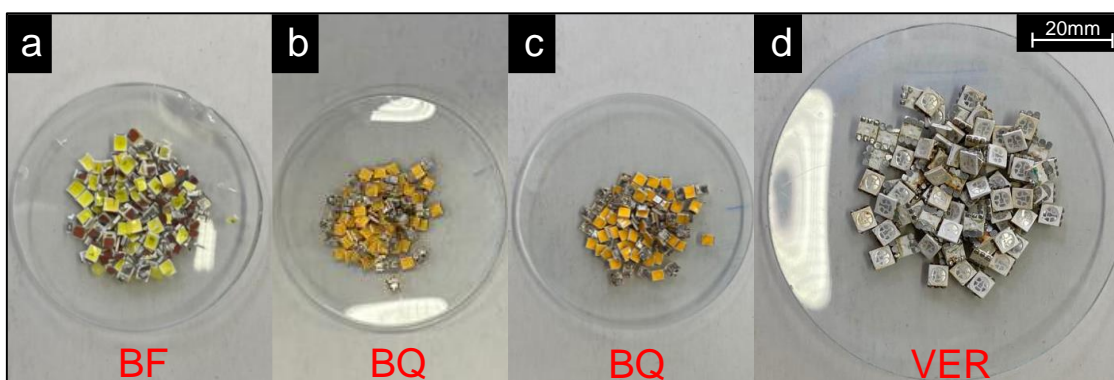


Figura 10. Dispositivos LED modelo SMD utilizados na caracterização. (a) Grupo 1 - BF, (b) Grupo2 - BQ, (c) Grupo 3 - BQ, e (d) Grupo 4 - VER.

Os LEDs foram removidos das tiras de LEDs proveniente de lâmpadas, e das fitas de LEDs, utilizando chapa aquecedora. As tiras e fitas foram colocadas sob chapa aquecedora com temperatura próxima a 250°C a fim de fundir a solda responsável pela aderência dos dispositivos. Após a fusão das soldas, os dispositivos foram removidos de forma manual com auxílio de espátula.

A caracterização dos LED envolveu a determinação da composição gravimétrica dos LEDs, e a digestão ácida das amostras para obtenção da composição metálica.

4.1.1 Composição gravimétrica

Buscando avaliar a composição gravimétrica dos quatro grupos de amostras, foram selecionados três dispositivos de cada grupo para desmantelamento e pesagem das partes que os compõem (estrutura polimérica, encapsulante, cátodo e ânodo). Dessa forma a composição gravimétrica dos LEDs foi realizada em triplicatas.

4.1.2 Composição metálica

Quatro métodos foram usados para a digestão em triplicata dos dispositivos LED. A determinação da concentração metálica nos licores dos quatro métodos foi realizada por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), da marca Agilent, modelo 710 series. Os elementos Ag, Al, As, Au, Bi, Ca, Ce, Cu, Eu, Fe, Ga, Gd, In, Mg, Ni, P, Pb, Si, Sn, Sr, Ti, Y e Zn foram analisados.

- **Método I**

No método I, os dispositivos foram previamente moídos em moinho de bolas planetário, Minutem-MLW-KM1. O material foi moído até que atingisse um tamanho de partícula inferior a 2 mm. Tal etapa foi empregada para aumentar a superfície de contato da amostra com os ácidos, facilitando o processo de digestão. Após a moagem, o material foi homogeneizado e quarteado, obtendo-se frações de 350mg. Essas frações sofreram digestão ácida em triplicata.

No método I, as amostras de 350mg foram digeridas em água régia na proporção sólido/líquido de 1/50 em chapa aquecedora. A digestão foi realizada a 70°C por 4h.

- **Método II**

As amostras foram processadas mecanicamente seguindo o mesmo procedimento adotado no Método I.

No método II, para quantificar a Ag, a água régia foi substituída por HNO₃ P.A., evitando a precipitação do cloreto de Ag (PETTER; VEIT; BERNARDES,

2014; CENCI *et al.*, 2020b). As demais condições apresentadas no Método I foram mantidas para este método.

- Método III

Para quantificar o Ga, um terceiro método baseado nos estudos de Nagy *et al.* (2017) e Swain *et al.* (2015) foi usado. Diferentemente da moagem realizada no método I e II, no método III junto com os dispositivos eletrônicos foi adicionado Na₂CO₃ na proporção de 1/1 em massa, e moído. Em seguida, o material foi fundido em forno mufla a 1200°C por 2h. O material fundido passou por uma nova etapa de moagem e 350mg de material foi digerido com água régia sobre chapa aquecedora a 70°C por 6h.

- Método IV

Com base no trabalho de Liang *et al.* (2016), um quarto método foi utilizado para a quantificação do Y. Liang *et al.* (2016), utilizaram a fusão alcalina para lixiviação de terras raras, incluso o Y, presente em fósforos de lâmpadas fluorescentes.

No método IV, 250mg de LEDs foram fundidos com NaOH em uma proporção de massa de 1/1 em forno mufla a 700°C por 4h. Após a fusão alcalina, o material fundido foi lavado com água a 80°C e filtrado. Cerca de 250 mg do material retido na filtração foi digerido com 7mL de HNO₃, 2mL de HCl e 1mL de HF em digestor micro-ondas CEM, modelo MARS. Além disso, 450mg de H₃BO₃ e 6mL de água foram utilizados para neutralizar o poder corrosivo e toxicológico do HF remanescente ao final da digestão.

4.1.3 Distribuição dos metais nos componentes do LED

Para compreender a distribuição dos metais nos componentes dos LEDs, os componentes dos dispositivos cátodos, ânodos, *chip-LED*, e partículas de fósforo, foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, associada à microanálise por espectrometria de fluorescência de raios-X de energia dispersiva (MEV-EDS), Phenom, modelo proX, na tensão de 15KV. Na Figura 11

é possível visualizar os componentes nos LEDs SMDs, utilizados no mapeamento dos elementos.

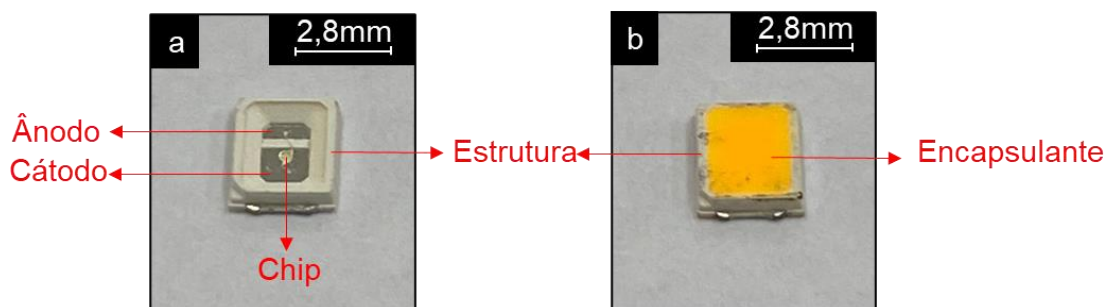


Figura 11. Distribuição dos componentes nos LEDs SMD.

O solvente tetrahidrofurano (THF) foi utilizado para remoção da cobertura encapsulante e visualização dos componentes, como visto na Figura 11(a). Os LEDs foram imersos no solvente na proporção sólido/líquido de 1/20, por 72h, sob agitação à temperatura ambiente. Os LEDs também foram embutidos com resina epóxi para analisar os cátodos e ânodos em seções transversais.

4.1.4 Composição polimérica

Os encapsulantes dos LEDs e suas estruturas poliméricas foram analisados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) em um espectrômetro Bruker, tensor 27. Os espectros dos encapsulantes e estruturas poliméricas foram analisados na faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros foram tratados no *software KnowItAll* e comparados aos espectros padrões retirados do banco de dados *SpectraBase*.

4.2 ENSAIOS PRELIMINARES DE LIXIVIAÇÃO

Ensaio preliminares de lixiviação com pré-tratamento químico e térmico foram realizados utilizando os dispositivos LEDs BQ proveniente da fita (Grupo 3). A execução destes ensaios ocorreu devido à baixa solubilidade do GaN em ácidos orgânicos e inorgânicos como mencionado por Maarefvand, Sheibani, e Rashchi (2020). A maior parte dos trabalhos que envolvem a lixiviação do Ga a

partir do semicondutor GaN, reportados na literatura, apresentam etapas de pré-tratamento do material a ser lixiviado (SWAIN *et al.*, 2015; MAAREFVAND; SHEIBANI; RASHCHI, 2020; ZHOU *et al.*, 2019).

4.2.1 Ensaios preliminares de lixiviação com pré-tratamento químico

O pré-tratamento químico dos dispositivos LEDs foi avaliado utilizando os solventes tetrahidrofurano (THF), hexano, metil isobutil cetona, etanol, isopropanol e ácido acético. Estes ensaios foram realizados com o intuito de expor ao agente lixiviante as partes dos dispositivos onde o Ga estava contido. Para isso, era esperado que algum dos solventes avaliados fosse capaz de solubilizar/remover o material polimérico que recobria os chips diodos. A Tabela 3 descreve as condições dos ensaios de pré-tratamento químico.

Tabela 3. Ensaios preliminares de lixiviação com pré-tratamento químico.

1° etapa - Solubilização com solvente				
Solvente	S/L	Temperatura	Agitação	Tempo
THF	1/5 e 1/10	25°C	180 rpm	1h
Hexano				2h
Metil isobutil cetona				3h
Etanol	1/5			24h
Isopropanol				48h
Ácido acético				96h
2° etapa - Lixiviação com ácido oxálico 0,7M				
Produto da 1°etapa	S/L	Temperatura	Agitação	Tempo
THF 1/5		50°C	180 rpm	4h
THF 1/10				
Hexano				
Metil isobutil cetona	1/100			
Etanol				
Isopropanol				
Ácido acético				

Os ensaios foram conduzidos em agitador tipo *shaker* utilizando 1g de amostra, na temperatura de 25°C, com agitação de 180rpm e relação sólido/líquido igual a 1/5. Para o solvente THF foi também investigada a relação de 1/10. Os ensaios com os solventes foram avaliados de forma visual nos tempos de 1h, 2h, 3h, 24h, 48h e 96h. Após 96h o solvente foi separado dos dispositivos, e evaporado. O produto sólido remanescente após evaporação passou por etapa de lixiviação com ácido oxálico. A lixiviação com ácido oxálico (C₂H₂O₄) ocorreu a 50°C, relação S/L 1/100, 0,7M, agitação 180rpm e 4h. Ao fim da lixiviação o licor foi filtrado e analisado em ICP-OES.

4.2.2 Ensaios preliminares de lixiviação com pré-tratamento térmico

Os pré-tratamentos térmicos: calcinação, fusão alcalina com NaOH, e fusão alcalina com Na₂CO₃, descritos na Tabela 4 foram avaliados utilizando os LEDs BQ (Grupo 3).

Tabela 4. Ensaios preliminares de lixiviação com pré-tratamento térmico.

1° Etapa		2° etapa			
LED/fundente	Condições	Agente lixiviante	Condições		
Calcinação	-	-	NaOH	1M; S/L 1/20; 50°C; 4h	
			Fusão NaOH	-	C ₂ H ₂ O ₄
1/1	3h				
1/1,5					
1/2					
Fusão Na ₂ CO ₃	1/1				
Lixiviação	Etapa única – Lixiviação				
	Agente lixiviante		Condições		
	NaOH		1M; S/L 1/20; 50°C; 4h		
	C ₂ H ₂ O ₄		0,7M; S/L 1/100; 50°C; 4h		

O processo de calcinação ocorreu a 700°C em atmosfera de ar por 3h. Em seguida, o calcinado foi lixiviado com NaOH e C₂H₂O₄ nas condições descritas na Tabela 4. As mesmas condições de calcinação foram mantidas para os ensaios de fusão alcalina. Foram avaliados nesses ensaios o comportamento das amostras em relação a presença de NaOH e Na₂CO₃. Na 1ª etapa, após as fusões alcalinas, o material fundido passou por processo de lavagem utilizando água. Posteriormente, na 2ª etapa, o material lavado passou por processo de lixiviação utilizando C₂H₂O₄ nas condições descritas na Tabela 4. Os ensaios foram realizados com base no trabalho de Zhou *et al.* (2019). Além dos ensaios com pré-tratamento térmico, foram avaliados também a lixiviação dos dispositivos LEDs sem pré-tratamento para fins de comparação. Esses ensaios foram realizados com NaOH e C₂H₂O₄ nas condições descritas na Tabela 4.

4.3 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO

Com base nos resultados obtidos nos ensaios preliminares, o pré-tratamento térmico com NaOH, seguido de lixiviação com H₂O, foi selecionado para estudo mais detalhado visando a recuperação do Ga.

As amostras de LED BQ (Grupo 3) foram submetidas a fusão alcalina utilizando NaOH. A fusão aconteceu em forno mufla a 700°C, em atmosfera de ar, por 3h. As amostras foram colocadas em cadinho de porcelana de forma que os dispositivos ficassem sobre e também recobertos por uma camada de NaOH, respeitando a relação LED/NaOH. Foi investigado a relação LED/NaOH de 1/1, 1/1,25, 1/1,5 e 1/2.

A relação LED/NaOH foi avaliada através da lixiviação dos produtos fundidos, utilizando água como agente lixiviante e parâmetros fixados em: 50°C, 4h, e relação S/L de 1/100. O conjunto cadinho e amostra foram quebrados manualmente com auxílio de alicate, e reduzidos a tamanhos menores que 1cm para lixiviação.

Os ensaios de lixiviação foram realizados em reatores de 3 bocas, sobre placa aquecedora com agitação. Além disso, condensadores foram acoplados aos reatores para evitar a perda do agente lixiviante pela evaporação, como mostra a Figura 12. Após os ensaios de lixiviação, o licor foi filtrado a vácuo com

o auxílio de funil de Buchner e Kitassato. Para retirar o licor remanescente presente no material sólido, realizou-se a lavagem da torta utilizando 50mL de água deionizada. O volume de 50mL utilizado na lavagem juntou-se ao lixiviado para posterior análise e ensaios de purificação.

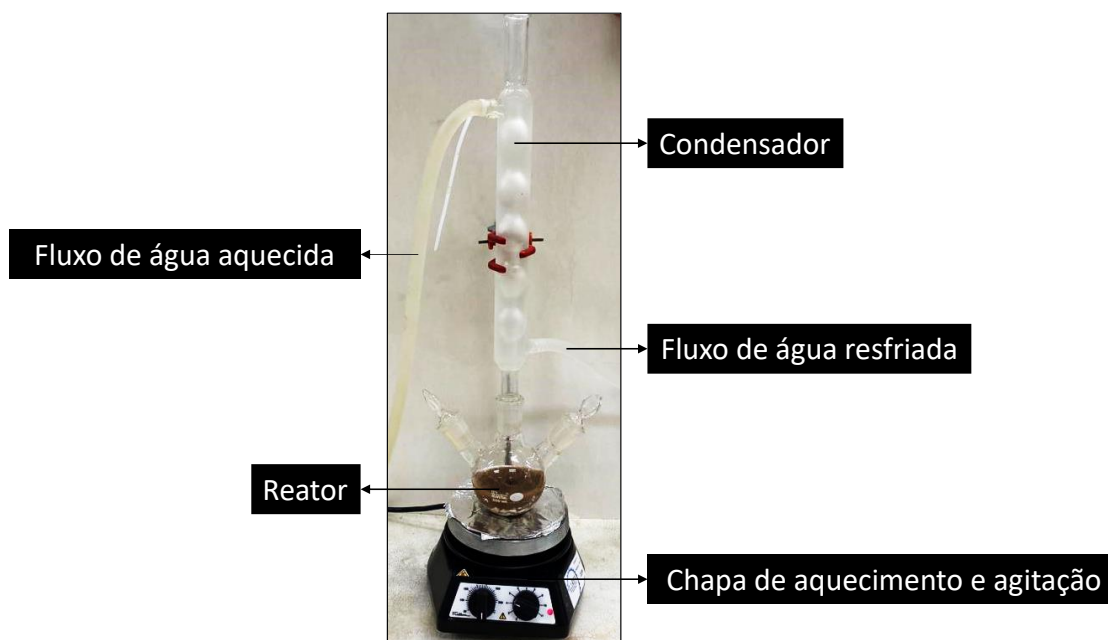


Figura 12. Ensaios de lixiviação em reator de três bocas com controle de temperatura e agitação.

Uma vez definido a melhor relação LED/NaOH no pré-tratamento térmico, as variáveis temperatura, relação sólido/líquido (S/L), e tempo foram investigadas nos ensaios de lixiviação. Para facilitar a referência aos ensaios, foi criado uma nomenclatura que descrevesse as condições de cada ensaio. A Figura 13 é um esquema que explica esta nomenclatura.

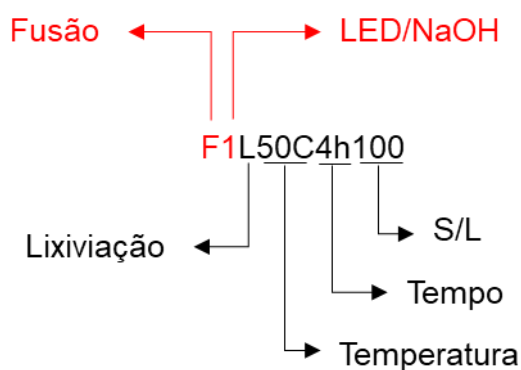


Figura 13. Nomenclatura utilizada para referenciar os ensaios de lixiviação.

Nos ensaios de lixiviação avaliou-se as temperaturas de 25, 50, 70 e 90°C, as relações S/L de 1/10, 1/50 e 1/100, e os tempos 0,5h, 1h, 2h, 4h, 8h, 12h e 24h. A Tabela 5 lista os ensaios de lixiviação realizados após pré-tratamento térmico dos dispositivos BQ (Grupo3).

Tabela 5. Lixiviação dos LEDs após pré-tratamento térmico com NaOH.

Fusão		Lixiviação		
Ensaio	LED/NaOH	Temperatura (°C)	Tempo (h)	S/L (g/mL)
F1L50C4h100	1/1	50	4	1/100
F1,25L50C4h100	1/1,25			
F1,5L50C4h100	1/1,5			
F2L50C4h100	1/2			
F1,5L25C4h100	1/1,5	25	4	1/100
F1,5L50C4h100		50		
F1,5L70C4h100		70		
F1,5L90C4h100		90		
F1,5L25C0,5h100	1/1,5	25	0,5	1/100
F1,5L25C1h100			1	
F1,5L25C2h100			2	
F1,5L25C3h100			3	
F1,5L25C4h100			4	
F1,5L25C6h100			6	
F1,5L25C8h100			8	
F1,5L25C12h100			12	
F1,5L25C24h100			24	
F1,5L25C4h10			1/5	
F1,5L25C4h50	1/50			
F1,5L25C4h100	1/100			

4.3.1 Otimização da lixiviação

Para avaliar uma relação S/L menor que 1/10 na lixiviação, foi necessário ajustar a etapa de pré-tratamento térmico da amostra. Sendo assim, o pré-tratamento através da fusão alcalina ocorreu em cadinho de aço inox 316, na relação LED/NaOH de 1/1,5, tempo de 3h e temperatura 500°C. A temperatura foi reduzida de 700°C para 500°C para minimizar a oxidação do cadinho e das partes metálicas dos LEDs, como cátodos e ânodos. Já a substituição do cadinho de porcelana pelo cadinho de aço foi realizada para evitar o ataque do material fundido ao cadinho.

Após a fusão, o ensaio de lixiviação do material pré-tratado foi realizado dentro do próprio cadinho de inox, na relação S/L de 1/5, 25°C e 4h. Realizou-se também a título de comparação, a lixiviação do material fundido a 500°C, na relação S/L de 1/10, 25°C e 4h.

O licor proveniente do ensaio otimizado foi analisado em ICP-OES não apenas para determinar a extração do Ga, mas também de contaminantes. Os elementos Ag, Al, As, Au, Bi, Ca, Ce, Cu, Eu, Fe, Gd, In, Mg, Ni, P, Pb, Si, Sn, Sr, Ti, Y e Zn foram também analisados.

4.3.1.1 Caracterização do resíduo da lixiviação

O resíduo da lixiviação foi separado em duas frações e caracterizado. Os cátodos e ânodos foram separados do material particulado a partir de simples separação magnética, com o auxílio de barra magnética. 250mg de cada fração foi digerida utilizando uma mistura de ácido: 7mL de HNO₃, 2mL de HCl e 1mL de HF, em digestor micro-ondas CEM, modelo MARS. Para neutralização do HF remanescente na digestão, utilizou-se 450mg de H₃BO₃ e 6mL de água. Ao fim da digestão as amostras foram filtradas e avolumadas com água em balão de 50mL. Os elementos Ag, Al, As, Au, Bi, Ca, Ce, Cu, Eu, Fe, Gd, In, Mg, Ni, P, Pb, Si, Sn, Sr, Ti, Y e Zn foram analisados no licor por ICP-OES.

Com intuito de identificar as fases não lixiviadas no resíduo sólido, realizou-se a difratometria de raios-X da fração particulada. A análise foi conduzida entre 20-80°, com passos de 0,02°, e velocidade de 1,5°/min, em equipamento Rigaku, modelo Miniflex 300. com radiação de cobre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$).

4.4 ESTUDO DA FUSÃO ALCALINA DO LED E SOLUBILIZAÇÃO DE FASES FORMADAS

Buscando compreender melhor o mecanismo da fusão alcalina do fósforo em BQ, e procurando evidências para validar possíveis reações, foram realizados DRX dos produtos nas etapas anteriores e posterior a fusão alcalina. As mesmas condições da análise por DRX, utilizadas na caracterização do resíduo da lixiviação, foram mantidas no estudo da fusão alcalina.

Devido ao teor de partículas de fósforo (aproximadamente 3% nos dispositivos BQ), realizou-se a concentração das partículas para facilitar a visualização e identificação das fases formadas durante a etapa de fusão. Para concentração, o encapsulante junto com as partículas foram removidos dos LEDs utilizando THF, na relação S/L de 1/10, 24h, e 25°C, sob agitação. Ao fim do processo os cátodos e ânodos foram separados do material composto por encapsulante e partículas de fósforo. As partículas de fósforo e encapsulante foram fundidos com NaOH e lixiviadas com água nas condições ótimas de processo, previamente estabelecidas.

Para a análise de DRX foram montadas as lâminas: (1) Partículas de fósforos, (2) Partículas de fósforos fundidas com NaOH, e (3) Resíduo sólido proveniente da lixiviação dos fósforos fundidos.

Uma vez que o material proveniente da fusão alcalina dos LEDs (2) era higroscópico, foi necessário desenvolver uma metodologia para evitar o ganho de umidade. Para isso, o material fundido foi moído, com alternâncias de tempo em estufa a 60°C. A análise de DRX foi realizada em equipamento, Rigaku, modelo Miniflex 300, com radiação de cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com potência de 30 kV e 10 mA, entre 20 a 80°, com passos de 0,02° e velocidade de 1,5min⁻¹. Na montagem da lâmina utilizou-se graxa de silicone para aderência do material.

4.5 Purificação do Ga através de processo de troca iônica

As resinas quelantes com o grupo funcional amidoxima é reportada no processo Bayer como alternativa na purificação do Ga (ZHAO *et al.*, 2012). Isso porque o adsorvente possui resistência alcalina e seletividade na extração do metal (KOU; BIAN; WANG, 2022).

Estima-se que o licor Bayer possua pH 14 e concentração do Ga em torno de 100-300ppm (ZHAO *et al.*, 2012)(HIND; BHARGAVA; GROCOTT, 1999). Neste estudo, o licor da lixiviação apresenta pH 13 e cerca de 200ppm de Ga. Devido as similaridades entre o licor da lixiviação dos LEDs e o licor Bayer, selecionou-se a resina quelante Puromet™ MTS9701 de grupo funcional amidoxima, para a purificação do licor proveniente da lixiviação dos LEDs. A resina apresentada pela Figura 14 foi adquirida por doação pela empresa Purolite®.

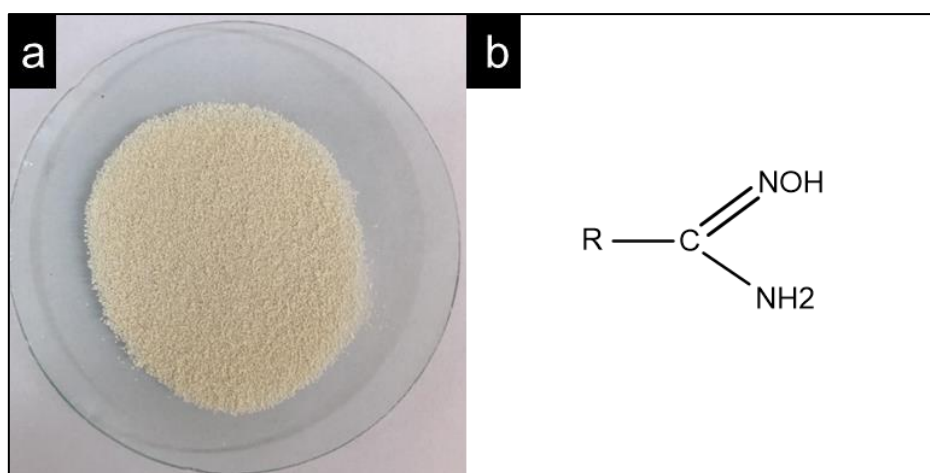


Figura 14. Resina quelante utilizada na purificação do Ga. (a) resina quelante Puromet™ MTS9701 e (b) grupo funcional amidoxima.

O preparo das resinas ocorreu através de sua lavagem com água deionizada para a remoção de excesso de químicos e finos de transporte, conforme indicação do fornecedor. Cerca de 5g de resina e 100mL de água deionizada foram adicionadas em Erlenmeyer e agitadas em *shaker* por 2h. Em seguida, a água foi descartada, e uma nova água deionizada adicionada ao meio. Este processo foi repetido até que a solução ficasse límpida. Cerca de 5 ciclos de lavagem foram realizados para a limpeza completa das resinas. Não foi necessário realizar a ativação das resinas para o seu uso, conforme recomendação do fornecedor.

Os ensaios de troca iônica foram realizados em coluna de vidro, acopladas a bombas peristálticas por meio de mangueiras, como mostra Figura 15. Na base da coluna foi adicionado lã de vidro para sustentar o leito de resinas, permitindo que apenas a solução fosse percolada para a coleta de alíquotas. Um

volume de 5mL de resinas lavadas foram empacotadas na coluna, e um fluxo de água deionizada de 10VL/h (Volume de Leito/hora) foi mantido para garantir o empacotamento das resinas. 100mL de água deionizada foi percolado no leito.

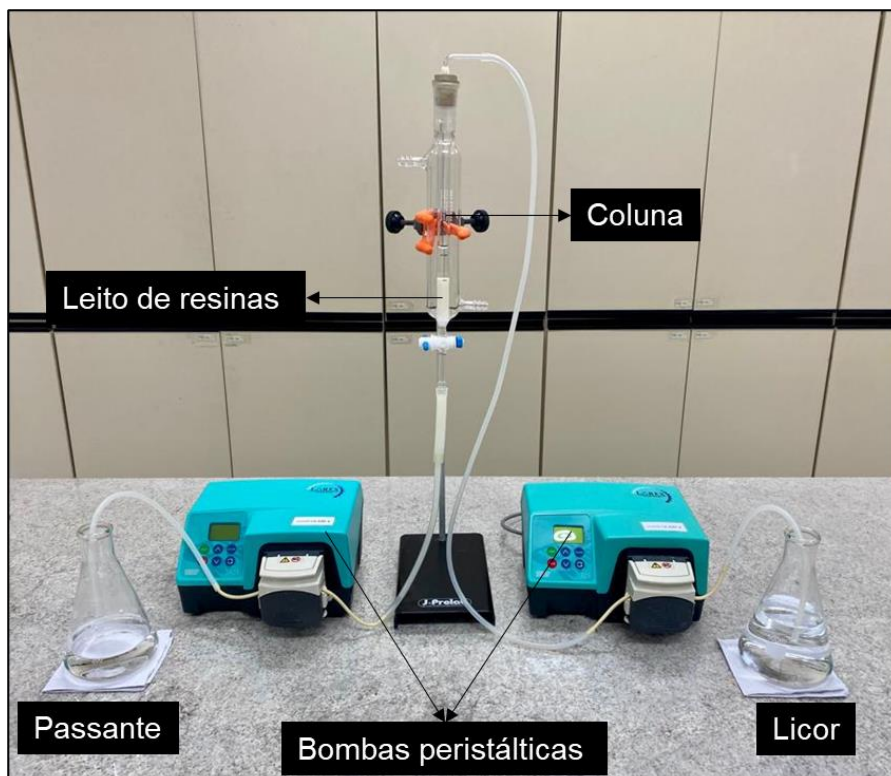


Figura 15. Coluna de troca iônica com resinas empacotadas.

Sabendo que o licor de lixiviação a ser tratado apresentava pH maior que 13, realizou-se a ambientação do leito com água deionizada de pH 13. Esta etapa foi adicionada ao processo buscando evitar a precipitação dos metais devido a mudança brusca de pH no início dos ensaios.

4.5.1 Adsorção em coluna de leito fixo

Nos ensaios de adsorção foram avaliados em um volume de leito (VL) igual a 5mL de resinas, as vazões de 5VL/h e 10VL/h. Foi utilizado solução real (licor da lixiviação) nos ensaios de adsorção.

Realizou-se o processo de fusão alcalina e lixiviação em diversas bateladas para obtenção da solução real. Optou-se pelos ensaios em bateladas

para manter as condições ótimas do processo de lixiviação. Sendo assim, pode-se dizer que para cada ensaio de adsorção, foram realizadas em média 17 bateladas de fusões alcalinas e 17 lixiviações, resultando aproximadamente 1L de licor.

Nos ensaios de adsorção, o licor a ser tratado foi percolado no leito até que as resinas atingissem saturação em Ga. Foram coletadas alíquotas a cada uma hora de ensaio. Os ensaios foram monitorados com análise das alíquotas em tempo real para determinar o teor de Ga. As análises foram realizadas em espectrômetro de fluorescência de raios X (EDX), da marca Shimadzu, e modelo 7200.

Após os ensaios de adsorção, o leito de resinas foi lavado com água deionizada para evitar uma reação exotérmica, o que ocasionaria o desempacotamento e degradação das resinas. Essa etapa foi necessária tendo em vista que o licor tratado apresentava concentração de NaOH próximo a 1M, e a solução de eluição, era uma solução de HNO₃, 1M. 50mL de água deionizada com pH 6 foi percolada no leito na vazão 10VL/h para neutralização das resinas.

4.5.2 Dessorção em coluna de leito fixo

Os ensaios de dessorção foram realizados com solução de HNO₃ nas concentrações 0,5M e 1,0M. O trabalho de ZHENG *et al.*, (2021) avaliou a concentração de HNO₃ e HCl de 1-1,5M, na eluição do Ga adsorvido em resina amidoxima. Já o trabalho de CHAVES *et al.* (1995) avaliou a eluição do metal em resina amidoxima utilizando solução de HCl 5M. Para esse trabalho optou-se por avaliar menores concentrações de HNO₃ buscando reduzir o consumo de reagentes nessa etapa.

150mL das soluções de HNO₃ foram percoladas no leito de resinas carregadas, a uma vazão de 10VL/h. Alíquotas foram coletadas a cada 5 minutos, e os ensaios foram monitorados em Ga, Fe e Pb através das análises por EDX.

4.6 RECUPERAÇÃO DO GA ATRAVÉS DE PRECIPITAÇÃO E CALCINAÇÃO

A partir da solução concentrada em Ga, proveniente da etapa de purificação, realizou-se a precipitação do metal. Os ensaios de precipitação ocorreram utilizando 30mL de solução, em béquer, sobre chapa de aquecimento e agitação. O pH e Eh da solução foram monitorados ao logo dos ensaios. Além disso, foram plotados os diagramas de especiação do Ga, Fe e Pb no software *hydra-medusa* para auxiliar os ensaios.

Foram avaliadas as temperaturas de 25°C, 50°C e 70°C para a precipitação seletiva do Ga. Uma solução de NaOH 1,5M foi adicionada lentamente no meio para elevar o pH da solução até as possíveis regiões de precipitação do Ga. Após atingido o ponto de viragem, a adição da solução alcalina foi interrompida e os ensaios se mantiveram sob agitação por 1h. Considera-se como ponto de viragem, o momento em que o pH se eleva bruscamente e a turbidez do meio se mantém.

Os ensaios foram monitorados, acompanhando os primeiros sinais de precipitação, o ponto de viragem, e o meio durante 1h. Ao fim dos ensaios de precipitação realizou-se a filtração e o passante foi analisado por ICP-OES. As porcentagens de precipitação foram determinadas por meio dos balanços de massas, realizados a partir das concentrações iniciais e finais do meio. Uma vez identificado a condição ótima de precipitação, repetiu-se o processo utilizando maior volume (150mL). O precipitado formado, retido na filtração, foi secado em estufa a 60°C por 24h e analisado por DRX em equipamento, Rigaku, modelo Miniflex 300, com radiação de cobre K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), potência de 30 kV e 10 mA, entre 15 e 75°, com passos de 0,02° e velocidade de 1,5°/min.

Para a obtenção do óxido de gálio, o precipitado foi calcinado em mufla a 800°C por 4h. Após calcinação, o material foi analisado por DRX. Além disso realizou-se a digestão do calcinado utilizando água régia na relação S/L de 1/50 em digestor micro-ondas. Os elementos Ga, Fe e Pb foram analisados por ICP-OES para determinação da pureza do óxido de gálio.

Após identificado a condição ótima para precipitação, repetiu-se o processo com solução sintética, baseada nas concentrações da solução real,

para verificar a repetibilidade do processo. O precipitado formado com solução sintética foi também calcinado e analisado por DRX.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS LED

5.1.1 Composição gravimétrica

Na caracterização dos LEDs, foi constatado a partir da etapa de pesagem, que juntos, o cátodo e o ânodo de BF e BQ são os componentes com as maiores massas, correspondendo a cerca de 50% do dispositivo. A Tabela 6 apresenta a composição gravimétrica dos três modelos de LEDs caracterizados.

Tabela 6. Composição gravimétrica dos LEDs BF, BQ e VER.

			Cátodo	Ânodo	Estrutura	Encapsulante	LED
Lâmpada	BF	mg	6,8±0,6	4,0±0,4	4,3±0,0	3,6±0,4	18,8±0,6
		%	36	21	23	20	100
	BQ	mg	6,4±0,2	3,7±0,1	4,5±0,8	4,7±2,8	19,3±3,2
		%	33	19	23	24	100
Fita	BQ	mg	6,3±0,3	3,5±0,3	4,4±0,4	4,9±0,9	19,3±1,0
		%	33	18	23	26	100
	VER	mg	21,5±2,0	18,3±2,4	26,6±1,1	3,5±2,0	69,9±2,1
		%	31	26	38	5	100

Em relação ao VER, foram observados três cátodos e três ânodos. O dispositivo avaliado apresenta apenas um ponto de luz, apesar de sua capacidade para três. Este modelo possui um cátodo e um ânodo para cada ponto de luz, permitindo que funcionem de forma independente, como o LED RGB (red-green-blue). Assim como nos LEDs brancos, os componentes metálicos são os responsáveis pela maior massa dos LEDs vermelhos. Neste modelo os cátodos e ânodos juntos representam 57% da massa do dispositivo.

5.1.2 Composição metálica

Os principais metais identificados nos modelos de LED foram Cu, Fe, Pb, Sn e Zn. A Tabela 7 lista a concentração dos metais nos dispositivos

caracterizados, bem como os métodos de digestão utilizados para melhor quantificação dos elementos.

Tabela 7. Composição metálica dos LEDs BF, BQ e VER.

Fonte	Lâmpada		Fita		Método
	Modelo	BF	BQ	BQ	
	%m/m	%m/m	%m/m	%m/m	
Ag	0,159±0,041	0,239±0,028	0,151±0,029	0,025±0,017	II
Al	0,526±0,082	0,782±0,032	0,748±0,048	0,143±0,009	I
As	ND	ND	ND	ND	I
Au	0,015±0,007	0,018±0,010	ND	ND	III
Bi	0,630±0,101	ND	0,023±0,000	0,138±0,007	I
Ca	0,473±0,080	0,032±0,019	0,850±0,141	3,067±0,157	I
Ce	0,009±0,002	0,020±0,000	0,017±0,001	ND	I
Cu	21,592±6,463	35,027±1,488	1,830±0,236	1,59±0,030	I
Eu	ND	ND	ND	ND	I
Fe	28,537±7,845	0,027±0,002	55,098±3,230	40,203±0,142	I
Ga	0,025±0,007	0,530±0,025	0,577±0,026	ND	III
Gd	ND	ND	ND	ND	I
In	ND	ND	ND	ND	I
Mg	0,182±0,034	0,294±0,050	0,258±0,060	0,471±0,017	I
Ni	0,164±0,004	0,271±0,016	0,114±0,008	0,257±0,007	I
P	0,015±0,003	0,008±0,002	0,104±0,005	0,058±0,001	I
Pb	6,053±0,544	ND	3,434±0,076	6,406±0,280	I
Si	7,772±0,210	6,036±0,185	3,399±0,293	7,258±0,220	I
Sn	11,141±2,055	13,802±2,720	4,468±0,948	8,775±0,540	I
Sr	0,023±0,002	0,100±0,011	0,170±0,042	0,017±0,000	I
Ti	2,021±0,029	3,105±0,041	3,521±0,416	1,786±0,048	III
Y	0,507±0,029	1,425±0,084	1,743±0,092	ND	IV
Zn	6,925±1,591	18,759±3,114	0,01±0,007	ND	I
Não caracterizado	13,231	19,525	23,485	29,806	

*Legenda: BF- branco frio; BQ – branco quente; VER – vermelho; e ND - não detectado.

Os resultados da composição gravimétrica listados na Tabela 6 corroboram a composição metálica dos LEDs apresentada na Tabela 7. Ou seja, quando observado na Tabela 7 vê-se que o Fe, Cu e Zn são os responsáveis pela maior composição metálica dos LEDs, podendo inferir que esses metais são utilizados para a confecção dos cátodos e ânodos.

As composições dos metais estão relacionadas às especificações dos dispositivos, como modelo, tamanho, cor e intensidade luminosa. Por exemplo, quando comparado dispositivos com dimensões diferentes, é provável que os LEDs maiores apresentarão composição de elementos como Fe, Cu, Zn mais elevadas que LEDs menores, pois possuem maior número de cátodos e ânodos. O mesmo ocorre quando comparado dispositivos com diferentes intensidades luminosas. É provável que os LEDs de intensidade luminosa elevada apresentarão maior composição de elementos como Ag, Au, Ga, e Y devido o maior número de *chips-LED* em um mesmo dispositivo. É importante mencionar que para relacionar os teores de metais com alguma das especificações dos LEDs, como feito anteriormente, é preciso que outras especificações estejam fixadas. Por exemplo, é possível correlacionar a composição metálica e a intensidade luminosa de diferentes dispositivos, uma vez que eles possuam as mesmas dimensões, modelo, cor, e temperatura de cor.

Além dos metais utilizados na confecção dos cátodos e ânodos, é possível observar pela composição química dos LEDs a presença de outros metais como Ag, Ga, e Y. Como descrito na metodologia, esses elementos seriam melhor quantificados respectivamente pelos métodos II, III e IV, o que foi constatado. Para os demais metais listados na Tabela 7 era esperado a quantificação pelo método I, no entanto, Au e Ti foram melhor quantificados utilizando o método III.

Alguns trabalhos de caracterização de LED como o de Cenci *et al.* (2020b) reportaram a presença do Au em modelos de LED branco, especificamente no *chip-LED* encapsulado. É provável que no método III a fusão alcalina tenha facilitado a digestão do Au, uma vez que o encapsulante fora degradado, expondo o metal aos ácidos.

Segundo Ismael *et al.* (2020), a fusão alcalina de minerais puros de titânio (rutilo e anatase) e rutilo sintético, utilizados como pigmento, apresentam estrutura cristalina compacta com fortes ligações. Os autores afirmam que para a digestão ácida dos óxidos de titânio mencionado, é necessário a fusão alcalina

para rompimento das estruturas. Tal fato justifica a melhor digestão do óxido e assim melhor quantificação do metal a partir do método III.

A presença de outros metais descritos na Tabela 7 serão discutidos a seguir nos subtópicos referentes aos cátodos, ânodos, partículas de fósforo, *chip-LED*, estrutura polimérica e encapsulantes.

5.1.3 Cátodos e Ânodos

A vista superior dos ânodos e cátodos dos LEDs BF, BQ e VER, após a remoção do encapsulante com THF, podem ser observadas na Figura 16(a), Figura 17(a), e Figura 18(a), respectivamente. Os pontos (1) e (2) das figuras apresentam EDS com picos acentuados de Ag nas superfícies dos componentes. Avaliando o teor de Ag e a composição gravimétrica dos LEDs, percebe-se que os cátodos e ânodos não são compostos exclusivamente de Ag. Sendo assim, foram realizados os MEV-EDS dos cortes transversais destes componentes para a identificação dos demais metais.

O MEV-EDS do corte transversal de BF, apresentado na Figura 16(b), mostra que os corpos anódicos e catódicos são compostos de Fe, ponto (4); e revestido por uma fina camada de Cu, ponto (5). A mesma observação foi realizada para o corte transversal nos LEDs BQ proveniente das fitas, Figura 17(c) - pontos (4) e (5); e nos LEDs VER, Figura 18(b) - pontos (3) e (4). O MEV-EDS do corte transversal de BQ proveniente das lâmpadas mostraram a presença de Cu e Zn na composição dos cátodos e ânodos, Figura 17 (c) - ponto (3). Isso indica que neste grupo de amostra, esses componentes são produzidos a partir da liga de latão.

Diante das evidências observadas, pode-se inferir que os cátodos e ânodos dos quatro grupos de amostras são revestidos de Ag, e produzidos a partir de diferentes ligas como o aço ou latão. Vale destacar também que os componentes em BF, VER e BQ proveniente das fitas LEDs, são revestidos em duas camadas. Ou seja, são revestidos primeiro por uma camada de Cu, e em seguida por uma camada de Ag.

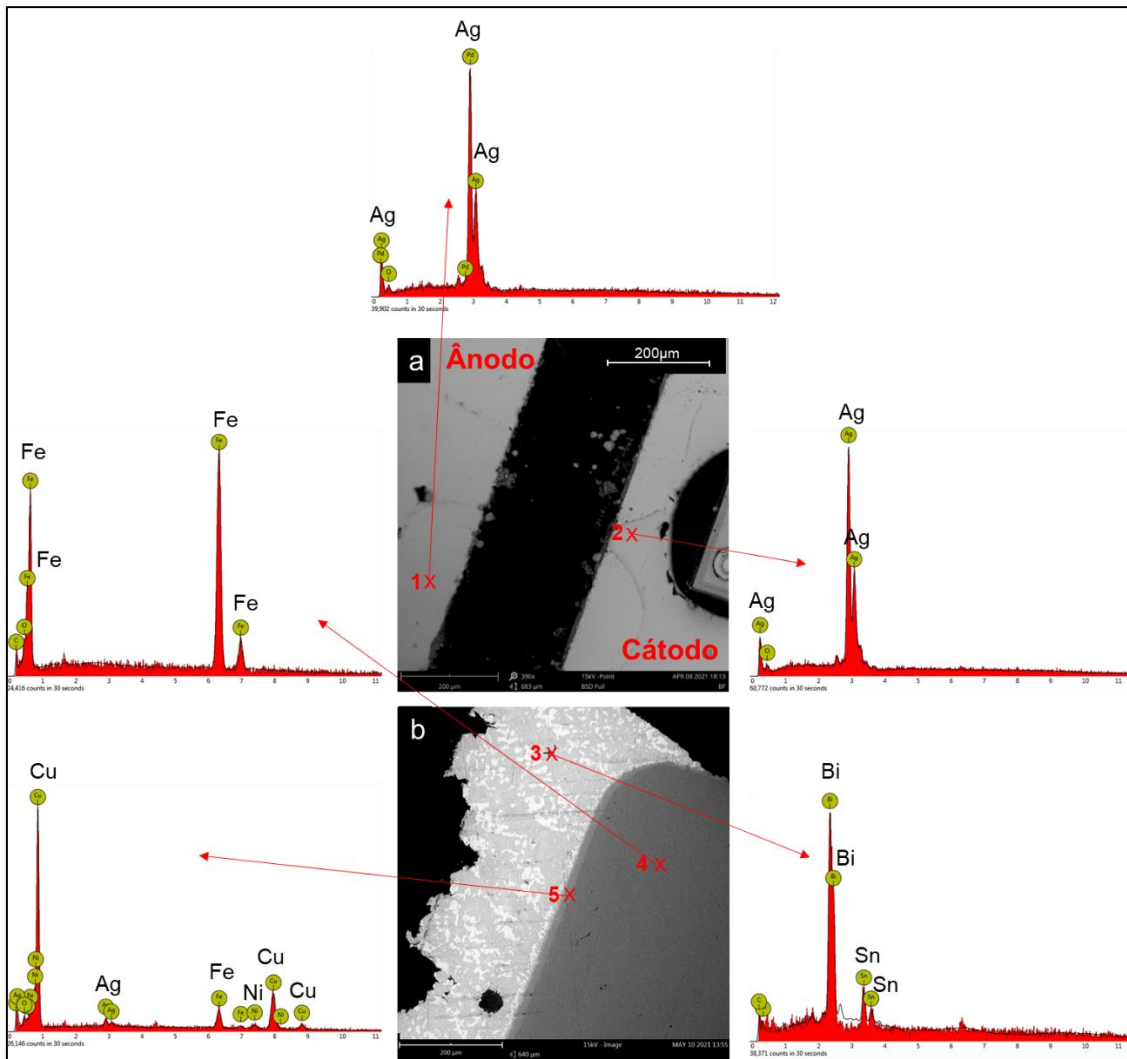


Figura 16. Imagens do LED BF obtidas através de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva. (a) vista superior BF, e (b) vista corte transversal BF.

É provável que os cátodos e os ânodos dos LEDs sejam revestidos de Ag devido às propriedades do metal. A Ag é um metal maleável, dúctil, apresenta ótima condutividade elétrica e refletância de luz. Souza *et al.* (2013) afirmam que a escolha da Ag para aplicações em componentes eletrônicos ocorre uma vez que a Ag apresenta a melhor condutividade elétrica dentre os metais.

Além disso, um dos desafios na produção de LEDs é fazer com que o número de fótons produzidos pelos diodos consiga ser emitidos com o mínimo de retenção (CHENG *et al.*, 2018). A dificuldade na emissão dos fótons afeta diretamente a capacidade luminosa dos dispositivos e promove a degradação de componentes devido a absorção de calor. Sendo assim, o revestimento dos cátodos e ânodos com material que possua refletância de luz, como a Ag, é

capaz de melhorar a eficiência luminosa dos dispositivos. Luo e Hu (2014) mostram isso em seu trabalho, quando revestem com Ag a superfície da placa dos LEDs e refletores para otimização na reflexão de luz.

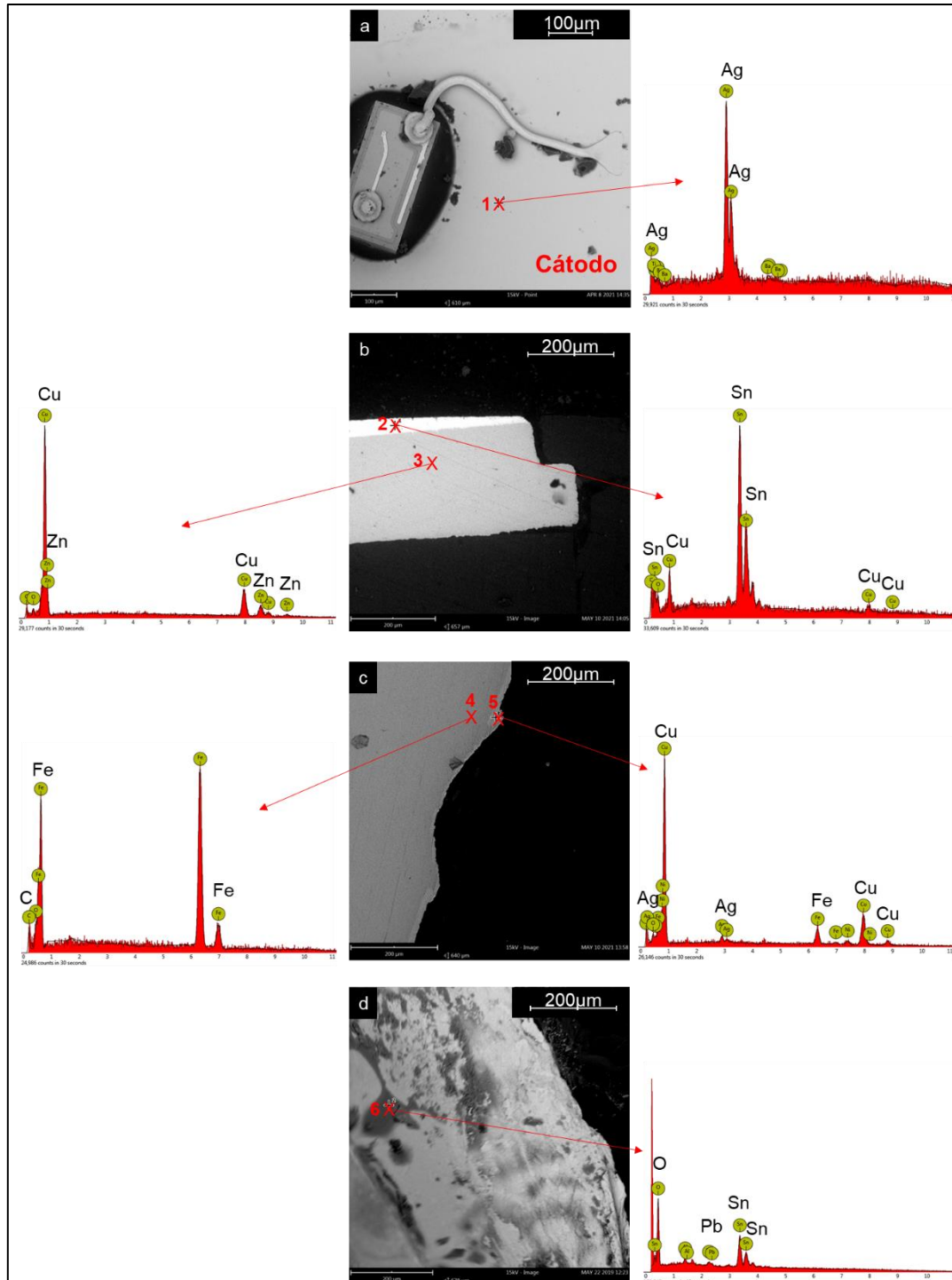


Figura 17. Imagens dos LEDs BQ obtidas através de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva. (a) vista superior BQ, (b) vista corte transversal BQ – lâmpada, (c) vista corte transversal BQ – fita, e (d) solda BQ – fita.

Aderida nos cátodos e ânodos, a solda dos três modelos de LEDs tem como metal base o Sn. Isso é evidenciado na Figura 16(b) – ponto (3), Figura 17(b) – ponto (2), Figura 17(c) – ponto (6) e Figura 18(c) - ponto 6. Na caracterização foi possível identificar além do Sn a presença do Pb na solda, mesmo existindo restrição no uso de metais potencialmente tóxicos em eletroeletrônicos pela União Europeia e alguns países como, Estados Unidos, Japão e China (“Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council”, 2003), (“RoHS Senate Bill No. 20”, 2003),(Japanese Standards Association, 2005), (“Management Methods for the Restriction of the Use of Hazardous Substances in Electrical and Electronic Products”, 2016).

Em relação ao Pb algumas observações podem ser feitas com base na composição metálica dos LEDs e nos MEV-EDS. O Pb foi quantificado nas soldas em BF, BQ – Grupo 3, e VER, contudo o pico de Pb não foi observado no MEV-EDS de BF. A Figura 16(b) - ponto 3 mostra Bi e Sn como metais que compõem a solda em BF. Duas hipóteses podem ser levantadas a partir dessas observações: 1º - o LED BF é uma amostra heterogênea proveniente de 12 marcas diferentes de lâmpadas, ou seja, o Pb poderia estar em uma parcela da amostra, e ter sido detectado apenas na análise química; e 2º - os picos de Pb e Bi estão muito próximos nos espectros de EDS, com possibilidade de sobreposição entre os seus picos. Na 1ª hipótese, a não detecção de Pb no MEV-EDS poderia ser justificada pela utilização de modelos que não possuem Pb na composição das soldas. Um estudo anterior com a mesma amostra BF relatou que metade das marcas investigadas possuem soldas à base de Pb/Sn (OLIVEIRA; BOTELHO JUNIOR; ESPINOSA, 2020), confirmando a 1ª hipótese.

Devido às restrições de metais potencialmente tóxicos em alguns países a partir de 2006, as soldas Pb-Free surgem buscando substituir as soldas Sn/Pb. A criação de uma legislação que restringisse o uso do Pb foi um fator fundamental para estimular a produção de novas soldas. De acordo com Cheng, Huang, e Pecht (2017), as alternativas mais baratas para substituir o Sn/Pb encontradas pelas indústrias são as soldas SnAgCu com teor de Ag <1%, ou à base de Sn/Cu. Em BQ – Grupo 2, observou-se o uso de solda à base de Sn/Cu, como visto na Figura 17(b), ponto 2.

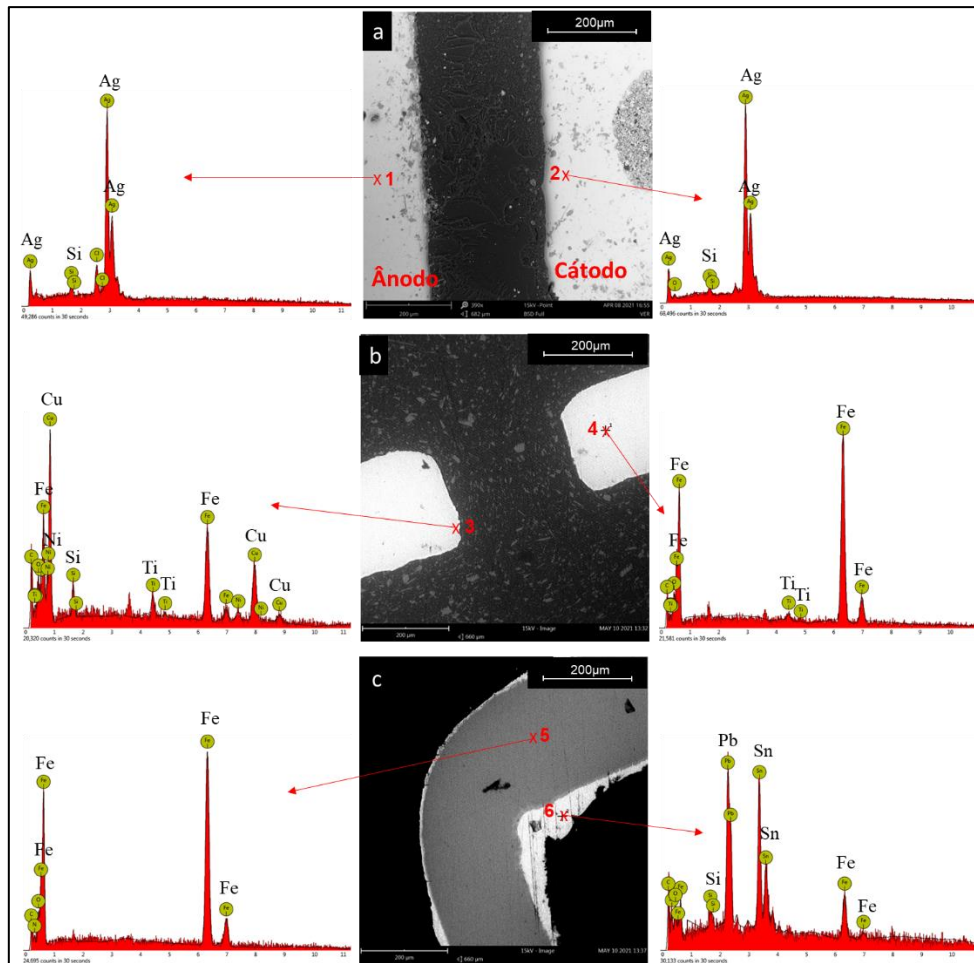


Figura 18. Imagens do LED VER obtidas através de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva. (a) vista superior, (b) e (c) vista corte transversal de VER.

Além da presença do Bi em BF, foi possível também a quantificação do metal através de ICP-OES nos LEDs VER. Contudo, o Bi não foi visualizado no MEV-EDS deste modelo, como mostra a Figura 18(c) – ponto (6). O teor de Pb constatado na composição metálica dos dispositivos VER é uma ordem de grandeza maior que o de Bi, podendo refletir em maior intensidade nos picos de EDS. Pela proximidade nos picos dos metais a sobreposição dos picos poderia ser agravada devido a intensidade do Pb.

É possível que o Bi quantificado por ICP-OES seja um aditivo nas soldas de VER. Além disso, devido à amostra heterogênea de BF é possível que alguns dos seus dispositivos possuam soldas à base de Sn/Bi e outros Pb/Sn. De acordo com a literatura, o uso de Bi é relatado para reduzir a temperatura de fusão de soldas (CHENG; HUANG; PECHT, 2017). Contudo, é importante

atentar-se para o teor do metal utilizado nas soldas de Sn/Pb, pois acima de 1% pode sofrer alterações em suas propriedades fundamentais, tornando-se quebradiço (Cho, 2014). Cheng, Huang, e Pecht (2017), enfatizam a ideia alertando para a formação de contornos de grão frágeis $\text{Sn}_{16}\text{Pb}_{32}\text{Bi}_{53}$, quando o Bi é adicionado em soldas à base de Pb/Sn.

5.1.4 Partículas de fósforo

O Y foi identificado em partículas dispersas no encapsulante dos dispositivos LED nos modelos BF e BQ (Grupo 2 e 3), como visto na Figura 19(b) – ponto 1, e (c) – ponto 2. Essas partículas são responsáveis por converter a luz azul do diodo em luz amarela (GAYRAL, 2017). Conforme mencionado por Kottaisamy *et al.* (2008), a luz branca emitida pelos dispositivos é consequência da combinação da luz amarela, obtida a partir da conversão pelo fósforo, com a luz azul remanescente não convertida. A conversão da luz azul em luz amarela ocorre devido à absorvância máxima na região da luz azul, causada pela transição 4f-5d do íon Ce^{3+} . Em outras palavras, a transição do íon Ce^{3+} é capaz de absorver luz na faixa de 450nm a 470nm (azul), e emitir luz na faixa de 510nm a 600nm (verde – amarelo) (PAN *et al.*, 2009).

De acordo com o EDS da Figura 19 (b), ponto 1, as partículas em BF são compostas de Y e Al em uma estrutura de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, conforme mencionado por Lee e Lee (2006), Zhang *et al.* (2010), e Kottaisamy *et al.* (2008). A relação molar de Y e Al no EDS de BF é 3:5, estando de acordo com a relação molar dos metais no fósforo de YAG (Garnet de ítrio e alumínio). Este achado é um indício para que o fósforo seja de fato $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$.

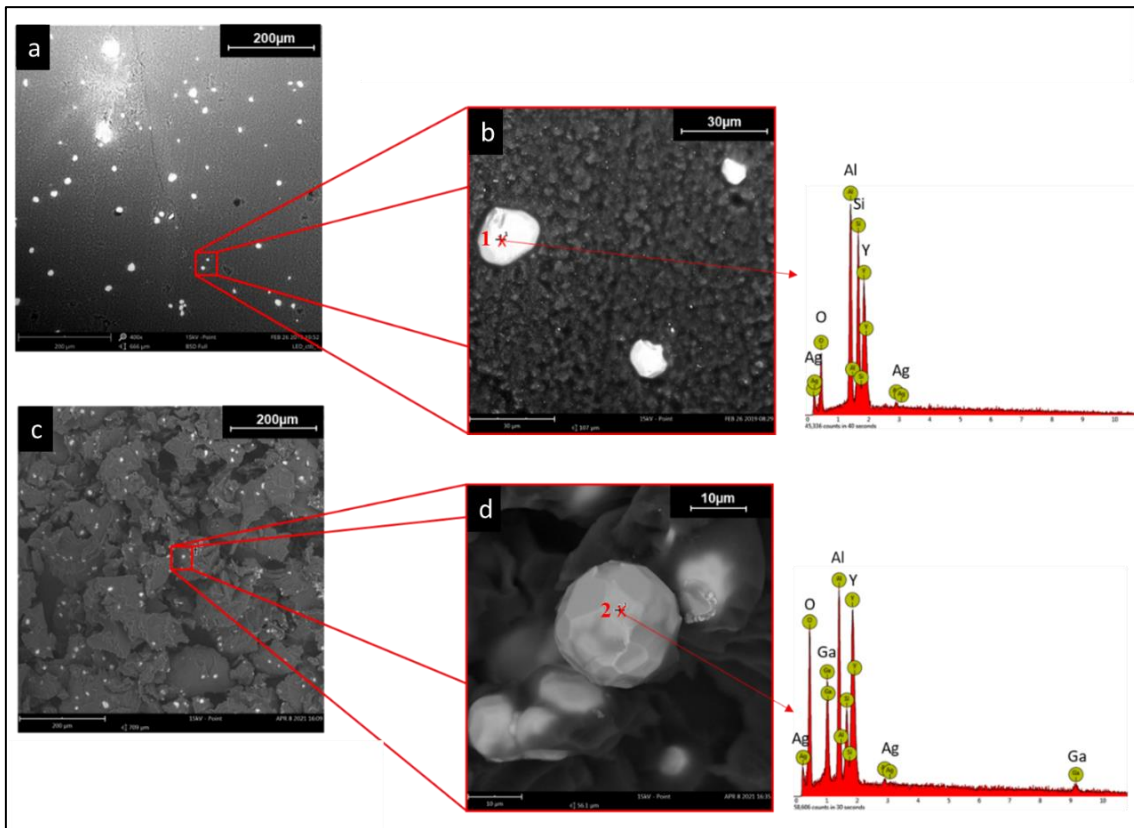


Figura 19. Imagens obtidas a partir de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de partículas de fósforo espalhadas nos encapsulantes de BF (a-b) e BQ (c-d).

Já a Figura 19 (d) – ponto 2 mostra Ga, Y e Al compondo partículas espalhadas no encapsulante dos modelos BQ. No EDS de BQ é observado que a relação de Y:Al:Ga é de 3:3:2, o que permite deduzir que o fósforo é uma das variações de YAG:Ce. Em outras palavras, pode-se dizer que parte do Al presente no YAG:Ce é substituído por Ga. Pela relação Y:Al:Ga, infere-se que o fósforo em BQ se trata do $Y_3Al_3Ga_2O_{12}:Ce$ (YAGG - Garnet de ítrio, alumínio e gálio).

Avaliando os dois modelos de dispositivos LED branco, vale destacar ainda o maior número de partículas luminosas em BQ do que em BF, corroborando com os resultados de maiores teores de Y, Ga e Ce na análise química de BQ. Com base no mecanismo de emissão em LEDs brancos, e nos resultados desse estudo, acredita-se que em BQ o maior número de partículas espalhadas seja responsável pela emissão de luz branca amarelada. Isso porque o maior número de partículas espalhadas promove uma maior conversão da luz azul em amarela, resultando uma emissão de branco quente. É provável

também que essa conversão possa ocasionar uma maior liberação de calor, necessitando assim um fósforo com maior estabilidade térmica para evitar sua degradação. Liu *et al.* (2018) mencionam que o Ga confere aos fósforos essa maior estabilidade térmica.

De acordo com Zhou *et al.* (2019), apesar do rendimento quântico nos LEDs brancos (alta capacidade do fósforo YAG:Ce em absorver a luz azul e emitir a luz amarela), os dispositivos sofrem, chamado pelos autores, do problema de defeito na região do vermelho. Este problema resulta em uma alta temperatura de cor e baixo índice de reprodução de cor da luz branca. Para solucioná-lo, e melhorar a qualidade da luz, adiciona-se geralmente o fósforo vermelho junto ao YAG:Ce. Contudo, essa adição acaba sacrificando a eficácia luminosa dos dispositivos. Os autores citam que outras alternativas podem ser empregadas para contornar esse problema, e manter a estrutura do fósforo, como a substituição de Y^{3+} por TR^{3+} ; e a substituição de Al^{3+} por Ga^{3+} ou Sc^{3+} . Sendo assim, alguns estudos como Xia e Liu (2016) e Yadav, Joshi, e Moharil (2013) buscam ajustar através de substituições/combinções as propriedades luminescentes de YAG:Ce³⁺. Isso porque a luminescência do íon Ce³⁺ pode ser fortemente influenciada pelo desdobramento do campo cristalino, determinados pelos ajustes locais.

No dispositivo VER não foram observadas partículas espalhadas no encapsulante, mostrando que o mecanismo para emissão de luz vermelha por esses dispositivos ocorre de forma diferente do BF e BQ. Os fósforos nos LEDs são responsáveis pela conversão de luz em diferentes cores, contudo existem os modelos que a cor da luz já é definida pelo próprio *chip-LED*, sem a necessidade dos fósforos. Portanto, acredita-se que o modelo VER possua este mecanismo de emissão.

5.1.5 Chip-LED

De acordo com Løvik, Restrepo, e Müller (2015), *chips-LED*, ou também conhecidos como chips-diodo, são compostos por camadas finas de poucos micrômetros (*wafers*), depositadas sob substratos de maior espessura, como vistos na Figura 20 (c).

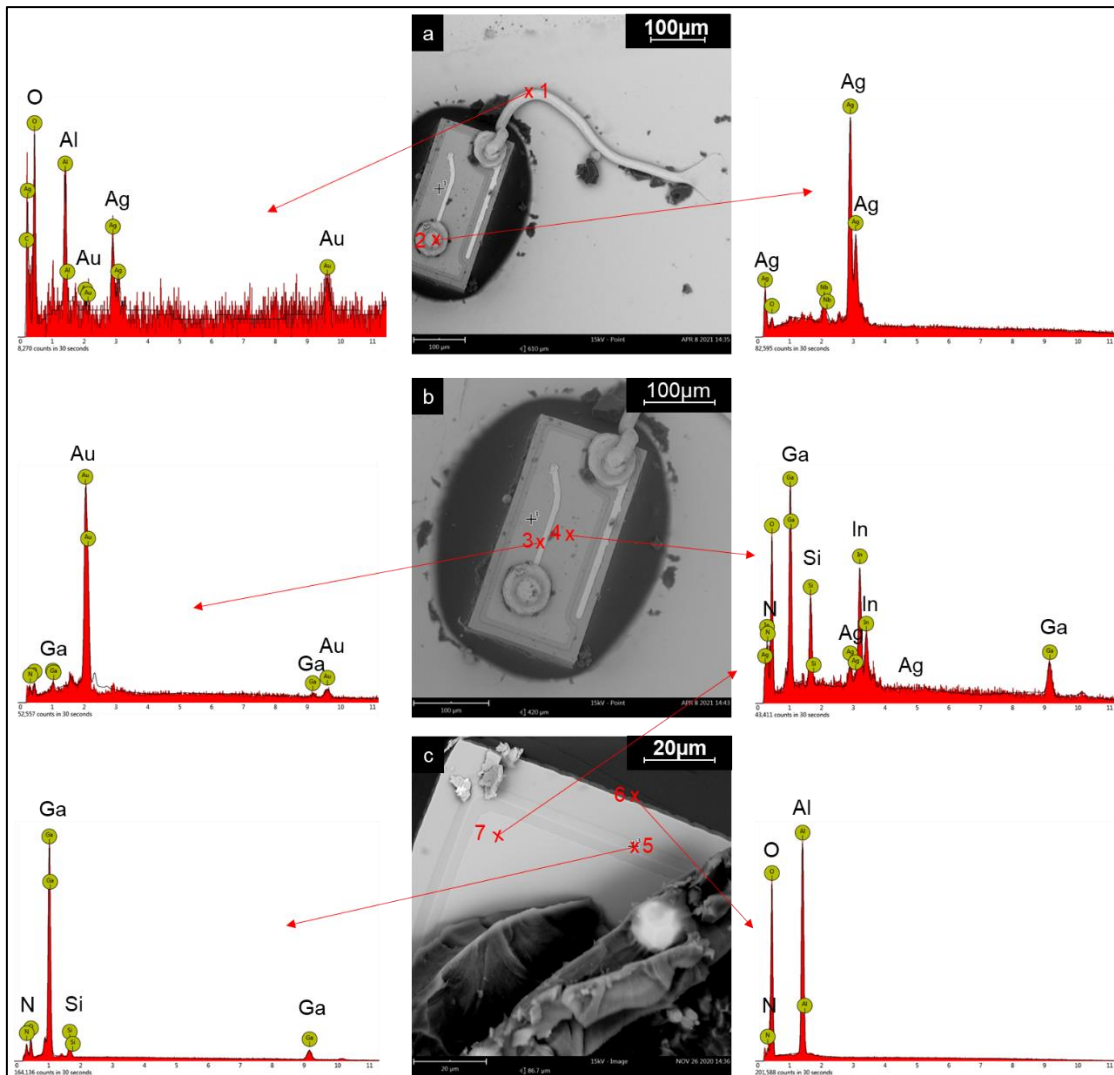


Figura 20. Imagens obtidas a partir de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva dos chips nos LEDs BF e BQ.

O metal crítico In foi encontrado nos modelos BF e BQ (Grupo 2 e 3), compondo uma das camadas do chip emissor de luz, Figura 20 (b) – ponto 4. Entretanto, este metal não foi quantificado nas análises químicas em nenhum dos três modelos. Tendo em vista as finas camadas de InGaN, mostrado na Figura 20 (c) é provável que a massa de In esteja diluída nos volumes de ácidos utilizados para digestão dos LEDs. Vale lembrar que 350mg de LEDs foram digeridos e avolumados em 50mL.

O Ga também foi encontrado nos chips dos modelos brancos, compondo mais de uma camada, Figura 20 (b-c) - pontos 4 e 5. Segundo Franz e Wenzl (2017), os materiais semicondutores dos chips nos LEDs são responsáveis por definir a cor da luz emitida. Semicondutores como GaAs, GaAsP, GaN, InGaN,

GaP, SiC são depositados em substratos para produzir os chips-LED. Geralmente materiais emissores de luz azul são construídos em um substrato de óxido de alumínio. A Figura 20 (b) - ponto 4 mostra o EDS da camada semicondutora InGaN, enquanto em (c) - ponto 5 é visto o EDS da camada semicondutora GaN. De acordo com Zhmakin (2011), InGaN está localizado entre os semicondutores de junções p e n nos chips-LED. Estas junções estão descritas em 2.1.3 e esquematizadas na Figura 2.

Devido aos *wafers* serem compostos por camadas muito finas, foi possível na análise de MEV-EDS identificar o semicondutor de InGaN, mesmo com a camada de GaN sobre ele. Além disso, em concordância com os estudos de Løvik, Restrepo, Müller (2015), e Franz, Wenzl (2017), foi visualizado na Figura 20(c) o substrato safira nos dispositivos brancos, com picos de Al e O no EDS do ponto 6.

A Figura 20 (a-b) mostra o chip emissor conectado por filamento ao cátodo. O EDS deste filamento, ponto 1, mostra picos de Au e Ag. Microcircuitos de Au também foram identificados nos chips-LED, como visto no ponto 3. O ponto de conexão entre os circuitos e o filamento é composto de Ag, conforme evidenciado no ponto 2.

Já o chip no modelo LED VER, responsável pela emissão de luz vermelha, é composto por uma fina camada de AlGaInP, Figura 21(b) - ponto 1. Essa camada é depositada sobre um material de GaAs, Figura 21(b) - ponto 3, através da técnica MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*), bastante empregada na produção de chips.

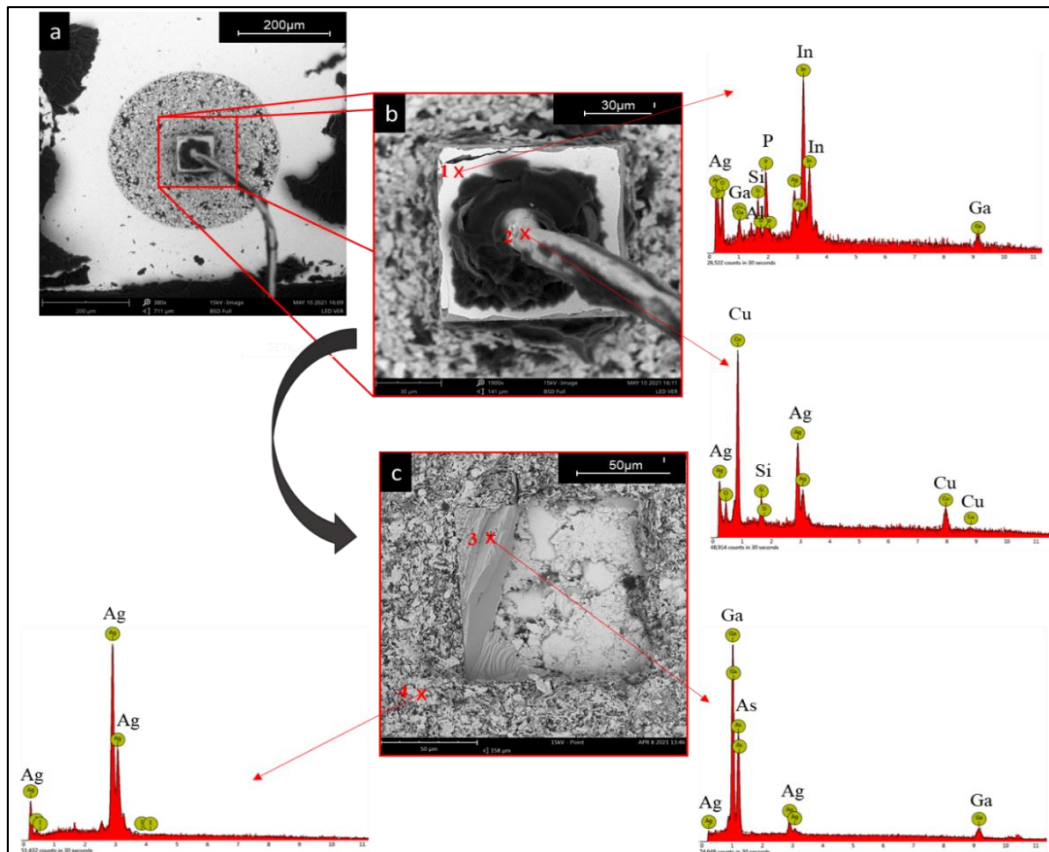


Figura 21. Imagens obtidas a partir de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva dos chips no LED VER.

Comparando os modelos branco e vermelho é possível visualizar a diferença na montagem dos chips nos dispositivos. Os chips nos modelos BF e BQ apresentam duas junções para conectá-los aos cátodos e ânodos. Já em VER, pode-se dizer baseado na Figura 21 (b-c), que a base do chip composto de GaAs encontra-se conectada ao cátodo na superfície de Ag, e a fina camada de AlGaInP conectada ao ânodo por filamento também de Ag.

5.1.6 Estrutura polimérica e encapsulante

Os espectros dos encapsulantes nos três modelos de LEDs, conforme mostrado na Figura 22, são semelhantes, permitindo inferir se tratar do mesmo material. Os espectros apresentaram bandas referentes a Si-O-Si ($1110-1080\text{cm}^{-1}$) e ($1050-1000\text{cm}^{-1}$) com vibração de estiramento. Além disso, observa-se uma semelhança entre os espectros dos LEDs e os espectros do padrão de

silicone - polidimetilsiloxano (PDMS), retirado de (SpectraBase, Composto ID=4w9I7F7CNiS).

Socrates (1994) afirma que no FTIR de silicone ocorre um pico em 1265cm^{-1} devido à vibração de deformação simétrica do $\text{CH}_3\text{-Si}$; tal pico é facilmente observado nos espectros dos encapsulantes nos LEDs branco e vermelho. Os autores também mencionaram que próximo a 810cm^{-1} ocorre uma banda devido a vibração de estiramento das ligações Si-C , e a vibração de deformação do CH_3 . Em concordância, uma banda ($800\text{-}850\text{cm}^{-1}$) foi observada nos espectros de FTIR dos LEDs, validando os achados. Os resultados de FTIR-ATR, SEM-EDS e análise química por ICP corroboram a hipótese do encapsulante utilizado na produção dos dispositivos se tratar de fato do material silicone.

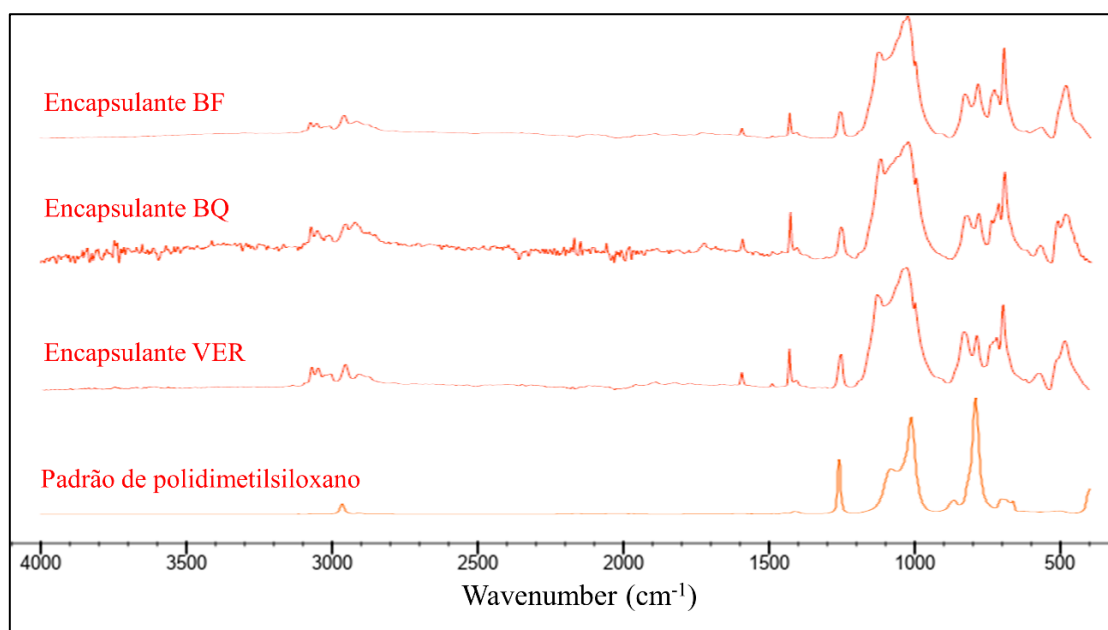


Figura 22. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) do material encapsulante em BF, BQ e VER.

A Figura 23 mostra os espectros FTIR-ATR da estrutura polimérica de BF, BQ e VER. Pode-se observar a partir dos três espectros a ocorrência de uma vibração de estiramento da ligação C=O ($1820\text{-}1630\text{cm}^{-1}$). Foram observados ainda a ligação de estiramento de O-H ($3200\text{-}2500\text{cm}^{-1}$), e a vibração de ligação de estiramento forte-médio de C-N ($1350\text{-}1260\text{cm}^{-1}$). Além disso, visualizou-se

as bandas típicas de amidas: N-H ($3500-3070\text{cm}^{-1}$) com alongamento de média intensidade de vibração; e um movimento de flexão da ligação N-H em uma forte banda de absorção ($1570-1515\text{cm}^{-1}$), atribuída a uma amida secundária.

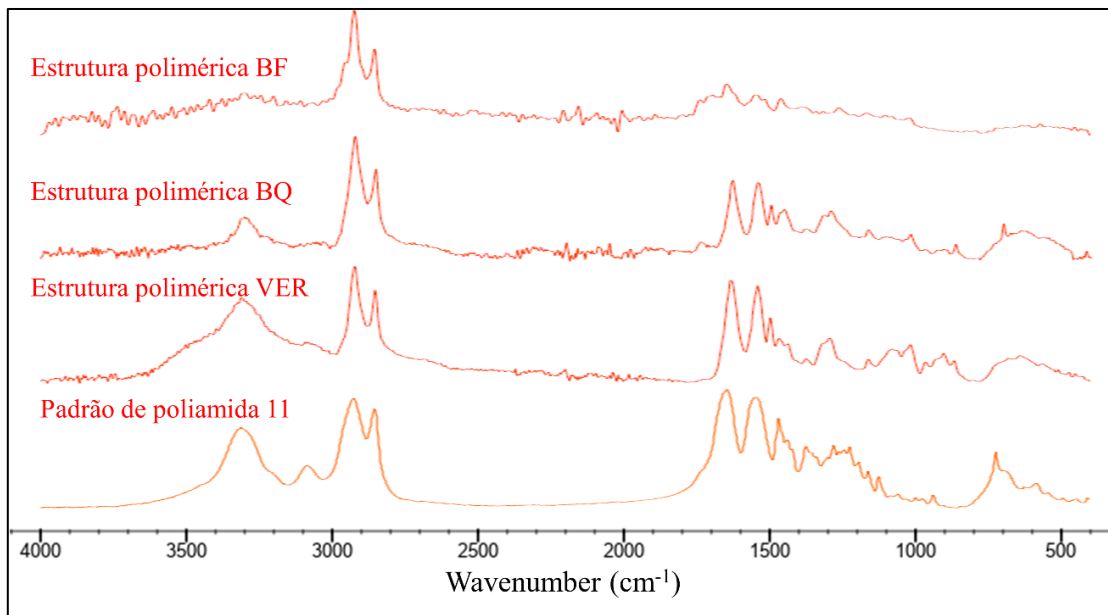


Figura 23. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) da estrutura polimérica em BF, BQ e VER.

Na Figura 23 nota-se ainda que os espectros dos três LEDs possuem o mesmo padrão do espectro de poliamida 11, retirados de (SpectraBase, Composto ID=2Wg4fa2z6d7). As bandas nos espectros e o padrão observado, levam a compreensão de que o material utilizado para a construção e sustentação dos dispositivos trata-se da poliamida 11, mais conhecida como nylon 11.

5.1.7 Considerações finais da caracterização

A caracterização realizada encontra-se resumida na Tabela 8. A tabela apresenta a correlação dos elementos que constituem os quatro grupos de amostras e os métodos analíticos utilizados na sua caracterização. É interessante observar que para a maioria dos elementos foram utilizados mais

de um método na identificação e/ou quantificação, proporcionando uma caracterização mais fundamentada e com maior confiabilidade.

Em relação aos achados, também é importante destacar o mapeamento dos elementos realizado neste estudo. Na Tabela 8 os elementos foram listados e alocados entre os componentes dos dispositivos (estrutura, encapsulante, cátodo/ânodo e chip), principalmente através da análise de MEV-EDS. É importante mencionar que as partículas de fósforo foram incluídas no componente encapsulante, e as soldas incluídas nos cátodos e ânodos.

Tabela 8. Mapeamento dos elementos presentes nos LEDs BF, BQ e VER.

	Lâmpadas								Fitas				
	BF				BQ				BQ		VER		
	Estrutura	Encapsulante	Cátodo/ânodo	Chip	Estrutura	Encapsulante	Cátodo/ânodo	Chip	Estrutura	Encapsulante	Cátodo/ânodo	Chip	
Ag			✓	✓			✓	✓				✓	✓
Al		✓	✓	✓		✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓
As													•
Au				✓				✓					
Bi			✓								•		
Ca	✓				✓			✓				✓	
Ce		•				•			•				
Cu			✓				✓				✓	✓	✓
Fe			✓				✓				✓	✓	✓
Ga				✓		✓		✓		✓		✓	✓
In				•			•				•		
Mg	✓				✓			✓			✓		
Ni			✓				✓				✓		
N	❖			•	❖		•	❖		•	❖		•
P				•			•				•		✓
Pb			•								•		✓
Si		•				•			•			•	
Sn			✓				✓				✓	✓	✓
Sr			✓				✓				✓	✓	✓
Ti	✓				✓			✓			✓		
Y		✓				✓			✓				
Zn			✓				✓				✓		

• ICP-OES; • MEV-EDS; ❖ FTIR-ATR; ✓ ICP-OES / MEV-EDS; • ICP/ MEV-EDS / FTIR-ATR.

Alguns elementos como Bi, Ce, e P não foram localizados nos componentes dos LEDs através de MEV-EDS. Provavelmente porque esses metais são utilizados como dopantes em alguns materiais, representando uma parcela ínfima dos componentes. Na Tabela 8. O Bi foi alocado no grupo cátodo/ânodo, pois o metal pode ser encontrado em soldas à base de Sn/Bi, ou como aditivo para soldas (KANG; RAJENDRAN; JUNG, 2021; CHENG; HUANG; PECHT, 2017); o Ce foi alocado no grupo encapsulante em BF e BQ devido ao seu uso como dopante em fósforos para conversão de cor, como o já consolidado YAG:Ce (KOTTAISAMY *et al.*, 2008); e o P foi alocado nos Chips de BF e BQ considerando o que foi relatado em Buchert *et al.* (2012) e Franz, Wenzl (2017), em que afirmam a possibilidade do elemento como parte dos semicondutores nos Chips dos LED.

Vale ressaltar que as referências utilizadas para alocação do Bi, Ce, e P servem como embasamento para inferir a presença destes elementos nos componentes dos dispositivos. Como os dispositivos inteiros foram digeridos e quantificados por ICP-OES, neste caso, somente o MEV-EDS dos componentes seria capaz de confirmar a localização dos elementos, ainda que os resultados de ICP-OES mostrem a sua presença nas amostras.

Dentre os modelos de LED caracterizados, selecionou-se o LED BQ para o estudo de recuperação do Ga. Isso porque este modelo frente aos LEDs BF e VER possui maior teor do metal. Devido à falta de lâmpadas BQ e a necessidade por maiores volumes de LEDs, optou-se pelos dispositivos provenientes das fitas de LEDs (grupo 3) para realizar o estudo de lixiviação.

Para os ensaios de lixiviação foi necessário atentar-se para algumas características da amostra do grupo 3, uma vez que ela foi selecionada para o estudo de lixiviação. Em relação ao Ga nos LEDs das amostras do grupo 2 e grupo 3, não é observado divergência em teores, isso porque os dispositivos destes grupos possuem as mesmas especificações, como: tamanho, modelo, potência, temperatura de cor, e fluxo luminoso.

Diferente da amostra proveniente das lâmpadas (grupo 2), a amostra do grupo 3 apresenta os cátodos e ânodos compostos de Fe, e a solda composta de liga Sn/Pb. Juntos, estes metais representam mais de 60% da massa dos LEDs. Sendo assim, é preciso considerar que estes metais estão sujeitos a

lixiviação, podendo ser os principais contaminantes no licor, a depender das condições do processo.

Não foi realizado o desmantelamento dos componentes dos LEDs para o estudo de lixiviação. Ou seja, os ensaios de pré-tratamento e lixiviação foram realizados utilizando o dispositivo completo, incluso cátodos e ânodos, estrutura polimérica, encapsulante e fósforo. Nestes ensaios, optou-se pela utilização dos dispositivos inteiros devido à complexidade na remoção e separação dos componentes. Sabe-se que o desmantelamento dos EEE para a obtenção dos LEDs já é uma etapa desafiadora devido ao tamanho, diferença de marcas, e montagem dos dispositivos nos EEE. Partindo do mesmo princípio, o desmantelamento dos LEDs para a obtenção dos componentes em escalas micrométricas, seria ainda mais desafiador. Provavelmente, mais uma etapa seria necessária ao processo para a remoção das partículas de fósforo e chip, como a moagem dos dispositivos.

5.2 ENSAIOS PRELIMINARES DE LIXIVIAÇÃO

É sabido que GaN possui baixa solubilidade em meios com ácido inorgânico e orgânico, o que mostra a necessidade de pré-tratamentos (MAAREFVAND, SHEIBANI, e RASHCHI, 2020). Além disso, é preciso lembrar que no dispositivo BQ, o Ga além de estar presente na forma de GaN, está também presente nas partículas de fósforo.

5.2.1 Pré-tratamento químico

Conforme apresentado na caracterização, a maior parte do Ga nos dispositivos BQ encontra-se nas micropartículas de fósforo dispersos no encapsulante PDMS. Buscando verificar se a liberação dessas micropartículas poderia contribuir na extração do Ga, ensaios de remoção/dissolução do PDMS utilizando solventes, seguidos de lixiviação com ácido oxálico foram realizados. A Figura 24 apresenta a dissolução dos polímeros nos solventes THF 1/5, THF 1/10, hexano, metil isobutil cetona, etanol, isopropanol e ácido acético ao longo dos tempos de 1, 2, 3, 24, 48 e 96h.



Figura 24. Ensaio de remoção e dissolução do encapsulante PDMS utilizando os solventes THF 1/5, THF 1/10, hexano, metil isobutil cetona, etanol, isopropanol e ácido acético nos tempos de 1, 2, 3, 24, 48 e 96h.

Na primeira hora de ensaio foi possível observar que parte do encapsulante amarelo havia sido removido pelo solvente THF, tanto na relação 1/5 quanto na 1/10. Este comportamento é evidenciado na Figura 24. Na primeira hora dos ensaios com THF, foi observado uma turbidez do meio e parte do encapsulante dos LEDs ao fundo dos *Erlenmeyers*. Com duas horas de ensaio o meio metil isobutil cetona apresentou-se pouco turvo. Esta turbidez ficou mais evidente na terceira hora de ensaio, intervalo em que parte do material encapsulante começa ser visualizado ao fundo do recipiente.

Passado 24 horas de ensaio foi possível observar nas amostras em meio THF que parte do encapsulante ainda se encontrava aderido a alguns dispositivos, necessitando maior tempo para completa remoção. Nos intervalos de 48 e 96 horas partes do encapsulante amarelo começaram a ficar menos evidentes nos meios de THF e metil isobutil cetona, mostrando a dissolução das partes removidas de PDMS.

Após 96h, os ensaios foram interrompidos e os dispositivos separados dos solventes, como mostra a Figura 25. Os dispositivos compostos por cátodo, ânodo e estrutura polimérica (poliamida 11), passou por etapa de separação magnética, com o auxílio de ímã de Neodímio. Na separação foram obtidos solventes contendo material polimérico dissolvido e particulados decantados, como apresentado na Figura 25(b). Através da turbidez dos meios, devido a particulados suspensos, verificou-se que o THF e o metil isobutil cetona se destacaram em relação a remoção e solubilidade do encapsulante PDMS.

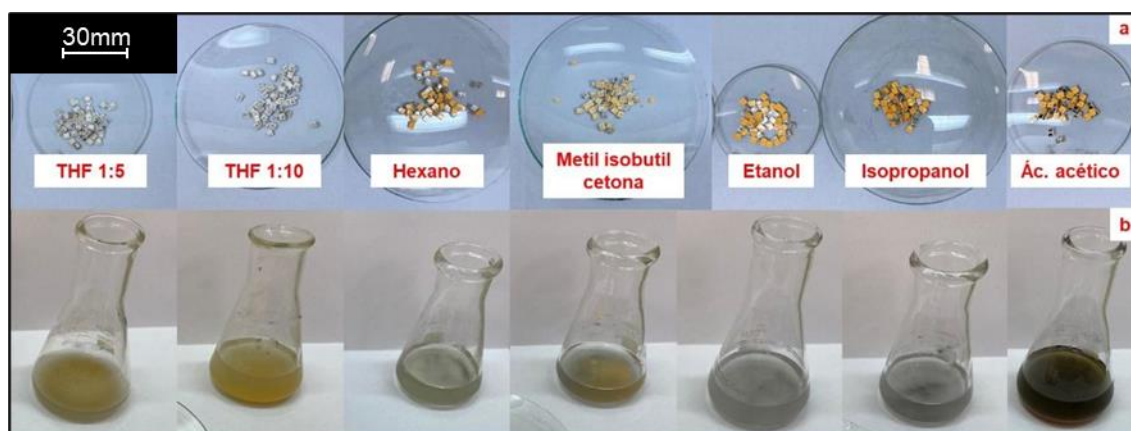


Figura 25. Ensaios de remoção e dissolução do PDMS com solventes após 96h. (a) dispositivos compostos por cátodo, ânodo e estrutura polimérica, e (b) solventes contendo material polimérico dissolvido, e particulados decantados.

Foi possível verificar a remoção de material (PDMS + partículas de fósforos) após 96h, devido a redução da massa inicial das amostras, constatado através de pesagem. A porcentagem de remoção listado na Tabela 9, corroboram a análise visual dos dispositivos apresentados na Figura 25, mostrando que os solventes THF e metil isobutil cetona de fato desempenharam melhor remoção/dissolução quando comparado aos demais solventes. Um outro ponto que pode ser observado é que após 96h, a relação S/L de 1/10 e 1/5 não apresentam diferença na remoção do PDMS. As amostras apresentaram praticamente a mesma remoção.

Tabela 9. Remoção de material (PDMS + partículas de fósforos) dos dispositivos BQ.

Solventes	Remoção (%)
THF 1/5	15,84
THF1/10	15,75
Hexano	0,00
Metil isobutil cetona	11,13
Etanol	1,70
Isopropanol	0,25
Ácido acético	7,02

A amostra proveniente do ensaio com ácido acético apresentou redução da massa inicial do dispositivo igual a 7%, contudo, visualmente o PDMS da amostra não aparenta ter sido removido da mesma forma que os ensaios em THF e metil isobutil cetona, Figura 25(a). Vale também ressaltar que ao fim dos ensaios, o meio com ácido acético apresentou coloração marrom-avermelhado, Figura 25(b). Foi possível visualizar neste ensaio o ataque do ácido acético nos cátodos e ânodos dos dispositivos, o que pode justificar a redução da massa da amostra. Como já se sabe, através da caracterização, os cátodos e ânodos de BQ nas fitas são compostos de Fe. É possível que a mudança na coloração do ensaio tenha ocorrido devido ao ataque do ácido acético nessas partes metálicas.

O trabalho de Gergoric *et al.* (2018) reportou a capacidade do ácido acético na lixiviação do Fe a partir de ímãs de neodímio. Os autores constataram que próximo de 100% do Fe presente nos ímãs foram lixiviados após 24h utilizando ácido acético 1 molar. Portanto, é possível inferir para os ensaios preliminares com os LEDs, que os cátodos e ânodos foram oxidados pelo ácido, liberando partículas de óxido de ferro na solução. Essas partículas em suspensão conferiram cor marrom-avermelhado ao meio.

Após os ensaios de remoção dos polímeros, os solventes com PDMS na forma dissolvida e/ou particulado, Figura 25(b), foram evaporados para posterior lixiviação com ácido oxálico. Os ensaios de lixiviação de resíduo proveniente de TFH para as relações 1/5 e 1/10 apresentaram pouca extração de Ga, cerca de 0,02%. Os ensaios com os demais resíduos não apresentaram nenhuma extração. A partir desses resultados duas hipóteses podem ser levantadas. 1- O silicone dissolvido nos ensaios de remoção e dissolução dos polímeros foi regenerado quando em contato com a solução de ácido oxálico, o que dificultou o contato entre as partículas de fósforo e o agente lixiviante. 2- O ácido oxálico não é capaz de lixiviar o Ga na forma em que o metal se encontra no fósforo.

A primeira hipótese poderia ser justificada com base no estudo de Prado, (2018). em que verificou a recuperação de PDMS por precipitação em solução de isopropanol rica em PDMS solubilizado. O autor baseou-se na teoria de Hildebrand, a qual afirma que polímeros seriam solubilizados quando em contato com solventes que possuam parâmetros de solubilidade total (δt) mais próximos aos seus. De maneira inversa a solubilização, no estudo de Prado, (2018), a água (δt 23,4) foi utilizada por possuir parâmetro de solubilidade total distante do PDMS (δt 7,3), proporcionando a precipitação do polímero. Portanto, levando em consideração a hipótese 1 e os resultados apresentados pelo autor, acredita-se que a solução de ácido oxálico 0,7M possua parâmetro de solubilidade total próximo ao da água, ocasionando de forma parecida a formação do gel de silicone. É possível que a regeneração do silicone dificulte o contato do agente lixiviante com as partículas de fósforo.

Para validação da segunda hipótese, buscou-se simular a lixiviação do Ga a partir do $Y_3Al_3Ga_2O_{12}$, no *software* HSC 7.0. A primeira etapa na simulação do processo de lixiviação do fósforo foi verificar as fases contidas no banco de dados do *software*. A fase $Y_3Al_3Ga_2O_{12}$ não foi encontrada no banco de dados,

o que não permitiu simular o processo. As fases encontradas referentes ao Y, Ga, e Al permitiria simular a lixiviação apenas dos óxidos dos metais, como: óxido de ítrio, óxido de gálio e óxido de alumínio, o que não era o caso do estudo.

Seguindo na validação da segunda hipótese, buscou-se então algum estudo que pudesse justificá-la. O trabalho de Oliveira (2022) mostra a difícil dissolução do aluminato ($Y_3Al_5O_{12}$), presente em encapsulante de LED branco frio, em meio ácido. Oliveira (2022), menciona que mesmo realizando a calcinação dos LEDs para degradação polimérica, e liberação de $Y_3Al_5O_{12}$, não foi possível a lixiviação do fósforo com H_2SO_4 e H_3PO_4 . Segundo o autor, é provável que a estrutura do aluminato dificulte a sua solubilização.

De forma correlata, é possível que $Y_3Al_3Ga_2O_{12}$ apresente a mesma resistência de solubilização que $Y_3Al_5O_{12}$, devido à similaridade em sua estrutura cristalina. Dessa forma, o pré-tratamento térmico foi investigado com intuito de enfraquecer as ligações de $Y_3Al_3Ga_2O_{12}$, possibilitando a extração do Ga.

5.2.2 Pré-tratamento térmico

Os ensaios preliminares de lixiviação com pré-tratamento térmico: calcinação, e fusão alcalina com Na_2CO_3 , não apresentaram extração do Ga, conforme mostra a Tabela 10. O mesmo foi observado nos ensaios de lixiviação com solução de NaOH e $C_2H_2O_4$ sem pré-tratamento térmico, confirmando o mencionado na literatura (MAAREFVAND; SHEIBANI; RASHCHI, 2020; LIU *et al.*, 2019b).

Os ensaios preliminares de pré-tratamento térmico por meio da fusão com NaOH apresentaram extração de Ga. Na etapa 1 da fusão com NaOH foi possível observar a extração do metal no processo de lavagem, ou seja, pode-se dizer que a fase a qual o Ga encontra-se no material fundido está sujeito a lixiviação com água. Além disso, foi possível observar que o aumento na relação de LED/NaOH promoveu uma melhora na extração do metal.

Tabela 10. Extração de Ga em ensaios preliminares de lixiviação com pré-tratamento térmico.

1° Etapa			2° etapa			
LED/fundente	Condições	Ext.	Agente lixiviante	Condições	Ext.	
Calcinação	-	n.d.	Lixiviação	NaOH	1M; S/L 1/20; 50°C; 4h	n.d.
						n.d.
Fusão NaOH	1/1	50%		C ₂ H ₂ O ₄	0,7M; S/L 1/100; 50°C; 4h	72%
	1/1,5	80%				97%
	1/2	79%				78%
Fusão Na ₂ CO ₃	1/1	n.d.			n.d.	
Etapa única – Lixiviação						
Lixiviação	Ag. lixiviante		Condições		Ext.	
	NaOH		1M; S/L 1/20; 50°C; 4h		n.d.	
	C ₂ H ₂ O ₄		0,7M; S/L 1/100; 50°C; 4h		n.d.	

(n.d.) não detectado; (Ext) extração de Ga.

Na 1ª etapa de fusão alcalina com NaOH, seguido de lixiviação com água, notou-se um aumento na extração de Ga de 50% para 79% nas relações LED/NaOH de 1/1 a 1/2. Tais resultados mostraram que o NaOH na menor relação foi insuficiente para reagir com Y₃Al₃Ga₂O₁₂, e que outros componentes do LED (polímeros, cátodos e ânodos) poderiam estar competindo pelo reagente; necessitando assim maiores relações LED/NaOH para reação completa com o fósforo.

Diferente da fusão com NaOH, na fusão com Na₂CO₃ não foi constatado a extração do Ga; provavelmente devido as condições do processo. Com base no trabalho de Swain *et al.* (2016), pode se dizer que no processo de fusão alcalina do LED com Na₂CO₃, a degradação do fundente para reação com Y₃Al₃Ga₂O₁₂ não tenha ocorrido devido a temperatura do processo. No trabalho de Swain *et al.* (2016) os autores propõem a fusão alcalina de GaN utilizando Na₂CO₃ para a formação da fase NaGaO₂; fase essa susceptível a lixiviação. Os autores mencionam que o processo utilizado para a formação de NaGaO₂ ocorre a partir de duas etapas; 1°- decomposição do Na₂CO₃ em temperaturas acima de 851°C para a formação de Na₂O e CO₂; e 2°- reação do GaN com Na₂O a 1200°C para a formação NaGaO₂. Portanto, é possível que no pré-tratamento do LED com Na₂CO₃, o fundente não tenha atingido a sua temperatura de decomposição para reagir com Y₃Al₃Ga₂O₁₂, e assim formar NaGaO₂.

De acordo com Chen; Hsu; Wang (2018), NaOH apresenta-se como agente fundente mais eficiente que Na₂CO₃ no pré-tratamento do GaN. Os autores mencionam que a temperatura de fusão do NaOH mais baixa que a do Na₂CO₃ permite o ataque do fundente mais fácil ao GaN. Sabe-se que NaOH possui temperatura de fusão igual a 323°C e Na₂CO₃ igual a 856°C (HAYNES, 1942). Dessa forma, com base nos resultados apresentados na Tabela 10 e nos trabalhos de Swain *et al.* (2016) e Chen; Hsu; Wang (2018) pode-se dizer que a condição de temperatura do processo de 700°C, é favorável apenas para o pré-tratamento com NaOH, o que justifica a extração do Ga por meio deste pré-tratamento.

Em relação a 2° etapa dos ensaios preliminares, observa-se a lixiviação do Ga a partir do resíduo sólido da 1° etapa, apenas na condição de pré-tratamento com NaOH. Este resultado é mais uma confirmação que a fusão com NaOH, dentre os processos térmicos, foi a que apresentou melhor reação com Y₃Al₃Ga₂O₁₂. Ou seja, o Ga só foi extraído utilizando o ácido oxálico uma vez que ocorreu a fusão alcalina, e com isso a formação de novas fases.

É possível que no pré-tratamento com NaOH, outra fase além do NaGaO₂ seja formada, como o óxido de gálio. A existência de óxido de gálio no material sólido remanescente da primeira etapa, justificaria a extração do Ga a partir da lixiviação com C₂H₂O₄. Isto porque de acordo com o diagrama de Pourbaix do Ga a 25°C, e condições do meio (pH 0,69 e Eh -0,35V), o óxido de gálio estaria

sujeito a lixiviação. Contudo, para constatar a formação das fases no pré-tratamento com NaOH, e assim compreender o mecanismo da fusão alcalina, é necessário análise de DRX. Por se tratar ainda de ensaios preliminares, o mecanismo da fusão alcalina, embasado em análises de DRX, será abordado após o processo de lixiviação otimizado, na seção 5.4.

5.3 LIXIVIAÇÃO

A partir dos resultados de extração do Ga nos ensaios preliminares de pré-tratamento e lixiviação, selecionou-se para estudo mais detalhado a etapa 1 do processo de fusão com NaOH e lixiviação com água. É preciso lembrar que na etapa 1, além do processo de fusão, há também o processo de lixiviação do material fundido com H₂O, mencionado anteriormente como lavagem.

No estudo mais detalhado, a relação LED/NaOH na fusão alcalina foi a primeira variável avaliada para a extração do Ga. Os resultados de lixiviação apresentados na Figura 26 mostram a influência da relação LED/NaOH no processo de fusão. É possível visualizar nos ensaios que a extração do Ga atingiu o platô de lixiviação com valor aproximado de 86,9±2,4% no ensaio (F1,5L50C4h100). Nesse ensaio, a relação utilizada entre LED e fundente foi de 1/1,5. A mesma relação foi observada no estudo de Liu *et al.* (2014), o qual constatou que a condição apropriada para a degradação do fósforo verde (Ce_{0.67}Tb_{0.33}MgAl₁₁O₁₉), e do fósforo azul (Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl₁₀O₁₇) é LED/NaOH 1/1,5, 800°C, e 2h. Nessas condições, os autores visualizaram através de DRX o desaparecimento completo da fase cristalina dos fósforos, e o aparecimento das fases NaAlO₂, CeO₂, Tb₂O₃, Eu₂O₃, BaCO₃ e MgO. Além disso, no trabalho de Liu *et al.* (2014), 94,6% de elementos terras raras foram recuperados através da lixiviação dos óxidos formados, utilizando HCl.

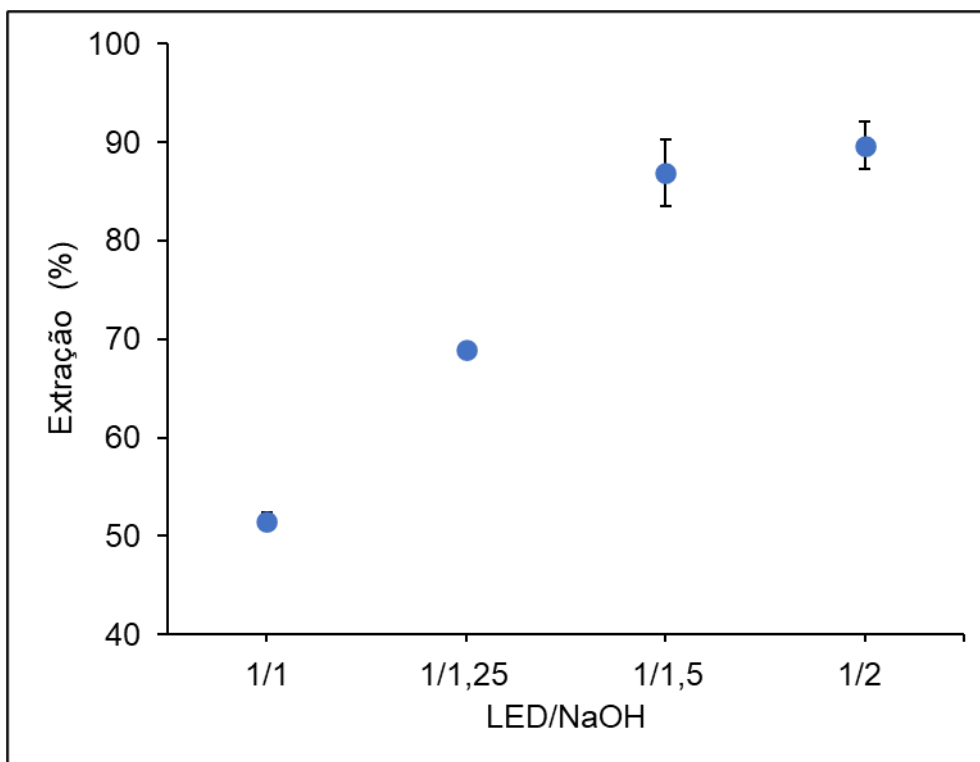


Figura 26. Lixiviação do Ga a partir de material pré-tratado. Estudo da influência da relação LED/NaOH na fusão, através de lixiviações com variáveis fixadas em 50°C, 4h e S/L 1/100.

A condição de fusão LED/NaOH de 1/1,5 foram fixadas para avaliar a temperatura nos ensaios de lixiviação. A temperatura é uma importante variável de controle nos processos de lixiviação, podendo as vezes favorecer a extração de alguns metais. Na lixiviação do Ga, não foi visualizado uma melhora na extração com o aumento da temperatura. Cerca de $88,3 \pm 2,2\%$ foi extraído a 25°C e $90,3 \pm 3,4\%$ a 90°C. A variação de extração nas diferentes temperaturas encontra-se dentro dos erros dos ensaios, como visto na Figura 27.

Diferente dos resultados apresentados, no trabalho de Zhou *et al.* (2019) foi avaliado a extração do Ga de chips-LED pré-tratados através da pirólise a 460°C, e lixiviado com ácido oxálico. Os autores constataram uma melhora de extração, de 60% para 84%, uma vez que a temperatura era aumentada de 30°C para 90°C. Já no trabalho de Maarefvand, Sheibani, e Rashchi (2020) verificou-se um aumento na lixiviação do Ga de 7,5% para 93%, nas temperaturas de 33°C e 93°C. Os autores avaliaram a extração do Ga na lixiviação de chips-LED pré-tratados via calcinação a 1100°C, e lixiviado com ácido clorídrico.

A vantagem observada no estudo da fusão com NaOH, seguida de lixiviação com H₂O, é a temperatura do processo de lixiviação do material fundido. Isso porque em temperatura ambiente (25°C), a extração do Ga é de 88,3±2,2%, próximo as extrações nas condições ótimas dos estudos de Zhou *et al.* (2019) e Maarefvand, Sheibani, e Rashchi (2020) realizadas a ±90°C.

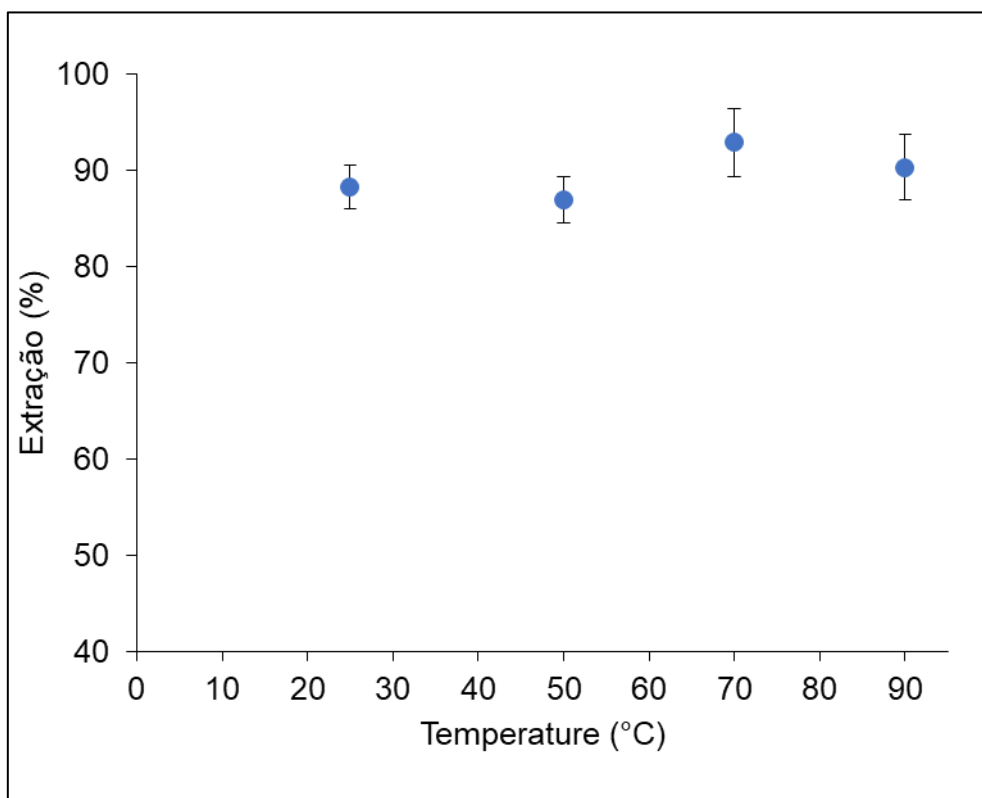


Figura 27. Avaliação da temperatura na lixiviação do Ga a partir de material pré-tratado. Estudo realizado com material fundido na relação LED/NaOH 1/1,5 e variáveis de lixiviação fixadas em 4h, e S/L 1/100.

Com as variáveis relação LED/NaOH de 1/1,5 na fusão, e a temperatura de lixiviação de 25°C fixadas, avaliou-se o tempo nos ensaios de lixiviação. É possível observar na Figura 28, uma cinética da reação rápida no início do processo, ou seja, em apenas 30 min é alcançada extração do Ga de 71,1±0,85% no ensaio (F1,5L25C0,5h100). O aumento na extração do Ga se mantém até 4h de ensaio (F1,5L25C4h100), momento em que é alcançada extração máxima de Ga igual a 88,3±2,2%. O platô de extração do metal é atingido a partir de 4h, momento em que a cinética se torna mais lenta.

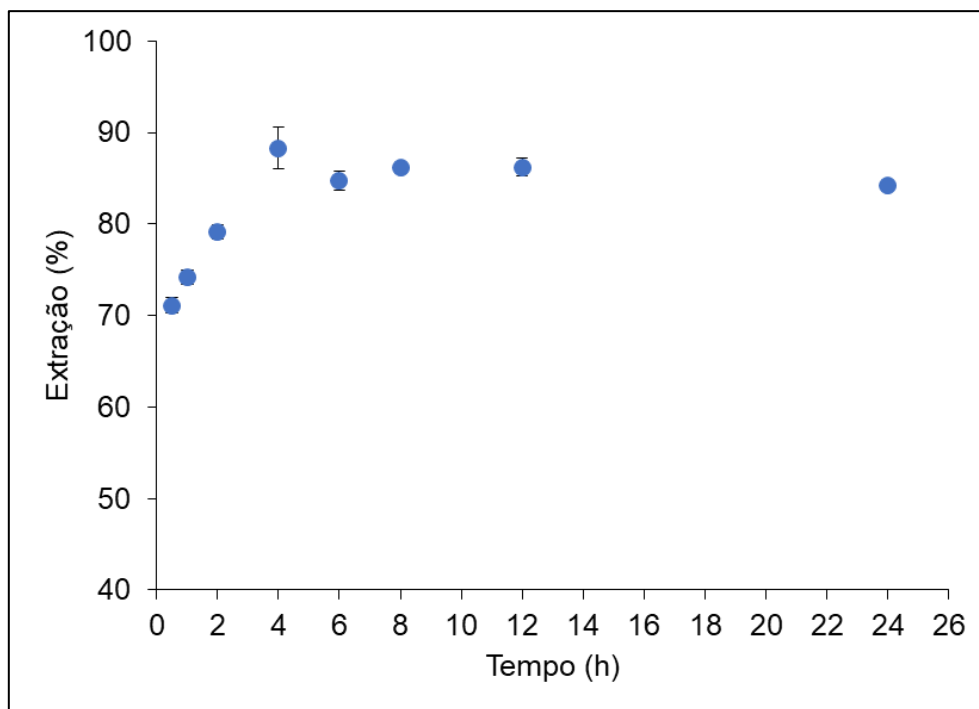


Figura 28. Avaliação do tempo na lixiviação do Ga a partir de material pré-tratado. Estudo realizado com material fundido na relação Am/NaOH 1/1,5 e variáveis de lixiviação fixadas em 25°C, e S/L 1/100.

É possível que a cinética na lixiviação do Ga, possa ter sido influenciada pela aderência do material fundido ao cadinho. Ou seja, leva-se um tempo maior para a lixiviação do metal, devido a remoção do material aderido. Isso ocorre devido a menor área de contato entre o agente lixiviante e o material fundido. É provável que o tempo de lixiviação pudesse ser reduzido caso o material fundido estivesse disperso no meio.

Nos ensaios de lixiviação, alguns testes foram realizados tentando verter o material fundido a 700°C em água. Nestes ensaios, o resfriamento do material fundido dentro do cadinho aconteceu de forma rápida, o que diminuiu a fluidez do material, dificultando seu escoamento. O ideal seria que a temperatura de 700°C fosse mantida para verter o material fundido, e maiores relações de LED/NaOH fossem utilizadas para obtenção de um material menos viscoso, facilitando o escoamento. Contudo, algumas ressalvas devem ser feitas.

A configuração do ensaio de pré-tratamento não permite que a temperatura de 700°C seja mantida no momento em que o material será vertido. Além disso, o aumento no volume de NaOH no pré-tratamento, resultaria maiores reações com o cadinho, e por consequência maior contaminação por Al

no material fundido. Dessa forma, o processo necessitaria ajustes para garantir o escoamento do material fundido e mitigar a sua contaminação.

Tendo em vista as limitações mencionadas, e pensando em um processo capaz de minimizar essas barreiras, seria interessante que as reações dos LEDs e NaOH ocorresse em forno rotativo. A fusão alcalina em forno rotativo seria um processo adequado, uma vez que o material seria alimentado continuamente, com um tempo de residência em região de temperatura controlada, e removido para posterior lixiviação. No forno rotativo, o fundente e os LEDs seriam misturados a partir da rotação do forno, e carregado até a sua saída. É importante ressaltar que para este processo, um estudo detalhado com foco na relação LED/NaOH deveria ser realizado para garantir o escoamento do material fundido ao longo do forno.

Com o processamento em forno rotativo, é possível que o material fundido leve menos tempo para ser lixiviado do que o material processado em cadinho de porcelana. Isso porque uma vez não aderido ao forno, o material apresentaria maior área de contato, facilitando a lixiviação. Tal mudança teria influência direta no processo de lixiviação, refletindo menores tempo para a extração do Ga. É válido mencionar que maiores tempos de lixiviação além de melhorar a extração do Ga pode também acarretar a lixiviação de contaminantes.

A última variável investigada no processo de lixiviação foi a relação S/L, devido à complexidade do ensaio para menores relações. O conjunto cadinho + amostra fundida foi utilizado nos ensaios devido a junção das partes no processo de fusão. Apesar de utilizado o conjunto nos ensaios de lixiviação, a massa considerada na relação S/L foi a do material fundido e não a do conjunto, o que dificultou avaliar menores relações S/L. Para avaliar a relação S/L de 1/10 na lixiviação, foi necessário no pré-tratamento da amostra dobrar a massa de LEDs assim como a de NaOH, mantendo a relação LED/NaOH 1/1,5.

A partir dos resultados apresentados na Figura 29, é possível verificar que a variação nas relações S/L avaliadas, não apresentaram influência na extração do Ga. Os ensaios com variação S/L tiveram em média extração de 85% de Ga. Nota-se que a variação na extração do Ga encontra-se dentro dos erros dos ensaios, o que não justificaria o uso de relações maiores que 1/10 para a lixiviação do metal. Contudo, é preciso salientar a dificuldade de operação do ensaio F1,5L25C4h10, devido a sua relação S/L. As partes do cadinho no

material sólido dificultam a agitação no processo de lixiviação na relação S/L de 1/10 e também relações menores, necessitando otimização do processo.

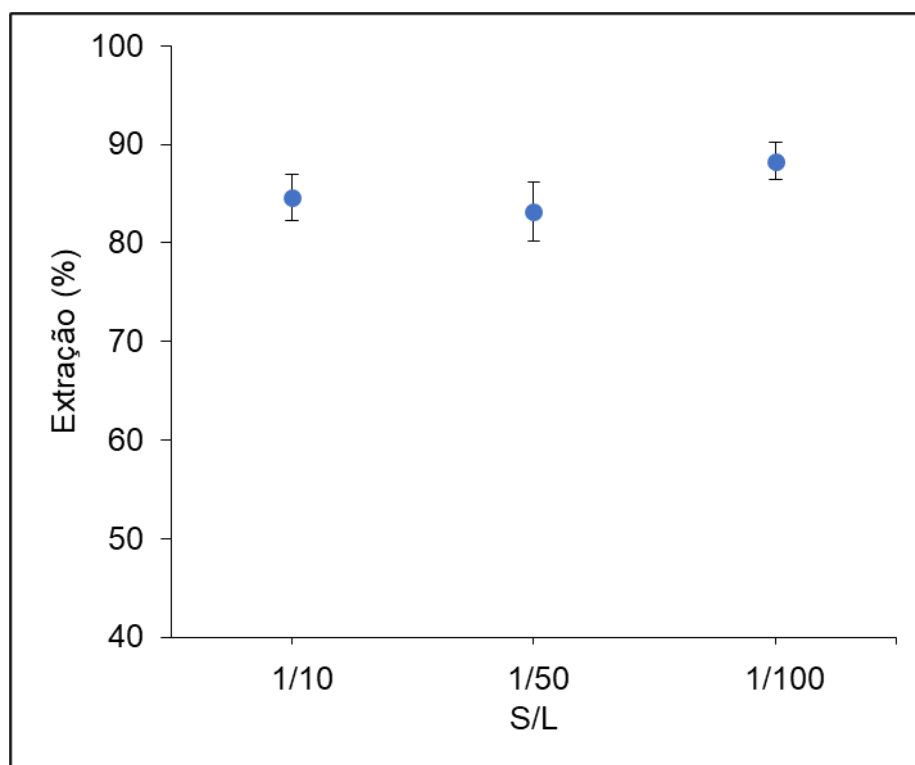


Figura 29. Avaliação da relação S/L na lixiviação do Ga a partir de material pré-tratado. Estudo realizado com material fundido na relação Am/NaOH 1/1,5 e variáveis de lixiviação fixadas em 25°C, e 4h.

5.3.1 Otimização da lixiviação

Para otimizar a lixiviação, foi necessário substituir o cadinho de porcelana pelo cadinho de aço inox; e reduzir a temperatura de 700°C para 500°C. A fusão de NaOH se manteve na temperatura de 500°C, e a redução da temperatura diminuiu a oxidação do cadinho e componentes metálicos nos LEDs. A mudança do cadinho, possibilitou avaliar a relação S/L de 1/5 na lixiviação. Isso porque uma vez que o NaOH não reagiu com o cadinho, não houve necessidade de cominuição do conjunto. Dessa forma, o material sólido presente na lixiviação tratava-se apenas do material fundido.

A 500°C, o material fundido apresentava-se fluido com possibilidade de ser vertido. Contudo, quando retirado da mufla, sua viscosidade era rapidamente aumentada devido ao resfriamento, impossibilitando sua remoção para posterior

lixiviação. Dessa forma, foi necessário avaliar a lixiviação na relação S/L de 1/5 dentro do próprio cadinho.

A Tabela 11 apresenta o Ga extraído na lixiviação de material pré-tratado a 500°C. Na Tabela 11 é possível visualizar a extração do metal pela lixiviação nas relações S/L de 1/5 e 1/10. A lixiviação na relação S/L de 1/10 foi realizada com material pré-tratado a 500°C, a título de comparação com o material a 700°C no cadinho de porcelana.

Tabela 11. Avaliação da relação S/L na lixiviação do Ga através de material pré-tratado a 500°C e 700°C.

Pré-tratamento (T)	500°C		700°C
Lixiviação (S/L)	1/5	1/10	1/10
Extração Ga (%)	87,5±2,7	86,6±2,1	84,6±2,4

A partir da Tabela 11 observa-se que a redução da temperatura no pré-tratamento dos LEDs não influenciou a extração do Ga na lixiviação. Provavelmente porque a 500°C, o NaOH já se encontrava fundido e capaz de reagir com as partículas de $Y_3Al_3Ga_2O_{12}$, transformando-as em fases solúveis em água.

A Tabela 11 mostra também que a redução S/L de 1/10 para 1/5 na lixiviação do material pré-tratado a 500°C, não apresentou influência na extração do Ga. É possível que a fase de Ga formada na fusão alcalina seja facilmente solubilizada em água, assim como $NaAlO_2$, comumente formado na fusão alcalina de aluminatos, como mostra o trabalho de Liao *et al.* (2017). Isso explicaria a extração de 87,5±2,7%, mesmo em relação S/L mais baixa.

Com base nestes resultados é possível afirmar então que a condição ótima para extração do Ga a partir dos LEDs, é o pré-tratamento da amostra com NaOH na relação 1/1,5 a 500°C, e a lixiviação com água nas condições S/L de 1/5, 25°C e 4h.

Na condição ótima, foi observado a extração de outros elementos. A Tabela 12 apresenta além da concentração do Ga, a concentração dos contaminantes Al, Fe, Pb, Si e Sn. Os diagramas de Pourbaix observados nos trabalhos de Kaussen, Friedrich (2016), Richardson e Abdullahi (2018), Flerus e Friedrich (2020), Lyon (2010), Rao *et al.* (2019), e Jun, Yun, e Lee (2004),

mostram a possível lixiviação desses metais em regiões alcalinas (pH>13), o que justificaria a presença dos contaminantes no licor da lixiviação. As condições do meio no processo otimizado são pH 13 e Eh -0,3V.

Tabela 12. Composição química do licor de lixiviação nas condições ótimas de processo.

	Al	Fe	Ga	Pb	Si	Sn
(mg/L)	261	1,2	204,2	2,57	250	628

Nas condições do meio, a extração do Al já era esperada tendo em vista as condições básicas de lixiviação e a sua extração conjunta com o Ga em processos já reportados na literatura, como o processo Bayer. Os metais apresentaram concentrações próximas no licor, 261mg/L e 204,2mg/L, respectivamente. Além disso, a lixiviação se mostrou seletiva para a extração do Al e Ga quando comparado aos demais metais. Cerca de 87% do Al e 87,5% do Ga foram extraídos na lixiviação, como mostra a Tabela 13.

É sabido pela caracterização, que Al e Ga estão presentes nos LEDs na forma de partículas de $Y_3Al_3Ga_2O_{12}$, com teores em massa próximos, 0,75% e 0,58%. Além disso, sabe-se que a fusão alcalina destas partículas é necessária para a formação de fases lixiviáveis. Com base nessas informações e considerando a extração destes metais é possível inferir que nem todas as partículas de $Y_3Al_3Ga_2O_{12}$ tenham reagido com NaOH na fusão, e que a formação das fases solúveis de Al e Ga ocorram em proporções próximas.

Tabela 13. Extração dos elementos a partir da lixiviação nas condições ótimas de processo.

	Al	Fe	Ga	Pb	Si	Sn
(%)	87,0	0,0	87,5	0,2	18,4	35,1

O Fe é o contaminante de menor concentração no licor, 1,2mg/L. Apesar do metal apresentar a maior concentração nos dispositivos LEDs, o metal praticamente não é extraído nas condições do ensaio, cerca de 0,005%. De acordo com Richardson e Abdullahi (2018), acima de pH 14 o diagrama de Pourbaix, plotado a 25°C, apresentam uma região de lixiviação do Fe, na forma

de HFeO_2^- , formado pela dissolução anódica do metal. Contudo, os autores mencionam que as taxas de corrosão do Fe são baixas em concentrações de NaOH de até 75% em massa, e até 80°C; sendo aceitável um grau de contaminação pelo metal. A baixa cinética para a formação do ânion justifica o amplo uso do aço no transporte, armazenamento e manuseio de soluções de NaOH, mesmo em concentrações superiores a 1M e temperatura acima de 25°C. Pela proximidade na região lixiviável, tais informações poderiam justificar a baixa extração do Fe.

A baixa concentração de Pb igual 2,57mg/L é justificada pela passivação do metal no meio alcalino. A passivação ocorre quando um filme salino é formado na superfície do material sólido, impedindo a corrosão do metal. Neste caso, a dissolução do filme salino, passa a ser o fator responsável por controlar a corrosão do metal, e não mais o seu potencial. De acordo com Lyon (2010), o Pb em soluções alcalinas fortes (NaOH 1M) e potenciais menos positivos, formam $\text{Pb}(\text{OH})_2$ com limite de solubilidade igual a $4 \times 10^{-15} \text{g/L}$, a 25°C. Este composto é posteriormente transformado em PbO , composto insolúvel, através de um mecanismo de nucleação e crescimento, controlado por difusão.

Buscando compreender a extração do silício, avaliou-se o trabalho de Oliveira (2022). O pré-tratamento com NaOH neste estudo ocorreu de forma similar ao trabalho de Oliveira (2022), que também realizou a fusão alcalina de LEDs. No estudo, o autor realizou uma etapa de lavagem do sólido fundido antes da lixiviação com HNO_3 , similar a lixiviação com água neste trabalho. O autor propõe a formação de Na_2SiO_3 a partir da fusão do encapsulante PDMS com NaOH. É possível que no trabalho de Oliveira (2022), além da extração do Si com HNO_3 , também tenha ocorrido a extração do Si a partir do Na_2SiO_3 na etapa de lavagem. O autor menciona em seu trabalho a possibilidade de Na_2SiO_3 reagir com água e ácido. Isso justificaria a lixiviação de 18,4% do Si lixiviado neste estudo.

Diferente da lixiviação com HNO_3 no trabalho de Oliveira (2022), neste trabalho não foi observado a formação de sílica em gel. Provavelmente pelas condições do meio. Com base no trabalho de Brinker e Scherer (1990) e RAO *et al.* (2019), a condição de lixiviação alcalina (pH 13) não seria favorável para a formação da sílica em gel, tendo como fases predominantes $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ acima de pH 7, e $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ acima de pH 12.

Dentre os contaminantes, o Sn é o que apresenta maior concentração no licor. De acordo com Guo *et al.* (2015), na fusão do Sn com NaOH ocorre a formação de Na_2SnO_3 . Os autores avaliaram a fusão alcalina do Sn presente em placa de circuito impresso (PCI). Guo *et al.* (2015), mencionam a relação NaOH/PCI como um fator importante para a conversão do Sn em Na_2SnO_3 . Os autores constataram 100% de conversão do metal em uma relação PCI/NaOH superior a 1/4. Ou seja, em relações menores que 1/4, outras partes das PCIs competem pelo NaOH, impedindo a formação da fase solúvel Na_2SnO_3 . Com base nisso, e sabendo que a relação LED/NaOH no processo de pré-tratamento é 1/1,5, é possível inferir que nos LEDs outros componentes também possam competir pelo fundente, impedindo que parte do Sn seja convertido.

Segundo o diagrama de Pourbaix do Sn, e tendo em vista a condição de do meio (pH13), a lixiviação do Sn mesmo não convertido a Na_2SnO_3 , deveria ocorrer. Contudo, a cinética do processo é menor em concentrações superiores a 0,5M de NaOH, devido ao aumento da viscosidade do meio e a diminuição de solubilidade e difusibilidade do O_2 (JUN; YUN; LEE, 2004). Tais fatores poderiam justificar a extração de 35% do Sn.

5.3.1.1 Caracterização do resíduo da lixiviação

Na Figura 30, é possível visualizar o resíduo da lixiviação composto por cátodos, ânodos e material particulado. Aparentemente os cátodos e ânodos não sofreram reação no processo de fusão alcalina e lixiviação.

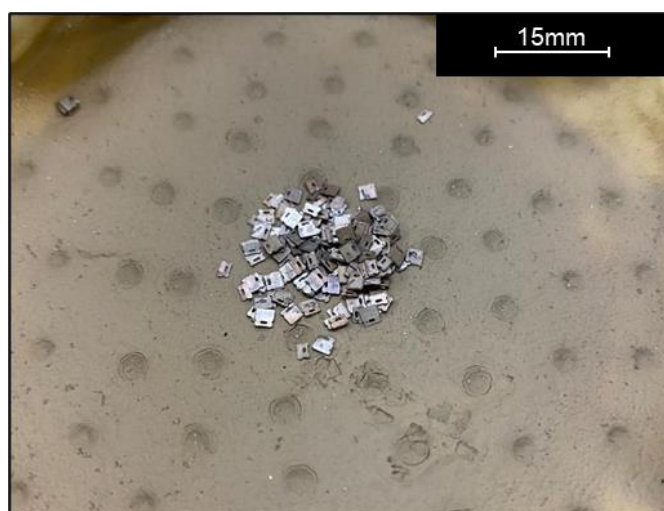


Figura 30. Resíduo da lixiviação nas condições S/L 1/5, 25°C e 4h

Conhecendo a composição química dos metais no licor da lixiviação é possível afirmar que o resíduo sólido ainda possui potencial de recuperação para outros metais, como Au, Ag, Y, Sn, Fe, Cu. Além disso, pela Figura 30 é possível notar a existência de duas parcelas de materiais diferentes em granulometria. Uma das parcelas é constituída de cátodos e ânodos e a outra de material fino.

Existem duas alternativas para a separação do resíduo, e conseqüentemente a concentração física dos metais. A primeira seria a separação por peneiramento, uma vez que há uma diferença granulométrica no resíduo; e a segunda seria a separação magnética, uma vez que os cátodos e ânodos são constituídos de ferro metálico. Nesse trabalho optou-se por uma simples separação magnética, realizada com o auxílio de barra magnética.

A partir do DRX do material fino constatou-se que o material era amorfo. Picos referentes a $Y_3Al_3Ga_2O_{12}$ não foram observados no DRX, o que não significa a ausência do fósforo no material particulado. Por meio do DRX é difícil confirmar que todo $Y_3Al_3Ga_2O_{12}$ tenha reagido com NaOH, isso porque esta fase no material particulado seria inferior a 5%, limite de detecção do equipamento. Além disso, o espectro de material amorfo poderia estar encobrindo os picos do fósforo.

A Tabela 14 lista o teor dos elementos nas duas frações do resíduo sólido da lixiviação. Os cátodos e ânodos são basicamente constituídos de Cu, Fe, Pb e Sn. Nesta fração, o Fe é o metal de maior teor, cerca de 89%. Tal resultado já era esperado tendo em vista os achados na caracterização deste modelo. Já o material particulado apresenta maiores teores de Pb, Sn, Ti, Y, e principalmente Na. Além disso, é preciso destacar que o Sn e Pb foram observados em ambas as frações, podendo indicar o desprendimento parcial das soldas aderidas aos cátodos e ânodos pelas etapas de fusão alcalina e lixiviação.

Tabela 14. Composição química do resíduo proveniente da lixiviação nas condições ótimas de processo.

%	Particulado	Cátodos e ânodos
Al	0,89	-
Bi	-	0,04
Ca	2,75	0,03
Ce	0,06	-
Cu	0,39	3,24
Fe	1,62	89,01
Ga	0,28	0,00
Mg	0,97	0,03
Na	69,97	-
Ni	0,07	0,14
P	0,02	0,13
Pb	1,93	5,48
Si	0,38	0,18
Sn	4,29	1,57
Sr	0,60	0,03
Ti	13,43	0,17
Y	2,34	0,06

Na Tabela 14, a fração de particulado apresenta ainda uma concentração do Y quando comparado ao seu teor no LED do modelo BQ caracterizado. A separação do resíduo da lixiviação em duas frações, apresenta-se como uma otimização no processo de recuperação dos metais a partir dos LEDs, como por exemplo o Y. No trabalho de Oliveira (2022) é proposto a recuperação do Y através de fusão alcalina de LEDs BF, seguido de lixiviação com HNO_3 . Neste estudo, o Fe apresenta-se como principal contaminante na etapa de lixiviação e subsequente etapa de purificação.

O fósforo presente no trabalho de Oliveira (2022), trata-se do $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) em BF, similar ao $\text{Y}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ (YAGG) em BQ. É provável que o pré-tratamento otimizado do LED BQ nesse trabalho, também possa ser aplicado para o modelo BF utilizado pelo autor. Assim, é possível que com o pré-tratamento de BF a 500°C e lavagem do material fundido, o autor consiga

separar o resíduo sólido e processar apenas o material particulado, rico em Y. Com a etapa de separação, a contaminação do licor por Fe seria evitado ou minimizado, otimizando o processo de recuperação do Y.

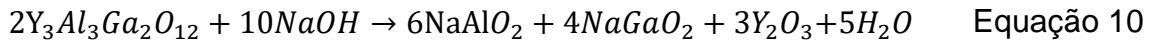
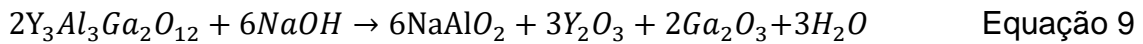
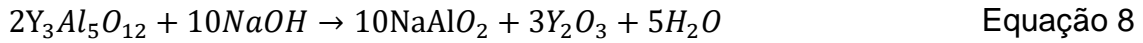
Em conclusão, a rota proposta para a extração do Ga promove a obtenção de um licor rico em Al, Ga e Sn, e dois subprodutos sólidos, um rico em Fe, e outro concentrado em Y.

Como observado nos ensaios preliminares de pré-tratamento térmico e nos ensaios de lixiviação, a fusão alcalina do LED foi a etapa de maior influência para a recuperação do Ga. Dessa forma, uma investigação mais detalhada foi realizada para a compreensão do mecanismo do pré-tratamento do LED.

5.4 MECANISMO DA FUSÃO ALCALINA

Sabe-se que os fósforos nos LEDS apresentam fortes ligações, não permitindo a sua lixiviação com soluções básicas ou ácidas, como mostrado nos ensaios preliminares. Sendo assim, o processo de fusão alcalina é empregado para que óxidos suscetíveis à lixiviação possam ser formados e lixiviados. Liu *et al.* (2015b) investigou a fusão alcalina do fósforo de aluminato de bário e magnésio utilizando NaOH. Os autores constataram que a reação do fósforo com NaOH a partir de 300°C apresenta formação de NaAlO₂, impossibilitando visualizar a formação de outras fases através de análise de DRX. Os autores mencionam que para contornar o problema, os materiais fundidos devem ser lavados para a remoção do NaAlO₂.

Sabendo que os fósforos YAG (Y₃Al₅O₁₂) no LEDs BF, e YAGG (Y₃Al₃Ga₂O₁₂) nos BQ, são também aluminatos, é esperado que no processo de fusão alcalina ocorra também a formação de NaAlO₂. Alguns trabalhos mencionam a fusão alcalina de materiais luminescentes na forma de aluminatos, como Liao *et al.* (2017), Zhang *et al.* (2015), e Liu *et al.* (2019b). Contudo, apenas o trabalho de Oliveira, (2022) foi encontrado, propondo o mecanismo da fusão alcalina de YAG, através da Equação 8. Com base nos trabalhos citados, a Equação 9 e Equação 10 foram propostas para compreender o mecanismo do pré-tratamento dos LEDs, mais especificamente a fusão alcalina de YAGG.



As Equação 9 e Equação 10 poderiam explicar a degradação do fósforo YAGG. Na Equação 9, a fusão alcalina do fósforo apresenta a formação do sal $NaAlO_2$, além dos óxidos Y_2O_3 , Ga_2O_3 e H_2O . Com base no diagrama de *Pourbaix* do Ga a 25°C, apresentado na Figura 31, e considerando a Equação 9 em que ocorre a formação do óxido de gálio, é possível dizer que o Ga seria passível de lixiviação uma vez formado seu óxido na etapa de fusão. Isso, considerando que a lixiviação do óxido formado ocorra em condições de pH e Eh maiores que 9 e -0,9V, ou pH menor que 2 e Eh maior que -0,6V.

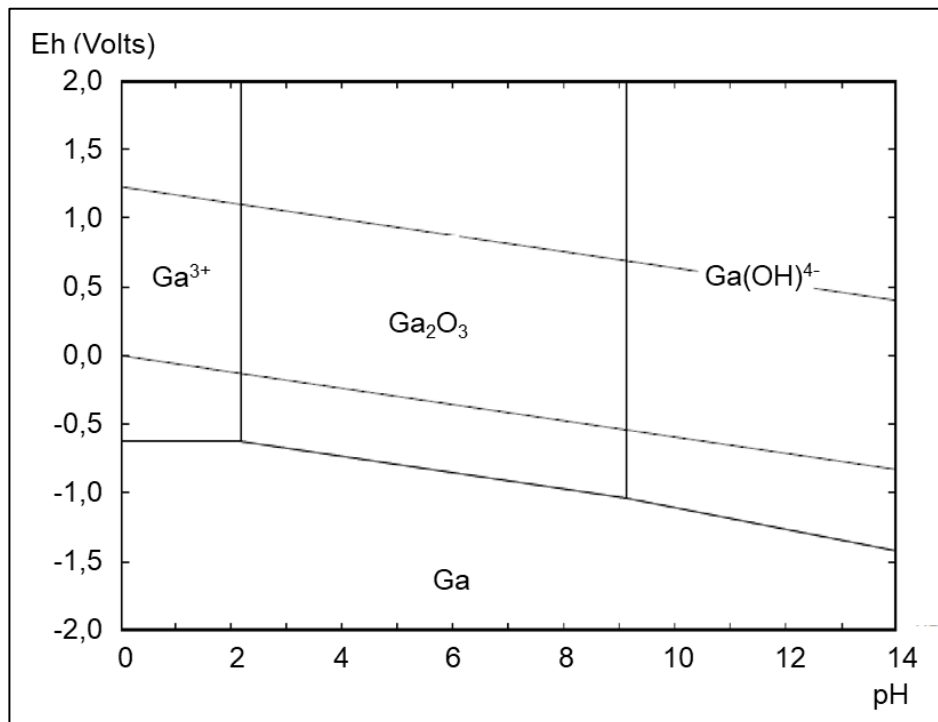


Figura 31. Diagrama de Pourbaix para o sistema Ga-H₂O a 25°C construído em software HSC.

Os meios de lixiviação dos ensaios apresentados no tópico 5.3, possuem pH e Eh próximos a 13 e -0,3V. Ou seja, é possível que a lixiviação do Ga a partir de Ga_2O_3 tenha ocorrido caso o mecanismo no pré-tratamento seja o descrito pela Equação 9.

Na Equação 10 os produtos formados são os sais NaAlO_2 e NaGaO_2 , e os óxidos Y_2O_3 e H_2O . Sabe-se que os sais formados são higroscópicos e solúveis em água (SUZUKI *et al.*, 2018). Portanto, após a formação dos sais pela fusão, espera-se a sua solubilização em água e a liberação dos íons de Ga e Al no meio.

Buscando compreender e evidenciar qual das duas reações melhor descreveria o mecanismo da fusão alcalina, realizou-se a análise de DRX do concentrado de partículas de fósforo fundido. Para isso foi necessário antes a concentração deste fósforo.

A utilização do solvente THF para concentração do fósforo separou os cátodos, ânodos e o polímero poliamida 11, do PDMS e das partículas de fósforos, conforme mostra a Figura 32 (a) e (b).



Figura 32. Produtos da concentração de partículas de fósforo com o uso de THF. (a) THF, PDMS, e partículas de fósforos; (b) cátodos, ânodos e poliamida 11; e (c) lâmina de DRX com partículas de fósforos e PDMS.

A concentração dos fósforos do dispositivo BQ permitiu visualizar através do *software* PDXL2 a fase $\text{Y}_3\text{Ga}_2\text{Al}_3\text{O}_2$ [No:00-089-6659, CSD:280106(ICSD)], referente ao fósforo YAGG, como visto na Figura 33. O DRX do fósforo apresentados na Figura 33, corroboram as imagens de microscopia e EDS das partículas de fósforo de BQ propostas na caracterização. Pelo difratograma não se pôde observar picos referentes ao PDMS.

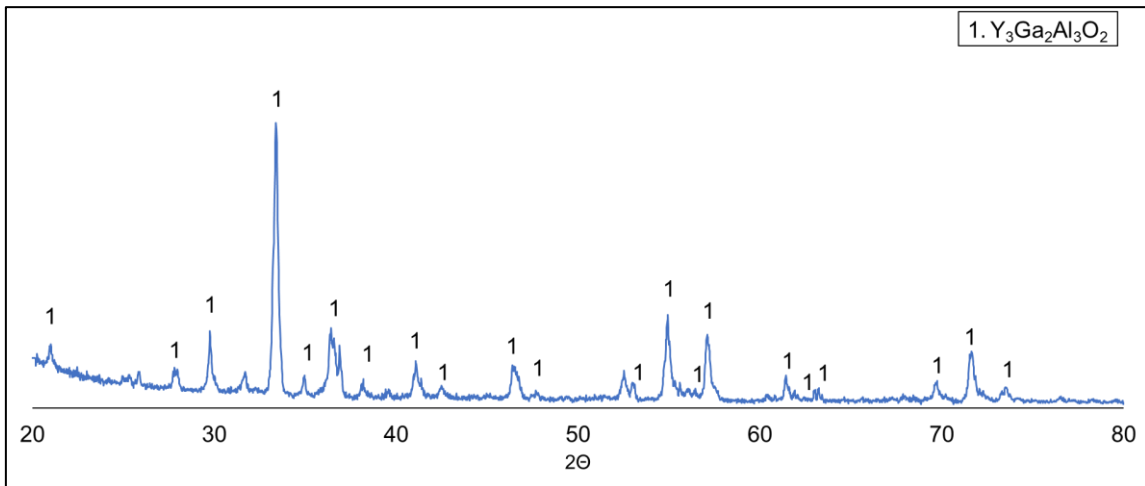


Figura 33. DRX do concentrado de partículas de fósforo YAGG, ilustrando a presença da fase $Y_3Ga_2Al_3O_2$.

O DRX do concentrado de YAGG fundido mostrou o aparecimento de novas fases, conforme apresentado na Figura 34. As fases $Y_3Ga_2Al_3O_{12}$ [No:00-089-6659, CSD:280106(ICSD)], Na_2CO_3 [No:00-072-0628, CSD:016024(ICSD)], $NaAlO_2$ [No:00-083-0316, CSD:079404(ICSD)] e $NaGaO_2$ [No:00-076-2151, CSD: 036652(ICSD)] foram observadas, com picos comuns ou próximos entre si. É importante ressaltar que o difratograma com picos ruidosos dificultou a interpretação e identificação das fases. A qualidade do difratograma se deve ao fato do material fundido ser higroscópico, dificultado a montagem da lâmina. Buscando contornar esse problema, na montagem utilizou-se graxa de silicone para aderência do material sobre a lâmina.

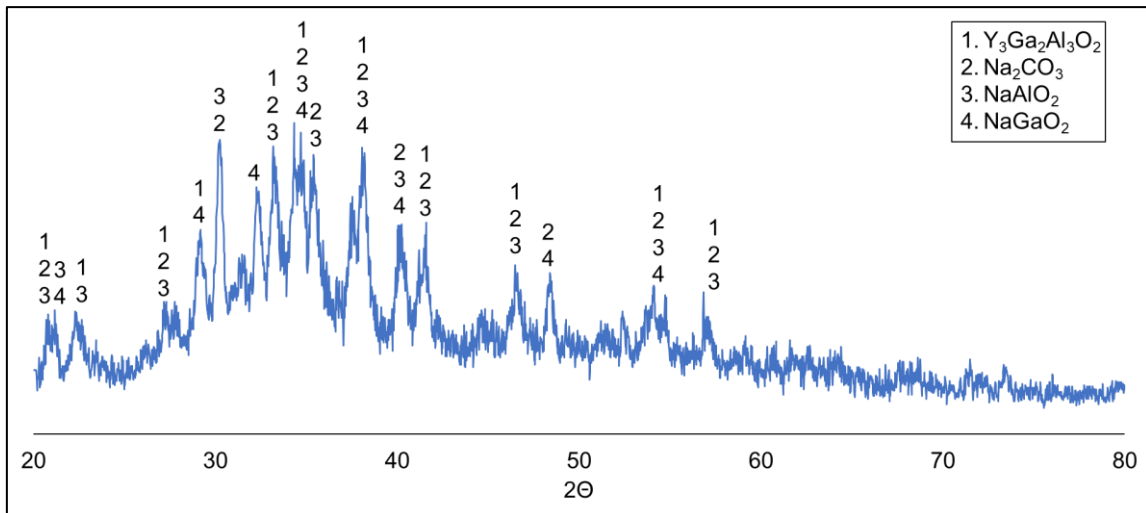
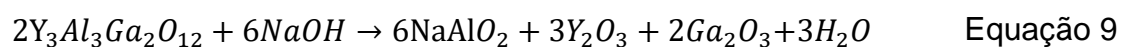


Figura 34. DRX do concentrado de partículas de fósforo fundido com NaOH, a 500°C, ilustrando a formação das fases Na₂CO₃, NaAlO₂, e NaGaO₂.

É observado na Figura 34, o maior número de picos referente a Na₂CO₃. Acredita-se que essa fase seja produto da reação do silicone PDMS com NaOH. Além disso, é possível visualizar a formação de NaAlO₂. A formação dessa fase é recorrentemente reportada em outros trabalhos como o de Zhang *et al.* (2015) e Liu *et al.* (2015a).

Nota-se ainda no difratograma da Figura 34 a formação do galato de sódio (NaGaO₂). O estudo de Viltange (1972), investigou a formação de NaGaO₂ através da reação de NaOH com Ga₂O₃. Os autores constataram que entre 60°C e 90°C ocorre a formação de hidroxigalato de sódio, decompondo-se a galato de sódio na faixa de 130 a 200°C. A partir de 240°C, o autor afirma a ocorrência apenas do galato de sódio. Sendo assim, com base no estudo de Viltange (1972), a formação de NaGaO₂ na fusão de YAGG com NaOH ocorrerá mesmo que o Ga seja liberado da estrutura cristalina em sua fase oxidada, como descrito na Equação 11. Na fusão do fósforo YAGG espera-se a ocorrência desse fenômeno uma vez que a temperatura de trabalho avaliada de 500°C é superior a 240°C. Portanto o mecanismo da fusão alcalina de YAGG seria melhor descrito pela Equação 9 e Equação 11.



Na literatura, estudos têm também buscado explicar o mecanismo da fusão alcalina de outros fósforos. Zhang *et al.* (2015) apresentam uma hipótese em que a estrutura cristalina de $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ é desintegrada no processo de fusão alcalina. O estudo mostra a contribuição dos cátions no processo. A hipótese levantada pelos autores é que na fusão os íons Na^+ substituam os íons Eu^{2+} e Ba^{2+} presentes no plano espelho, e os íons Mg^{2+} presentes no bloco espinélio. Essas substituições resultam em maiores vacâncias de oxigênio e o surgimento de íons de sódios intersticiais. Como consequência, a célula cristalina é quebrada a partir dos planos espelhos, transformada em BaAl_2O_4 , e posteriormente decomposta a NaAlO_2 . Os íons Ba^{2+} e Eu^{2+} combinados aos íons livres CO_2^- e OH^- formam BaCO_3 , Eu_2O_3 e H_2O .

Por outro lado, Liu *et al.* (2015a) afirmam que os cátions sozinhos não são capazes de alterar a estrutura do fósforo $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$, no processo de fusão alcalina utilizando KOH , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaCl , Na_2CO_3 , e Na_2O_2 . Os autores apresentam a teoria do oxianion livre, propondo que a remoção dos íons Eu^{2+} e Mg^{2+} do fósforo aconteçam devido a preferência em se ligarem aos oxianions (OH^- , CO_3^{2-} , O_2^{2-}). No mecanismo a estrutura de aluminato de bário remanescente do fósforo é ainda decomposta em aluminato e BaCO_3 . O aluminato se liga aos cátions Na^+ e K^+ para manter o equilíbrio de carga do sistema.

Liu *et al.* (2019b) apresenta uma teoria mais completa em relação à degradação dos fósforos $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ e $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$. Os autores sugerem que acima de 300°C o fluxo alcalino se torna um líquido iônico em que os cátions e ânions são livres para se movimentarem. Neste estágio duas forças iônicas garantem a desintegração da estrutura cristalina; são elas a substituição dos elementos terras raras (TR) por cátions de metais alcalinos (Na^+ e K^+), e os oxianions livres que se ligam às terras raras. Para manter o equilíbrio de carga, mais cátions intersticiais (Na^+ e K^+) são adicionadas na estrutura, o que ocasiona a distorção da rede, isso faz com que a estrutura se torne instável e se rompa em blocos menores. Quando a reação é encerrada têm-se os produtos óxidos de terras raras, MgO e aluminato.

Portanto, com base nos trabalhos mencionados e nos dados encontrados ao longo da fusão de YAGG com NaOH a 500°C , a seguinte hipótese é proposta na etapa de fusão do dispositivo BQ. Na temperatura acima de 318°C , o NaOH

se funde tornando-se um líquido iônico em que os cátions e ânions são livres. Os polímeros poliamida e PDMS são degradados, liberando o oxianion (CO_3^{2-}) o qual reage com Na^+ e forma Na_2CO_3 . A substituição do Y, Al e Ga na estrutura do fósforo por Na^+ ocorre ocasionando a distorção da rede e por consequência a fragmentação da estrutura. Os cátions Y^{3+} , Al^{3+} e Ga^{2+} se ligam ao oxianion (O_2^{2-}) formando as fases Y_2O_3 , NaAlO_2 e NaGaO_2 .

5.4.1 Estudo de solubilização de fases formadas na fusão alcalina

Após a avaliação das fases formadas na etapa de fusão de YAGG, a amostra fundida passou por processo de lixiviação com água e o resíduo sólido analisado em DRX confirmou a solubilização de Na_2CO_3 , NaAlO_2 e NaGaO_2 . Isso porque essas fases não foram mais visualizadas no novo DRX, como mostra a Figura 35. No difratograma a única fase identificada foi $\text{Y}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$, o que mostra a reação não completa do fósforo com NaOH .

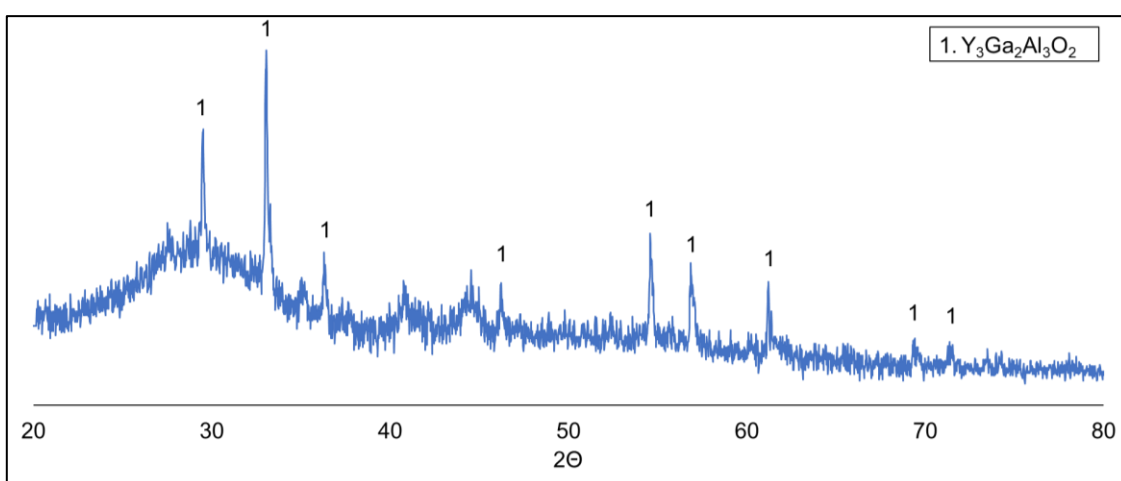


Figura 35. DRX do resíduo lixiviado do concentrado de partículas de fósforo fundidos com NaOH , a 500°C .

É preciso enfatizar que não foram observadas fases solúveis de Y no difratograma do material fundido e também não foi detectado Y no licor da lixiviação. Shukla e Dhawan (2021) e Liu *et al.* (2019a) apresenta a formação da fase solúvel em água NaYO_2 , produto da fusão do fósforo $(\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})_2\text{O}_3$ com NaOH a 800°C . Acredita-se que na fusão do YAGG com NaOH , neste trabalho,

não tenha ocorrido a formação de NaYO_2 . Isso porque a temperatura de operação de 500°C utilizada no processo de fusão, foi inferior a temperatura apresentada por Shukla e Dhawan (2021) e Liu *et al.* (2019a) para a formação de NaYO_2 .

Na fusão do fósforo era esperado a formação do óxido de Y e por consequência sua presença no difratograma do resíduo da lixiviação. Isso porque essa fase não seria lixiviada nas condições em que o material foi submetido (pH e Eh próximos a 13 e $-0,3\text{V}$), como mostra o diagrama de Pourbaix do Y a 25° , Figura 36. Acredita-se que a fase de óxido de Y esteja diluída no volume do resíduo de material polimérico, e apresente teor inferior a 5%, quantidade mínima para detecção através da análise de DRX. Seguindo essa premissa, mesmo após a etapa de lixiviação do Ga com água a fase de óxido de ítrio não seria detectada no DRX do resíduo.

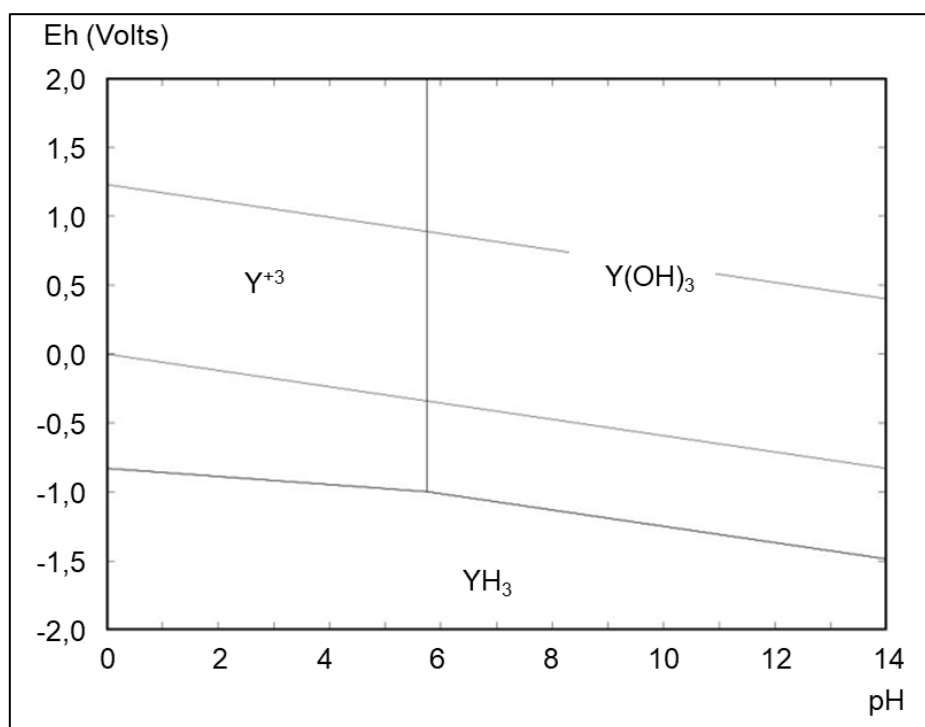


Figura 36. Diagrama de Pourbaix para o sistema Y-H₂O a 25°C construído em software HSC.

Na Figura 37 é possível acompanhar a evolução na formação das fases da etapa de fusão do concentrado YAGG, e a solubilização das fases na etapa de lixiviação. A não reação completa entre o fósforo YAGG e NaOH conforme

apresentado na Figura 37 (c) pode ser explicada devido à maior concentração do fósforo no material utilizado para o estudo (concentrado de YAGG), quando comparado aos LEDs inteiros. Além disso, quando se compara os difratogramas dos materiais nas etapas de fusão (b) e lixiviação (c), ao concentrado de YAGG (a) em mesma escala, pode-se verificar que parte do fósforo foi convertido em fases solúveis e posteriormente lixiviado.

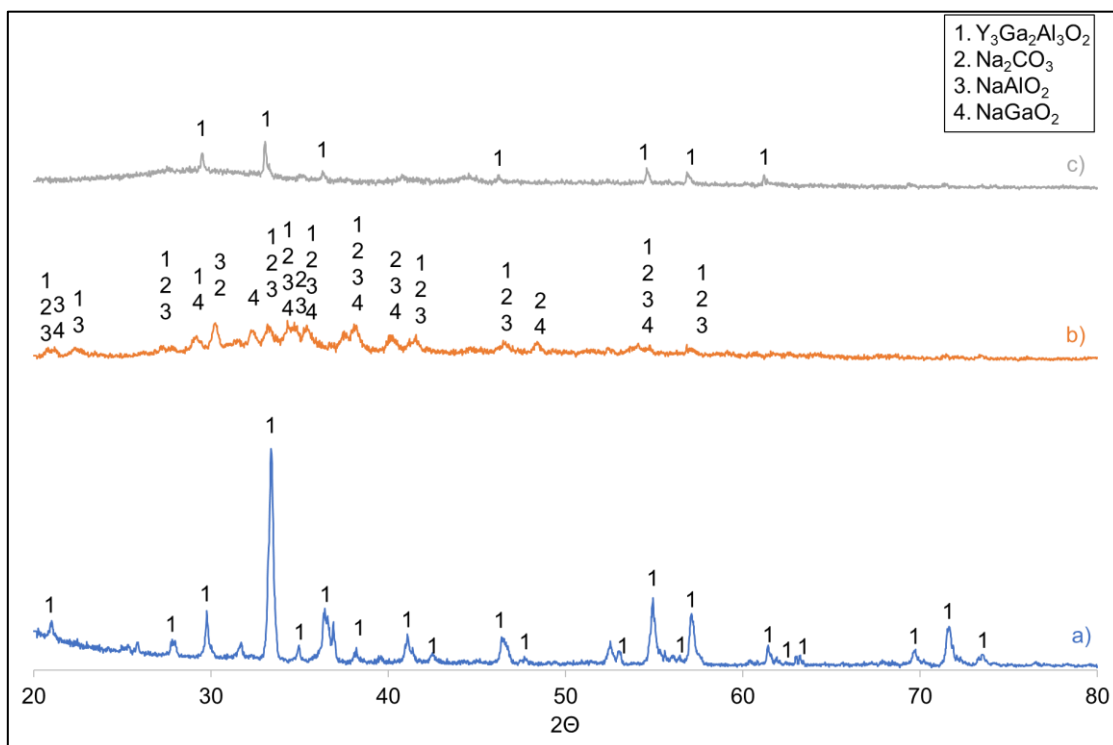


Figura 37. Copilado de difratogramas no processo de fusão e lixiviação do Ga. (a) concentrado do fósforo YAGG, (b) concentrado YAGG após fusão, (c) resíduo da lixiviação do concentrado fundido.

Através do estudo de extração do Ga a partir dos LEDs, que inclui os ensaios preliminares de pré-tratamento, ensaios de lixiviação, e investigação na formação de fases pela fusão alcalina; pôde-se concluir que a fusão dos LEDs com NaOH se destaca dentre os pré-tratamentos investigados, pois possibilita a formação de fases solúveis em água, podendo atingir até 87,5% de extração do metal sob condições ótimas de lixiviação.

A caracterização do licor proveniente da lixiviação do material fundido, apresentado na Tabela 12, mostrou além da extração do Ga a presença de contaminantes, sendo necessário definir uma etapa de purificação para

obtenção do Ga. A etapa de purificação do Ga foi definida a partir dos processos de troca iônica e precipitação seletiva.

5.5 PURIFICAÇÃO DO GA ATRAVÉS DO PROCESSO DE TROCA IÔNICA

5.5.1 Adsorção em coluna de leito fixo

Nos ensaios de adsorção realizados em coluna foi observado um aumento de 50% no volume do leito de resina. O aumento foi observado no decorrer da ambientação do leito com água deionizada (pH 13), e durante os 30 primeiros minutos do ensaio de adsorção. Após esse período o leito se manteve fixo até o fim dos ensaios. É importante ressaltar que não houve desempacotamento do leito por conta do inchaço das resinas.

De acordo com Yang *et al.* (2018), os adsorventes de grupo amidoxima sofrem inchaço facilmente em meios alcalinos devido a desprotonação do seu grupo funcional. A desprotonação torna os adsorventes hidrofílicos e fáceis de inchar por conta das forças eletrostáticas entre os ânions. Uma vez que o adsorvente é hidrofílico, ocorre a sua hidratação e conseqüentemente aumento de volume, explicando assim os 50% de inchaço da resina MTS9701.

Nos ensaios de adsorção, utilizando o licor composto por Al (261mg/L), Fe (1,2mg/L), Ga (204,2mg/L), Pb (2,57mg/L), Si (250mg/L), e Sn (628mg/L), foram avaliadas as vazões 5VL/h e 10VL/h. Observou-se nessas vazões a seletividade na recuperação do Ga, frente aos contaminantes Al, Si e Sn. Contudo, as resinas apresentaram também afinidade pelos complexos aniônicos de Fe e Pb.

A Figura 38 apresenta a curva de ruptura do Al, Fe, Ga, Pb, Si e Sn, plotadas a partir dos valores de C_e/C_0 em função do volume de leito (VL), nas vazões 5VL/h e 10VL/h. Sabendo que (C_e) é a concentração do metal no licor de saída a cada 1h (alíquota), e C_0 é a concentração do metal no licor de entrada, pode se dizer que o metal não será adsorvido quando C_e/C_0 for igual a 1. De modo contrário, todo o metal será adsorvido pela resina quando C_e/C_0 for igual a 0. Valores menores que 1 geralmente representam a adsorção do metal.

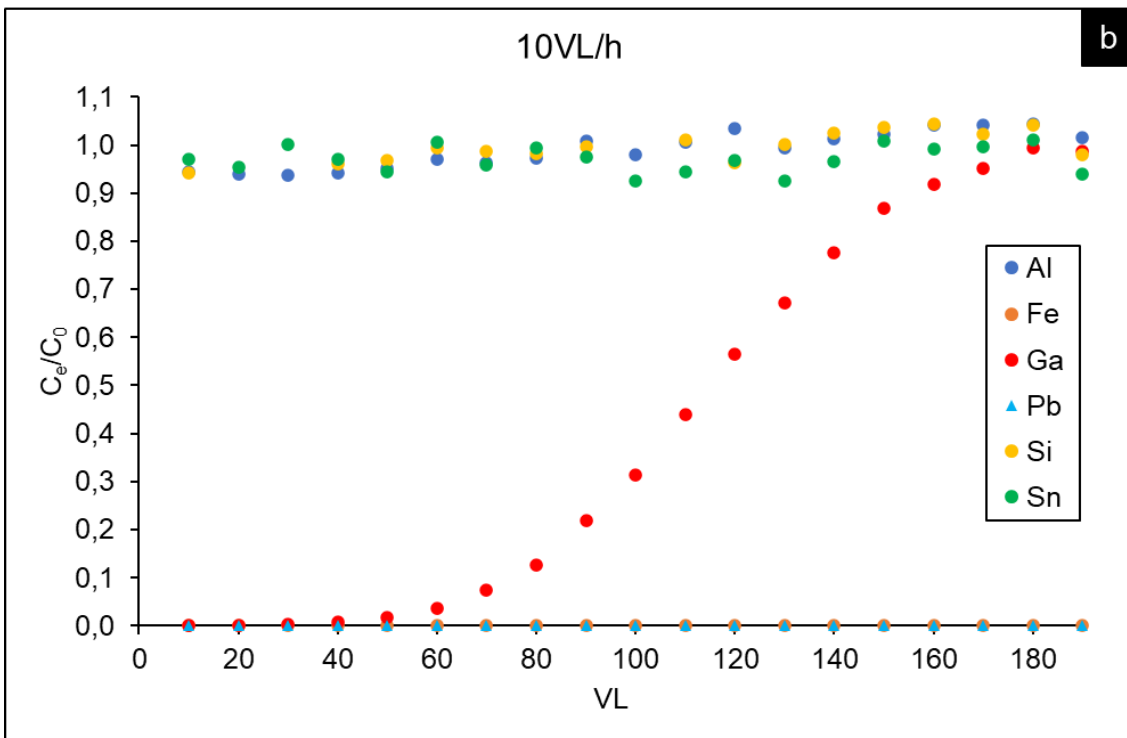
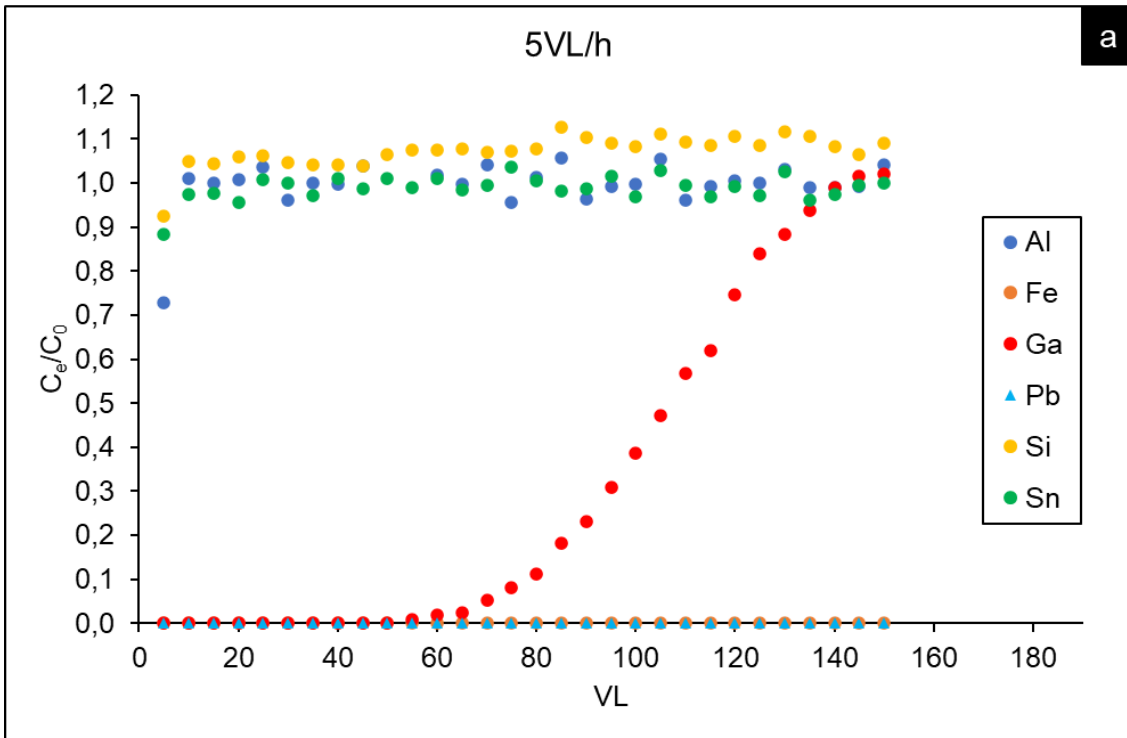


Figura 38. Curvas de ruptura para a adsorção de Al, Fe, Ga, Si, Sn e Pb na resina MTS9701 nas vazões a) 5VL/h e b)10VL/h.

Conforme visto na Figura 38 (a), na vazão 5VL/h a relação C_e/C_0 para Al, Sn e Si foram menores que 1 na primeira hora de ensaio. Nesse caso, o valor de

C_e/C_0 é justificado pela diluição do licor no volume de água deionizada no leito da coluna, e não à adsorção dos metais pela resina.

Na vazão 10VL/h, Figura 38(b), foi observado C_e/C_0 igual a 1 para Al, Si e Sn na primeira hora de ensaio, demonstrando que os metais não foram adsorvidos pela resina. Por se tratar de uma maior vazão, o meio líquido na coluna já havia sido substituído pelo licor após 1h de ensaio, resultando assim C_e/C_0 igual a 1.

Os metais Ga, Pb e Fe foram adsorvidos pela resina nas vazões investigadas. De acordo com Gomes *et al.* (2017) e Tavakoli *et al.* (2013), o ponto de ruptura é convencionalmente fixado quando a concentração do efluente (C_e) corresponde a 10% da concentração de entrada (C_0). De forma semelhante, assumindo para este trabalho o ponto de ruptura na concentração do efluente igual a $10\%C_0$, é possível afirmar que na vazão 5VL/h e 10VL/h, o ponto de ruptura para Ga foi atingido em 78VL e 76 VL, respectivamente.

Além da adsorção do Ga, foi observado a adsorção de Fe e Pb pela resina. Na Figura 38, para ambas as vazões, é possível observar que os pontos de rupturas para os contaminantes não foram alcançados. Ou seja, até o fim do ensaio 100% do Fe e Pb haviam sido adsorvidos pela resina.

Ao atingir o equilíbrio para a adsorção do Ga, não se pode afirmar que todos os sítios ativos da resina tenham realizado a troca de íons, estando ligados aos metais. A continuidade na adsorção de Fe e Pb, mesmo após a saturação em Ga, demonstram ainda a existência de sítios ativos livres para a adsorção de outros metais.

A concentração inicial de Ga, Fe e Pb nos licores tratados eram respectivamente 204,2ppm, 1,2ppm e 2,57ppm. De acordo com Patel (2019), maiores concentrações iniciais no processo faz com que os pontos de rupturas e saturação sejam atingidos mais rápido. O que poderia ser constatado pelos resultados apresentados na Figura 38. Ou seja, o Ga atinge o ponto de ruptura e saturação antes do Fe e Pb devido a sua maior concentração inicial.

Pode-se dizer que o processo de purificação do Ga com a resina MTS9701, apresenta-se eficaz para a separação do metal quando avaliado os elementos adsorvidos e suas concentrações. Os contaminantes em maior concentração, Al, Si e Sn, não foram adsorvidos, o que é vantagem para o processo. O Fe e Pb adsorvidos apresentam baixa concentração comparado ao

Ga. Ou seja, dentre os contaminantes na solução tratada, a adsorção do Fe e Pb seria um dos cenários que menos afetaria na pureza dos produtos nas etapas seguintes do processo.

Considerando a seletividade da resina, recomenda-se o processamento da solução até o ponto de ruptura. Nesse ponto praticamente todo o Ga seria adsorvido e a concentração do Fe e Pb seria mínima. Após o ponto de ruptura, ou ainda após o ponto de saturação do Ga, o processo se torna indesejável devido a concentração dos contaminantes Fe e Pb.

Para avaliar a influência da vazão na adsorção do Ga, realizou-se o cálculo de capacidade de ruptura (CR) com base no trabalho de Tavakoli *et al.* (2013). De acordo com Patel e Chudasama (2011), a capacidade de ruptura em processo de coluna, é a capacidade dinâmica de um material (resina de troca iônica) em adsorver um íon metálico em relação a sua massa.

O CR foi calculado a partir da Equação 12:

$$CR = \frac{C_0 * V_{(10\%)}}{M_R} \quad \text{Equação 12}$$

Em que, $V_{(10\%)}$ é o volume de licor tratado quando a concentração do efluente é $10\%C_0$, e M_R é a massa de resina no leito em gramas. O valor C_0 utilizado nos cálculos de CR foi de 204,2mg/L e M_R 2,27g, o equivalente a 5mL de resina seca.

Os CR_s nas vazões 5VL/h e 10VL/h foram respectivamente 35mg de Ga/g de resina, e 34,2mg de Ga/g de resina. Tavakoli *et al.* (2013) cita em seu trabalho que maiores capacidades de rupturas são alcançadas quando as vazões são menores, uma vez que existe um maior tempo de contato entre a solução e as resinas. Na adsorção do Ga com a MTS9701, apesar de constatado o que foi afirmado por Tavakoli *et al.* (2013), é possível visualizar a pouca influência das vazões para a adsorção do metal. Apenas 2% do Ga foi adsorvido a mais na vazão 5VL/h.

Para melhor visualização dos resultados, as curvas de rupturas para Ga nas vazões 5VL/h e 10VL/h foram plotadas juntas, em função do volume de solução tratada, como mostra a Figura 39.

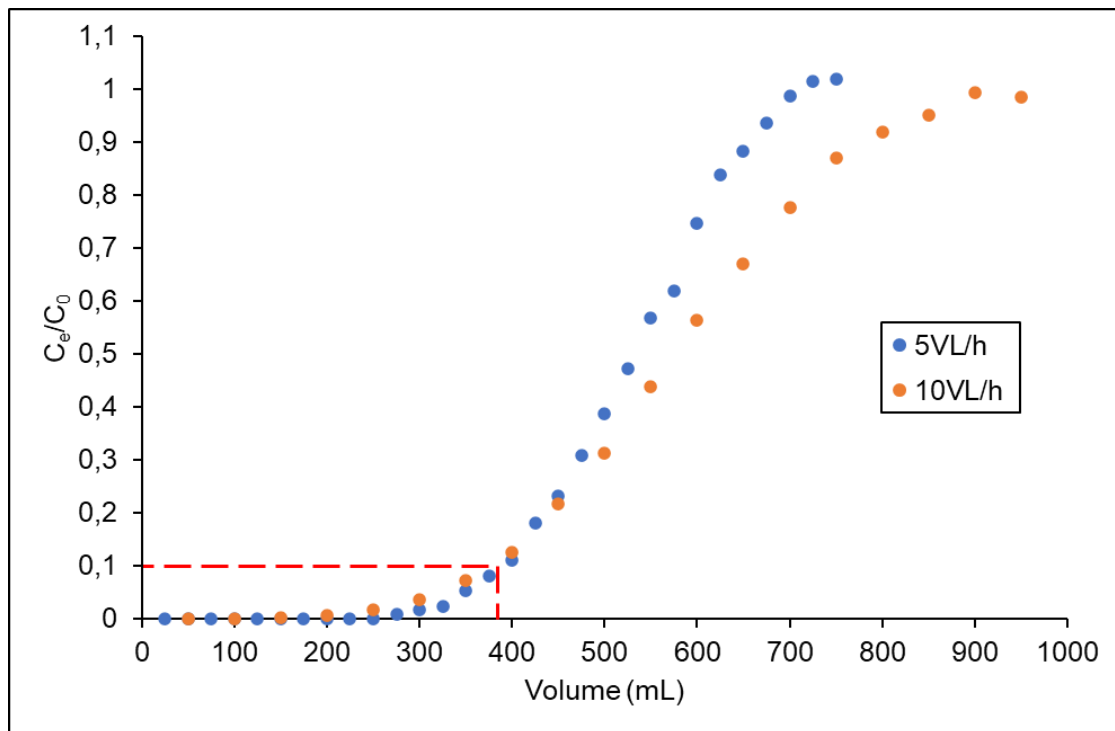


Figura 39. Curvas de ruptura para a adsorção do Ga em relação ao volume de solução processada.

Na Figura 39 nota-se que até o processamento de 200mL de solução, 100% do Ga havia sido adsorvido pela resina em ambas as vazões. A partir de 200mL, observa-se na vazão 10VL/h, a saída do metal no efluente, ou seja, $C_e/C_0 > 0$. Para a vazão 5VL/h, a saída do metal ocorreu somente a partir de 275mL de solução tratada, mostrando que nesta vazão, até este ponto, mais íons de Ga haviam sido adsorvidos.

Em relação ao ponto de ruptura, o volume de solução processada é praticamente o mesmo, 390mL para a vazão 5VL/h e 380mL para 10VL/h. A saturação da resina em Ga para essas vazões ocorre com o processamento de 725mL e 900mL, respectivamente. Apesar de processado um maior volume de solução na vazão 10VL/h, não se pode afirmar que o processo tenha sido eficiente acima do ponto de ruptura. Isso porque nessas condições, existe um menor tempo de contato entre a solução e a resina, ocasionando maior concentração do metal no efluente. Isso torna o processo desfavorável.

De acordo com Patel (2019), geralmente os pontos de rupturas acontecem mais rápidos para maiores vazões. Isso foi constatado não apenas

para os pontos de rupturas, mostrado na Figura 40, mas também para a saturação da resina em Ga.

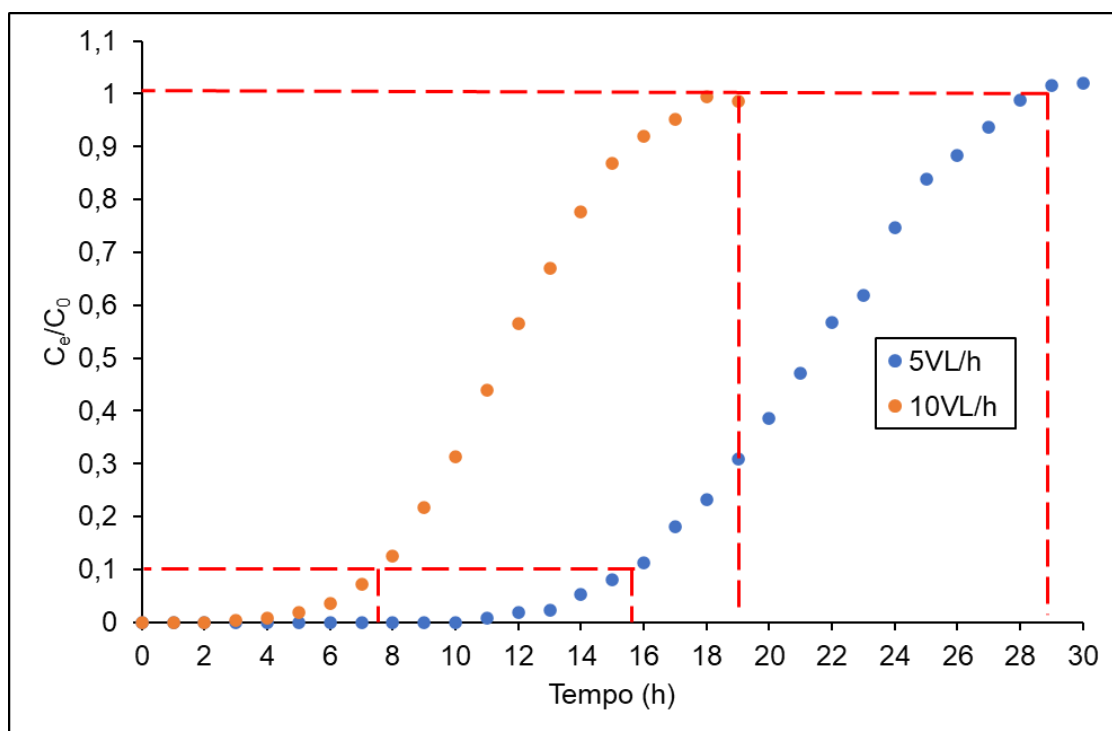


Figura 40. Curvas de ruptura para a adsorção do Ga em relação ao tempo.

Observa-se na Figura 40 que o ponto de ruptura nas vazões 5VL/h e 10VL/h ocorre próximos a 8h e 16h, respectivamente. Isso significa que para processar praticamente o mesmo volume de solução (380mL/390mL), com capacidade de adsorção similar, leva-se a metade do tempo para a vazão 10VL/h. Dessa forma, a vazão 10VL/h se torna uma forte candidata para o processo de purificação do Ga.

López-Cervantes *et al.* (2018) mencionam que os fundamentos de transferência de massa podem explicar as variações da capacidade de adsorção e inclinação das curvas de rupturas, mostradas na Figura 40. Segundo o autor, em maiores vazões a transferência de massa entre a solução e a resina é aumentada, ou seja, maior quantidade de íons são adsorvidos na altura do leito unitário, resultando em uma saturação mais rápida. Assim, quando observado na Figura 40 percebe-se que a curva de ruptura para 10VL/h encontra-se mais vertical que a 5VL/h, devido a sua adsorção em um menor intervalo de tempo.

De acordo com Patel (2019), a relação no comportamento das curvas de rupturas com a adsorção dos íons em leito fixo, são expressadas a partir da zona de transferência de massa, ou zona de adsorção primária (ZAP). No estágio inicial do processo, a solução carregada em íons é alimentada pelo topo da coluna, e os íons são rapidamente adsorvidos pelas camadas superiores do leito. Devido a maior quantidade de adsorventes em relação aos íons disponíveis, a adsorção total ocorre, impedindo a passagem dos íons para as camadas mais abaixo do leito. Neste estágio a ZAP é formada, e o C_e nessa região equivale a 0. Com a continuidade do processo, essa primeira região é gradualmente saturada, e a ZAP se desloca em sentido descendente, para a região não adsorvida do leito. Após algum tempo, a coluna é completamente saturada apresentando C_e/C_0 igual a 1, e a adsorção dos íons deixa de acontecer. A Figura 41 apresenta os possíveis esquemas de adsorção do Ga pela MTS9701 em leito fixo, nas vazões 5VL/h e 10VL/h.

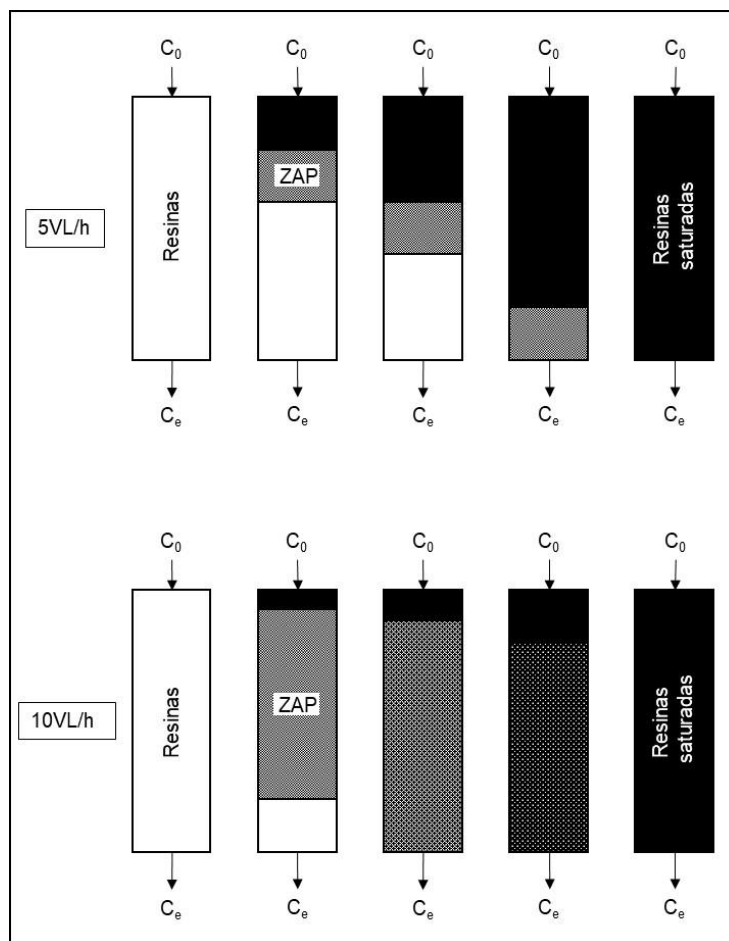


Figura 41. Esquema de adsorção em leito fixo para as vazões 5VL/h e 10VL/h. (Adaptado de PATEL, 2019)

Acredita-se que na vazão 5VL/h nas primeiras horas ocorra a formação da ZAP. Devido ao maior tempo de contato, a maior adsorção dos íons acontece nessa região, deslocando a ZAP lentamente do topo para a base do leito. Isso acontece até a saturação completa da resina, como mostra a Figura 41. Vale lembrar que a 5VL/h leva-se mais tempo para a saída dos íons no efluente.

Já para 10VL/h, o tempo de contato é menor, permitindo a maior passagem de íons até as resinas mais abaixo. Ou seja, a ZAP formada acaba sendo mais espessa ou menos definida, levando a saturação do leito como um todo, de forma mais uniforme. Patel (2019) menciona que o deslocamento da ZAP tende a aumentar cada vez mais a saída dos íons no efluente. Dessa forma, acredita-se que esses eventos, para ambas as vazões, possam definir o comportamento das curvas de ruptura.

Apesar de proposto o esquema de adsorção dos íons de Ga pela MTS9701 em leito fixo, realizou-se ainda um estudo para compreender o mecanismo de adsorção dos íons metálicos pela resina.

5.5.1.1 Mecanismo de adsorção

De acordo com ZHAO *et al.* (2015), a adsorção dos íons metálicos pela resina amidoxima pode ocorrer de três formas diferentes. Na Figura 42 pode-se observar os possíveis esquemas para a adsorção do metal. No cenário (I), o íon metálico realiza a troca com o hidrogênio e se liga ao oxigênio do grupo oxima ($C=N\text{OH}$). Já no cenário (II), o íon metálico realiza a troca com o hidrogênio e se liga ao nitrogênio do grupo amina ($R-\text{NH}_2$) e ao oxigênio do grupo oxima ($C=N\text{OH}$), formando um anel quelato composto por cinco elementos. No cenário (III), o íon metálico realiza a troca com o hidrogênio e se liga ao nitrogênio e oxigênio do grupo oxima ($C=N\text{OH}$), formando um quelato de três elementos.

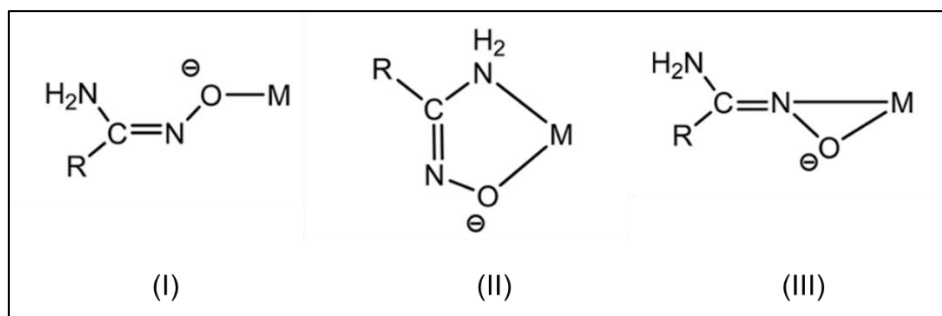


Figura 42. Possíveis ligações do íon metálico ao grupo amidoxima (Adaptado de ZHAO et al., 2015).

Nos estudos de ZHENG *et al.* (2021), KOU; BIAN; WANG (2022), e ZHAO *et al.* (2015), foi avaliado a adsorção do Ga pelas resinas de grupo amidoxima em meio alcalino, e a identificação do mecanismo de adsorção do íon metálico. ZHAO *et al.* (2015), mencionam que as bandas de estiramento referentes a C=N, CH₃, CH₂, nos espectros de FTIR, mantiveram-se inalteradas após o processo de adsorção. Os autores afirmam que uma nova banda atribuída a Ga–O surgiu no espectro simultaneamente ao deslocamento das bandas N–O e O–H, apontando o cenário I como o melhor mecanismo para descrever a adsorção do Ga.

(KOU; BIAN; WANG, 2022) e (ZHENG *et al.*, 2021) apresentaram mais evidências para identificar o mecanismo de adsorção nas resinas. Além de observações similares quanto ao espectro de FTIR, levantadas por (ZHAO *et al.*, 2015), os autores ainda realizaram a análise de espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS). Em ambos estudos foram detectados no espectro de XPS, picos referentes ao Ga. Uma avaliação mais detalhada no espectro XPS feita por (ZHENG *et al.*, 2021), mostrou que após a adsorção, a intensidade relativa do pico - terminal OH (C = NOH) é reduzida. Segundo os autores, esse evento aponta que a capacidade de adsorção da resina está vinculada principalmente ao número de grupos funcionais contendo oxigênio. Além disso, os autores descartaram os cenários II e III como mecanismo de adsorção, uma vez que a energia de ligação do nitrogênio em C=NOH e C-NH₂ permaneceram inalteradas. Ou seja, no processo de adsorção, não houve interação do Ga com o nitrogênio.

A Figura 43 mostra o espectro de FTIR- ATR da resina MTS9701 antes e após o carregamento. É possível observar que após o carregamento da resina

os picos referentes a CH(1435 cm^{-1}), CH₃(1382 cm^{-1}), e CH₂(2912 cm^{-1}) não foram alterados, tanto em deslocamento no espectro quanto em intensidade. Além disso, não foi observado o aparecimento de novos picos que pudesse correlacionar a ligação dos íons de Ga, Fe e Pb com a resina, provavelmente devido à baixa massa dos íons metálicos em relação a massa da resina.

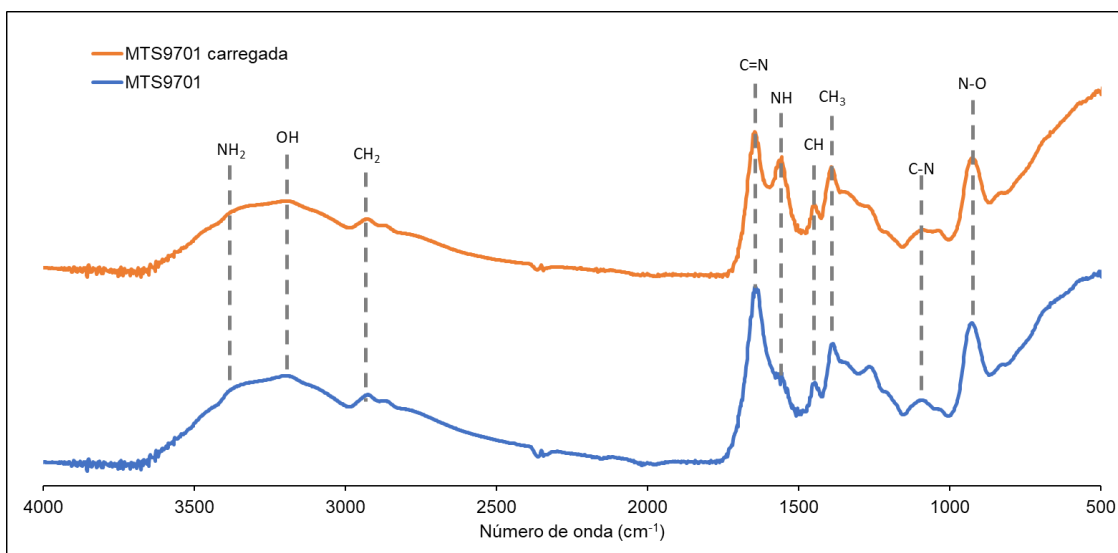


Figura 43. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada da resina MTS9701 antes e após o carregamento com os íons de Ga, Fe e Pb.

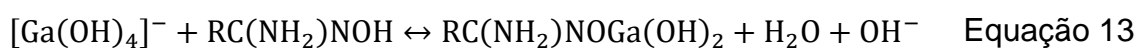
Os picos referentes a N-O(935 cm^{-1}), C-N(1101 cm^{-1}), C=N(1643 cm^{-1}), e OH(3180 cm^{-1}) tiveram as suas intensidades reduzidas, o que pode indicar a interação dos íons de Ga, Fe e Pb com o grupo funcional amidoxima da resina. Os picos com maior redução em intensidade foram N-O e C=N, indicando que o grupo oxima (C=NOH) foi o que realizou maiores interações com os íons metálicos na adsorção. Pela maior interação dos íons com N-O e C=N, pode-se inferir que o mecanismo III melhor descreva os resultados de adsorção. Tendo em vista que a maior troca de íons nos ensaios ocorreu devido a adsorção dos íons de Ga, é provável que o cenário III melhor descreva o mecanismo de adsorção do metal.

No estudo de KOU; BIAN; WANG, (2022), é mencionado uma leve mudança no pico referente a C=N. Contudo, quando analisado seu espectro, visualiza-se a redução do pico C=N tão quanto o pico N-O. Essa observação é muito similar aos resultados encontrados com a adsorção do Ga pela MTS9701.

Uma outra similaridade observada entre o espectro da MTS9701 e os espectros das resinas nos estudos de (ZHAO *et al.*, 2015) e (ZHENG *et al.*, 2021), é o pico NH (1550cm^{-1}) mais evidente após a adsorção dos íons. Acredita-se que pela proximidade dos picos NH e C=N, a redução na intensidade dos picos C=N deixe o pico NH mais evidente no espectro.

É importante ressaltar que os picos referentes a OH, NH₂, e C-N sofreram pequena redução na intensidade quando comparado os espectros antes e após a adsorção. Assim, é possível que os íons de Ga, Fe e Pb possam ter interagidos também com o grupo amidoxima através de outros mecanismos.

A partir dessas observações e considerando que o Ga no licor alcalino encontra-se como $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ (WOOD; SAMSON, 2006), pode-se concluir que o mecanismo de adsorção aconteça a partir da ligação do íon metálico com o oxigênio e nitrogênio do grupo oxima (C=NOH). Acredita-se que a troca dos íons entre o complexo aniônico $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ e o grupo amidoxima $\text{RC}(\text{NH}_2)=\text{NOH}$, ocorra com a liberação de dois íons OH⁻ do complexo aniônico, e um H⁺ do grupo oxima. Uma molécula de água é formada a partir dos íons liberados no meio. A Equação 13 descreve o mecanismo de adsorção do íon de Ga.



Com base no estudo de adsorção dos íons de Ga em coluna de leito fixo pela MTS9701, pôde-se concluir que a resina é capaz de concentrar e separa o Ga no licor da lixiviação, e que a vazão 10VL/h é a mais coerente tendo em vista a capacidade de adsorção da resina, volume de licor processado, e tempo.

O estudo de eluição da resina em leito fixo foi realizado buscando definir o processo para obtenção da solução concentrada em Ga.

5.5.2 Eluição em coluna de leito fixo

Os ácidos H₂SO₄, HCl e HNO₃ foram considerados como possíveis eluentes no processo de eluição da resina carregada. O fornecedor da resina MTS9701 recomendou o uso de H₂SO₄ 1M na eluição das resinas carregadas. Contudo, sabe-se que os íons de Pb foram também adsorvidos pela resina, e

que em meio sulfúrico o metal é passível de precipitar como PbSO_4 (TAKEHARA, 2000). De forma semelhante, em meio clorídrico e temperaturas mais baixas, 25°C , a precipitação de PbCl_2 também pode ser favorecida (RAO *et al.*, 2021).

A precipitação no leito da coluna pode apresentar alguns efeitos indesejáveis. De acordo com Klein (1986), em leito fixo, se a nucleação do precipitado ocorre dentro do adsorvente ou em sua superfície, é provável que os precipitados permaneçam no local que foram formados. Por outro lado, se eles são formados em solução, o precipitado tem mobilidade no leito e pode crescer junto ao fluxo, tornando-se estacionários em determinado momento. Em relação aos precipitados estacionários, é possível que a transferência de massa no processo seja afetada mesmo com a formação de finas camadas de precipitado sobre o adsorvente. Se os precipitados são maciços eles podem ainda impedir o fluxo da solução, criando caminhos preferenciais no leito, e assim interferir no processo de adsorção. Dessa forma, devido a possível formação de precipitados descartou-se os ácidos H_2SO_4 e HCl , e selecionou-se o HNO_3 para estudo como eluente.

Para os ensaios de eluição a resina foi previamente carregada na vazão de 10VL/h, até o ponto de ruptura. Foram avaliadas as concentrações de 5M e 10M de HNO_3 na vazão 10VL/h.

A Figura 44 mostra as curvas de eluição para os íons metálicos de Ga, Fe e Pb. As curvas representam a relação entre as concentrações dos íons metálicos na saída da coluna e o volume da solução de HNO_3 , expresso em VL. Quando comparado as curvas de eluição para as concentrações de 0,5M e 1M, algumas diferenças foram observadas. As curvas formadas para Ga, Fe e Pb com 0,5M de HNO_3 , Figura 44(a), apresentaram a formação de picos mais alargados, e na concentração 1M picos mais acentuados, Figura 44(b). Sabendo que a vazão do eluente foi a mesma para ambos os ensaios, pode se dizer a partir das curvas de eluição que a taxa de dessorção do Ga, Fe e Pb é aumentada quando a solução apresenta maior concentração. Ou seja, um menor tempo de processo e menor volume de eluente são requeridos para a dessorção dos íons. Acredita-se que a maior disponibilidade de NO_3^- na solução 1M tenha promovido o aumentado na troca iônica, atingindo concentrações máximas maiores que em 0,5M.

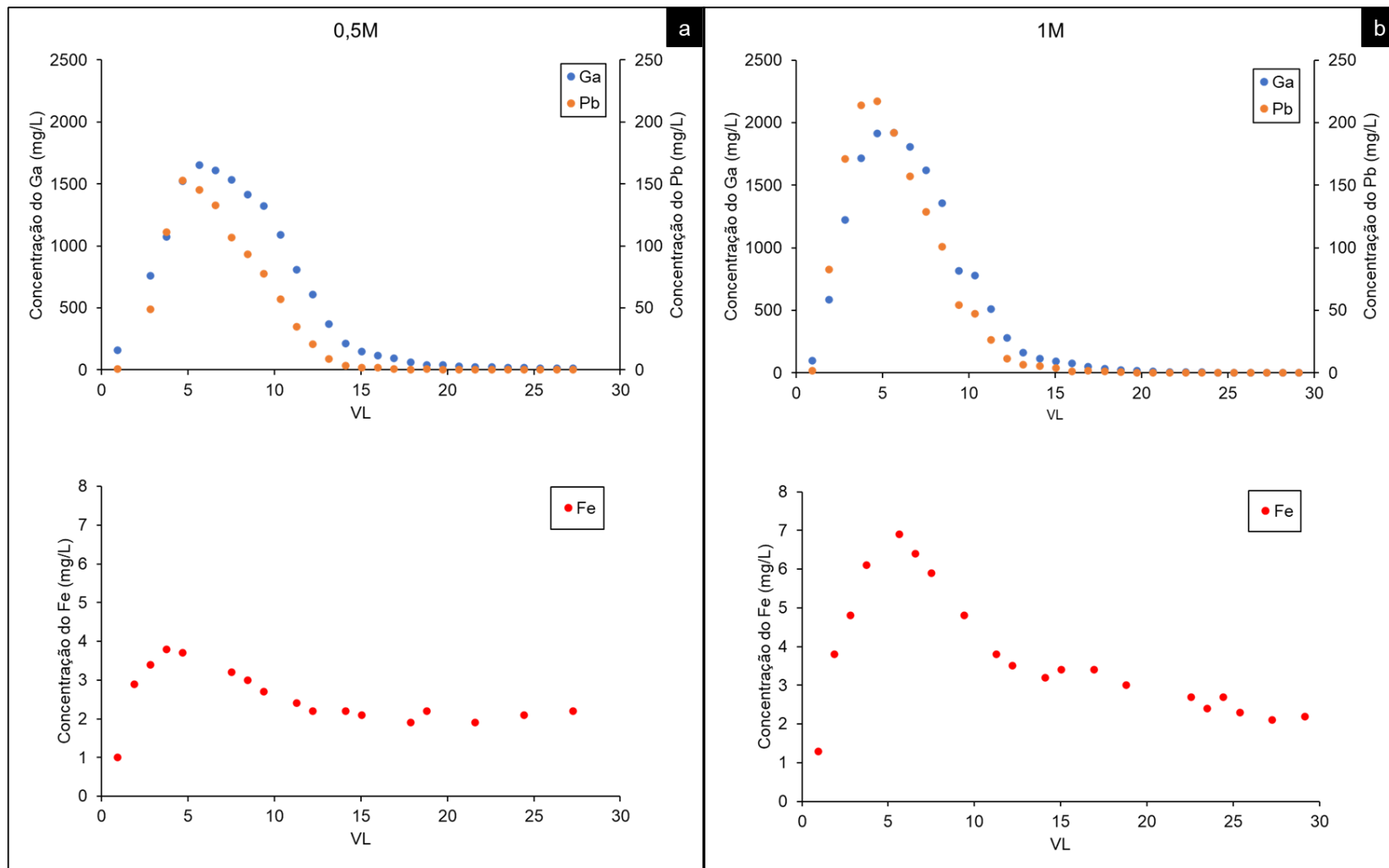


Figura 44. Eluição dos íons metálicos adsorvidos pela MTS9701 a 25°C, na vazão 10VL/h, (a) 0,5M HNO₃, e (b)1M HNO₃.

A máxima concentração para Ga (1653mg/L), Fe (3,8mg/L), e Pb (153mg/L) na eluição com 0,5M de HNO₃, é atingida próximo a 5,5VL, 3,5VL e 4,5VL respectivamente. Na eluição com 1M as concentrações máximas para Ga (1913mg/L) e Pb (217mg/L) ocorrem juntas, próximo a 4,5VL, e para Fe (6,9mg/L) a 5,5VL.

Analisando as curvas de eluição formadas para os íons metálicos, pode-se dizer que a mudança na concentração não apresentou seletividade na eluição dos íons, isso porque os picos formados encontram-se sobrepostos. A seletividade no processo de eluição seria observado se os picos de concentração dos íons metálicos fossem formados separadamente no decorrer da eluição, sem sobreposição (ABRÃO, 2014). Ou seja, as concentrações de saídas dos íons fossem observadas em intervalos diferentes no processo.

A dessorção completa de Ga e Pb para os ensaios foi constatado a partir do balanço de massa. Pelas curvas, a dessorção dos íons encerrou quando a concentração de saída dos íons metálicos foi zerada. Na concentração 0,5M e 1M a adsorção do Ga foi encerrada com o processamento de 20VL e 17VL de eluente, respectivamente. De acordo com Patel, (2021), concentrações maiores podem danificar a estrutura do material adsorvente e concentrações mais baixas necessitam maiores volumes de eluente para a dessorção completa dos íons. O maior volume de eluente para a dessorção completa do Ga foi constatado no ensaio com 0,5M, estando de acordo com o mencionado por Patel, (2021).

O menor volume de solução utilizada com eluente 1M não significa maior viabilidade no processo, isso porque as soluções possuem concentrações diferentes. Os cálculos de massa de HNO₃ referentes a 20VL (0,5M) e 17VL (1M) mostram que foram utilizados respectivamente 0,05 mol de HNO₃ e 0,085 mol de HNO₃ para atingir a eluição completa de Ga. Portanto, apesar da eluição a 0,5M necessitar um pouco mais de eluente, a eluição nessas condições requer menos quantidade de ácido.

Em relação ao Fe observa-se em ambos os ensaios que a resina não foi completamente eluída com HNO₃. O balanço de massa constatou que a 0,5M e 1M de HNO₃ foram eluídos respectivamente 52,3% e 64,3% de Fe. A máxima concentração de Fe para 0,5M e 1M de HNO₃ foram 3,8mg/L e 6,9mg/L, como mostra a Figura 44. Após a máxima concentração, a taxa de eluição foi reduzida e a concentração de saída se manteve constante em 2mg/L. Com base no

balanço de massa e o platô da curva de eluição em 2mg/L pode-se dizer que a cinética de reação é lenta e que maiores volumes de eluente e tempo seria necessário para a eluição completa do Fe.

Após a eluição com HNO_3 , foi testado o eluente ácido oxálico na concentração 0,7M para a dessorção do Fe não eluído com HNO_3 . A Rota 1 na Figura 45 representa a eluição do Fe com 0,5M de HNO_3 , seguido de eluição com 0,7M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. A rota 2 representa a eluição do Fe com 1M de HNO_3 , seguido de 0,7M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

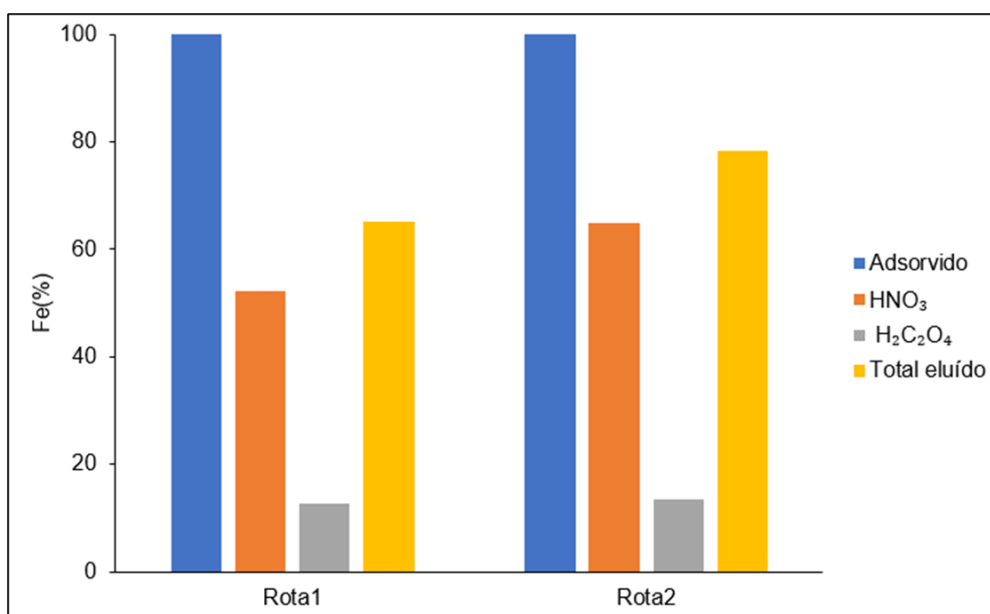


Figura 45. Rotas de eluição do Fe adsorvido em resina MTS9701.

Em ambas as rotas, apenas 13% do Fe total adsorvido, foi eluído com $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_3$ na segunda etapa. No total foram eluídos 65% de Fe na Rota 1, e 78% de Fe na Rota 2. O clareamento da resina foi observado após as etapas de eluição com HNO_3 e $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, o que é um indício da dessorção do Fe.

É preciso ressaltar que cerca de 35% do Fe na Rota 1 e 22% na Rota 2 ainda se encontra adsorvido pela resina, o que pode prejudicar os processos seguintes de adsorção do Ga. O Fe não dessorvido na resina (menos de 1mg) apresenta uma fração pequena em relação aos íons de Ga dessorvidos. Em um primeiro ciclo de adsorção-dessorção essa massa de Fe talvez pudesse ser desconsiderada. Contudo, ao utilizar a resina em novos ciclos é possível que o Fe siga envenenando a resina e diminuindo a capacidade de adsorção do Ga.

Dessa forma, seria interessante avaliar outros eluentes e condições de eluição para a adsorção completa do Fe.

A variação na temperatura de eluição não foi avaliada neste trabalho. Contudo, vê-se a partir do trabalho de Zheng *et al.* (2021), que em resinas amidoxima a variável temperatura apresenta forte influência na eluição de contaminantes como o Vanádio, podendo ser uma alternativa para a eluição completa do Fe adsorvido pela MTS9701.

Em conclusão, a condição ótima estabelecida para a eluição total do Ga e Pb é a utilização de 20VL de HNO₃ na concentração 0,5M. Nessas condições o eluído possui as concentrações de 837mg/L de Ga, 30mg/L de Pb e 1,6mg/L de Fe. Para a dessorção completa do Fe é necessário ainda um estudo mais aprofundado, avaliando outros eluentes e condições de processo. A eluição completa dos íons e regeneração da resina garante que novos ciclos de adsorção-dessorção possam acontecer.

5.6 RECUPERAÇÃO DO GA ATRAVÉS DA PRECIPITAÇÃO E CALCINAÇÃO

A solução proveniente da eluição das resinas, concentrada em Ga e de pH 0,2, passou por etapa de precipitação. A temperatura foi avaliada buscando a seletividade na precipitação do Ga. Nos ensaios, o pH do meio foi elevado lentamente com o uso de solução de NaOH 1,5M, para evitar que o pH subisse bruscamente. Assim, seria possível avaliar o pH na ocorrência dos primeiros precipitados.

Buscando a precipitação seletiva do Ga, plotou-se o diagrama de especiação dos metais pelo software hydra-medusa a 25°C. Ao avaliar as espécies e suas regiões de formação, foi observado algumas similaridades com o reportado por Musić E Wolf (1979). Segundo os autores, até pH 1 o Ga está presente como Ga³⁺, entre pH 3 e pH 4 o metal encontra-se na forma GaOH²⁺ e Ga(OH)₂⁺, próximo ao pH 7 o metal apresenta-se na forma de Ga(OH)₃, e em pHs mais elevados ocorre a dissolução com formação de [Ga(OH)₄]⁻.

As setas no diagrama, Figura 46, indicam os pontos em que as concentrações das espécies sólidas dos metais estão próximas a zero. Ou seja, os pontos em que a formação das fases se inicia. Com base no diagrama, a

primeira ocorrência de $\text{Ga}(\text{OH})_3$ é próximo a pH 3,3, Fe_2O_3 próximo a pH 3,1, e $\text{Pb}(\text{OH})_2$ próximo a pH 6,7.

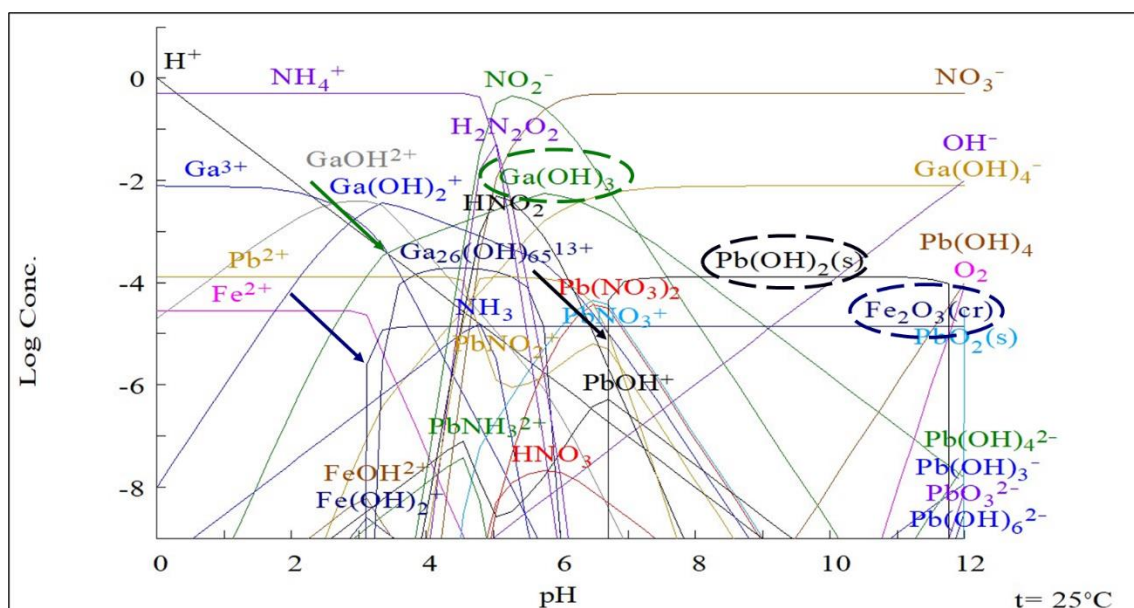


Figura 46. Diagrama de especiação dos metais em solução concentrada de Ga em meio nítrico.

Ainda analisando a Figura 46, é provável que a seletividade na precipitação do Ga ocorra apenas em relação ao Pb. Isso porque há grandes chances do Fe e Ga precipitarem juntos devido à proximidade nos pHs de formação das fases Fe_2O_3 e $\text{Ga}(\text{OH})_3$.

Em concordância com o diagrama de especiação, no ensaio a 25°C, o primeiro indício de precipitado ocorreu em pH 3,0. Neste pH formou-se uma pequena turbidez no meio, a qual foi rapidamente ressolubilizada com agitação. Em pH 3,4 o meio encontrava-se na iminência da precipitação. Com adição de apenas 1 gota de solução de NaOH 1,5M, o pH subiu bruscamente para 4,3 e a solução ficou instantaneamente turva. No decorrer de 1h, após a precipitação, o pH estabilizou-se em 4,0. A redução do pH ocorreu devido ao consumo dos íons (OH^-) para a formação dos sólidos.

De forma similar, no trabalho de Zhao *et al.* (2008), a precipitação do Ga ocorreu com o ajuste do pH da solução de nitrato de gálio de 1,8 para 3 utilizando NaOH. Os autores mencionam a formação de finos precipitados no processo, assim como os observados nos ensaios deste trabalho.

Nos ensaios a 50°C e 70°C, a formação de finos precipitados ocorreu de forma mais lenta após atingir o pH de precipitação. Além disso, os pHs na iminência da precipitação foram gradualmente menores com o aumento de temperatura. Em 50°C e 70°C a ameaça de precipitação ocorreu respectivamente em pH 3,0 e pH 2,4. Com uma gota de solução de NaOH, a 50°C, o pH subiu de 3,0 para 4,0 e a solução ficou pouco turva. Na temperatura de 70°C o pH foi elevado de 2,4 para 3,4 adicionando uma gota de solução alcalina. O ponto visual de viragem a 70°C ocorreu quase que imperceptível, o meio ficou levemente turvo. No decorrer de 1h, em ambos os ensaios, a turbidez do meio foi aumentada e os pHs estabilizados em 3,8 e 2,9.

Com o aumento da temperatura observou-se que a precipitação mais lenta era favorecida. Isso refletiu nos teores dos sólidos formados, melhorando a seletividade do Ga frente ao Pb, como mostra a Figura 47. Elevando a temperatura de 25°C para 70°C observou-se a redução do precipitado do Pb de 15% para 3%, e um leve aumento do precipitado de Ga, de 95% para 98%. Tais resultados conferiram maior pureza ao precipitado de Ga na temperatura de 70°C.

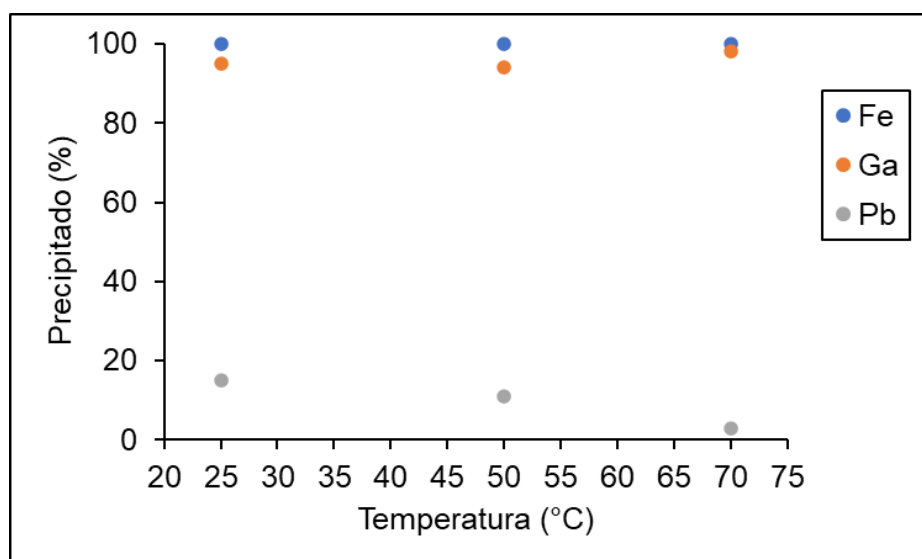


Figura 47. Precipitação dos metais em relação a temperatura.

O processo não se apresentou seletivo para Ga em relação ao Fe, como mostra a Figura 47. Praticamente todo o Fe foi precipitado nos ensaios. Uma vez que as precipitações sucederam acima de pH 3, já era esperado a formação de

fase sólida de Fe. Além disso, o trabalho de Yagmurlu, Dittrich, Friedrich, (2018), corroborou aos resultados deste estudo, mostrando que mais de 90% do Fe^{3+} em meio nítrico é precipitado em pH 3.

A difícil filtragem nos ensaios ocorreu devido ao material gelatinoso formado na precipitação. De acordo com Hsieh *et al.*,(2019), em temperaturas inferiores a 60°C e pH menor que 6 ocorre a formação de uma substância coloidal de $\text{Ga}(\text{OH})_3$. A 60°C por meio de MEV-EDS os autores constataram a formação de cristais de GaOOH , junto a colóides de $\text{Ga}(\text{OH})_3$, ainda não dissociados. Musić e Wolf (1979), citam que a rápida transformação de $\text{Ga}(\text{OH})_3$ em GaOOH em meio alcalino ocorre em temperatura ambiente, mostrando a forte dependência da dissociação de $\text{Ga}(\text{OH})_3$ pelo pH, mesmo a 25°C . Musić e Wolf (1979), mencionam ainda a possibilidade na polimerização de complexos de hidróxido de gálio.

Sabendo que em todas as temperaturas avaliadas a precipitação ocorreu em pH próximo a 3, não ultrapassando pH 4,3, pode-se inferir a formação de $\text{Ga}(\text{OH})_3$ e sua polimerização, mesmo a 70°C . Esse evento justificaria a formação do material gelatinoso, retido na filtração. Além disso, o balanço de massa realizado ao fim dos ensaios estão coerentes para formação de $\text{Ga}(\text{OH})_3$.

Outro indício fortalece a ideia de que o material formado seja $\text{Ga}(\text{OH})_3$. O DRX do material gelatinoso, formado a 70°C e posteriormente seco em estufa, apresentou-se amorfo como mostra a Figura 48 (a). O mesmo espectro amorfo foi visualizado no trabalho de Li; Wei; Behrens, (2012) quando a precipitação do $\text{Ga}(\text{OH})_3$ ocorreu em pH4 a 25°C . Através do MEV os autores puderam visualizar a não formação de cristais no material, e assim constatar que o pH 4 ou mais baixo, ajuda a impedir a cristalização do gel $\text{Ga}(\text{OH})_3$.

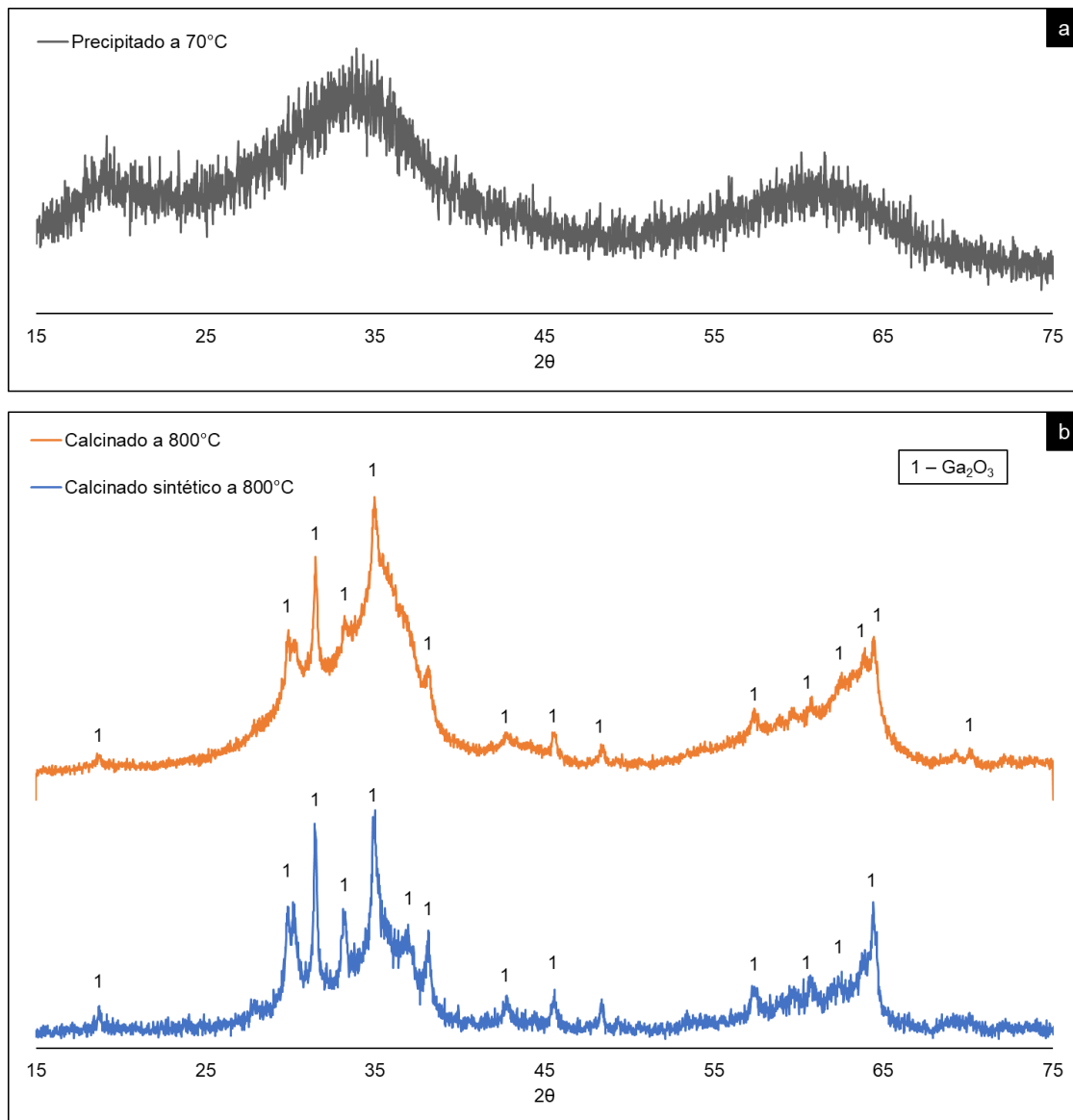


Figura 48. DRX de (a) material precipitado a 70°C e (b) materiais calcinados a 800°C

A Figura 48 apresenta ainda o DRX dos materiais calcinados a 800°C, proveniente do precipitado real e sintético. A análise de DRX do material sólido obtido após precipitação (a) e calcinação (b) foi difícil devido as poucas massas; tanto em precipitado (<150mg), quanto em material calcinado (<85mg). Mesmo com a junção de alguns picos no difratograma do calcinado real, Figura 48 (b), os principais picos se mantiveram evidentes, podendo identificar a fase Ga_2O_3 . A melhor visualização dos picos de Ga_2O_3 podem ser vistas no difratograma do material calcinado, obtido a partir de precipitado sintético. Nenhuma outra fase cristalina foi observada nos difratograma dos materiais calcinados.

A caracterização do calcinado real através de DRX, ICP-OES e MEV-EDS, junto aos balanços de massa, permitiram identificar a pureza de 95% de Ga_2O_3 . O sólido concentrado em Ga apresenta os contaminantes Fe_2O_3 (0,1%), PbO (0,1%), e Na_2O (4,8%). É importante mencionar que o material caracterizado é proveniente da calcinação do precipitado formado a 70°C , e que o precipitado não passou por etapa de lavagem para a remoção de NaOH . Assim, pode-se dizer que após a calcinação, Na_2O apresenta-se como principal contaminante de Ga_2O_3 .

Acredita-se que uma maior pureza de Ga_2O_3 pudesse ter sido alcançada através da lavagem do precipitado composto majoritariamente por $\text{Ga}(\text{OH})_3$. A lavagem com água em pH 3,5 removeria o principal contaminante NaOH , e assim evitaria a formação de Na_2O durante a calcinação. No entanto, neste estudo, a etapa de lavagem foi evitada devido ao risco de ressolubilização da pequena massa de sólidos (<150mg) formados na precipitação. A redução das massas do precipitado, e conseqüentemente do material calcinado, impossibilitaria análises posteriores como o DRX e análise química.

Apesar do óxido de gálio com alta pureza (5N) ser comumente utilizado na produção de semicondutores, a comercialização do óxido 2N, 3N e 4N também ocorre (NANOSHEL, 2023) (AMERICAN ELEMENTS, 2023). Dessa forma, buscando um material mais puro, selecionou-se o processo de precipitação do Ga a 70°C , uma vez que a coprecipitação do Pb é mínima. Além disso, acredita-se que a lavagem do precipitado seja uma etapa essencial na purificação de Ga_2O_3 , necessitando maior estudo.

5.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O fluxograma apresentado na Figura 49 mostra o processo de recuperação do Ga a partir das etapas de extração, que envolvem o pré-tratamento térmico e lixiviação; purificação por meio de resinas de troca-iônica; e a recuperação do Ga pela precipitação e calcinação.

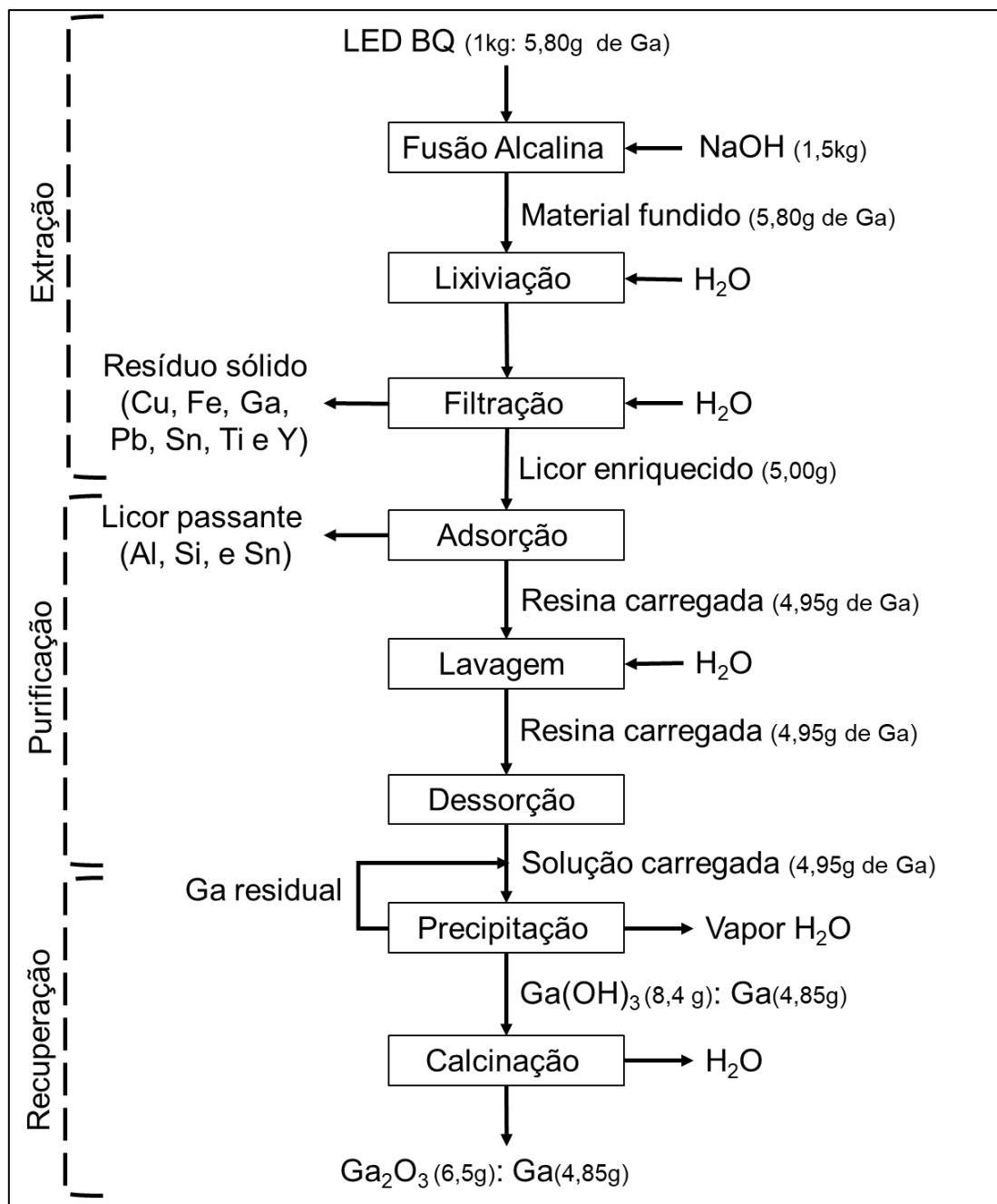


Figura 49. Fluxograma global do processo de recuperação de Ga a partir de dispositivos LED.

No fluxograma global do processo, vê-se na etapa de extração, que o resíduo sólido não lixiviado apresenta ainda potencial de recuperação do Ga e de outros metais. Assim, esse material pode ser empregado em outras rotas de reciclagem de LEDs, como a proposta por OLIVEIRA, (2022) na recuperação do Y.

Além disso, vale mencionar que o Fe no resíduo sólido, frequentemente reportado como contaminante em processo de reciclagem dos LEDs, pode ser removido por separação magnética ou granulométrica, facilitando etapas subsequentes na recuperação de metais.

Na etapa de purificação, 99% do Ga é separado dos principais contaminantes do licor enriquecido (Al, Si e Sn). Na precipitação, 98% do Ga na solução carregada é recuperado na forma de $\text{Ga}(\text{OH})_3$ e convertido a Ga_2O_3 pela calcinação. Para evitar a perda do metal, adicionou-se um reciclo na etapa de precipitação para recuperação completa do metal.

No processo global, 84% do Ga nos LEDs é recuperado na forma de Ga_2O_3 , com pureza de 95%. Pela caracterização do produto pôde-se visualizar que Na_2O foi o principal contaminante, sendo necessário avaliar em estudos futuros a lavagem do precipitado. Acredita-se que uma etapa de lavagem promoveria a remoção de NaOH do precipitado, evitando a formação de Na_2O pela calcinação.

Por fim, visando a reinserção do Ga no mercado, a rota hidrometalúrgica proposta nesta tese surge como uma alternativa de processo simplificado para a recuperação do metal, podendo ser combinada a outras rotas, como a proposta por OLIVEIRA, (2022) na recuperação do Y. Acredita-se que uma rota mais ampla, com a recuperação de diversos metais, possibilite a viabilidade econômica na reciclagem dos LEDs, contribuindo com ao desenvolvimento sustentável.

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados alcançados neste estudo, pode-se concluir que:

1. O LED BQ apresenta maiores concentrações de Ce, Ga e Y frente aos outros dispositivos. Chama-se atenção para o maior potencial na recuperação dos metais críticos a partir do modelo BQ. Vale lembrar que isso não exclui BF e VER de serem também potenciais fontes para a recuperação de Au, Ag, Cu, Fe, Ga, Y e Sn.
2. Apesar da restrição de metais com potencial tóxico em equipamentos eletroeletrônicos na União Europeia, China, Japão e Estados Unidos, esses metais ainda podem ser vistos em algumas marcas de LEDs. Tal evento demonstra a falta de fiscalização e leis mais rigorosas na importação dos dispositivos pelo Brasil.
3. Por existir uma variedade de modelos de LEDs, a caracterização dos dispositivos é um desafio. A variação nos teores dos metais é vista não apenas em diferentes modelos como também em diferentes marcas.
4. Na extração, o pré-tratamento térmico com NaOH mostrou-se mais eficiente que o pré-tratamento químico. O Ga contido em BQ, na forma de GaN, InGaN, e principalmente $Y_3Al_3Ga_2O_{12}$, apresenta ligações que precisam serem rompidas para extração do metal. O tratamento térmico é capaz de romper essas ligações, promovendo a formação de fases susceptíveis a lixiviação, como $NaGaO_2$ e Ga_2O_3 .
5. A relação LED/NaOH no pré-tratamento térmico é a variável avaliada de maior influência no processo de extração do Ga pela lixiviação. Na fusão alcalina ocorre uma competição pelo fundente para a formação de $NaGaO_2$, $NaAlO_2$ e Na_2CO_3 . Assim, a condição ótima de extração ocorre com a fusão alcalina na relação LED/NaOH de 1/1,5.
6. A redução da temperatura de 700°C para 500°C no pré-tratamento térmico dos dispositivos, não interfere na lixiviação do Ga, mantendo a extração de $87,5 \pm 2,7\%$. Pode-se dizer que o ajuste de temperatura na fusão alcalina otimiza o processamento dos LEDs. Isso porque nas novas condições os cátodos e ânodos sofrem pouco ou nenhuma oxidação, possibilitando a concentração do ferro metálico no resíduo da lixiviação.

7. As condições ótimas do processo, extraindo $87,5 \pm 2,7\%$ de Ga, ocorre com a lixiviação do LED após a fusão alcalina, na relação S/L de 1/5, 4h, e 25°C . Ao fim do processo tem-se um licor composto de Al, Fe, Ga, Pb, Si e Sn; e um resíduo composto majoritariamente de Fe.
8. É possível remover os cátodos e ânodos no resíduo sólido da lixiviação através de separação granulométrica ou magnética. O material fino do resíduo pode ser empregado em rotas já propostas na literatura para a recuperação de outros metais.
9. O processo de troca iônica com resina quelante de grupo amidoxima é capaz de purificar o lixiviado em coluna de leito fixo. A vazão de alimentação apresenta pouca influência na adsorção do Ga, permitindo processar o lixiviado em uma vazão maior, definida no processo como 10VL/h.
10. Na eluição, deve-se utilizar HNO_3 dentre os ácidos inorgânicos para evitar a precipitação do Pb no leito da coluna. A dessorção do metal com 0,5M de HNO_3 é suficiente para a remoção de todo o Ga adsorvido, porém não se mostra seletivo uma vez que também promove a dessorção de todo o Pb e parte do Fe adsorvido.
11. A temperatura é uma variável importante na precipitação seletiva do Ga. A temperatura ótima de 70°C reduz a precipitação do Pb, conferindo maior pureza ao precipitado.
12. Na calcinação do precipitado, o produto Ga_2O_3 apresenta pureza de 95%, sendo Na_2O seu principal contaminante. A lavagem do precipitado é uma alternativa que deve ser investigada para que a pureza de Ga_2O_3 acima de 95% possa ser alcançada.
13. A rota hidrometalúrgica de recuperação do Ga a partir de LEDs, apresenta viabilidade técnica, com recuperação global igual a 84%. A rota envolvendo etapas otimizadas de extração, purificação e recuperação do metal, tem como produto Ga_2O_3 , podendo ser aplicado na produção de novos LEDs, placas fotovoltaicas e sensores.

REFERÊNCIAS

ABDI. **Logística Reversa de Equipamentos Eletroeletrônicos Análise de Viabilidade Técnica e Econômica.** p. 12-177. 2013

ABOUL-MAGD, A. A. S.; AL-HADDAD, O. A. Kinetics and mechanism of ion exchange of Fe³⁺, Cd²⁺ and Na⁺/H⁺ on Lewatite S-100 cation exchanger in aqueous and aqueous-detergent media. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 16, n. 4, p. 395–404, 2012.

ABRÃO, A. **Operações de Troca Iônica.** p. 1-187. 2014.

AGRAWAL, S.; SINGH, R. K.; MURTAZA, Q. A literature review and perspectives in reverse logistics. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 97, p. 76–92, 2015.

AHIRWAR, R.; TRIPATHI, A. K. E-waste management: A review of recycling process, environmental and occupational health hazards, and potential solutions. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 15, p. 100409, 1 maio 2021.

AMERICAN ELEMENTS. Disponível em:

<https://www.americanelements.com/gallium-oxide-12024-21-4>. Acesso em: 19 set. 2023]

ANNONI, R.; LANGE, L. C.; SANTOS AMARAL, M. C.; SILVA, A. M.; ASSUNÇÃO, M. C.; FRANCO, M. B.; DE SOUZA, W. Light emitting diode waste: Potential of metals concentration and acid reuse via the integration of leaching and membrane processes. **Journal of Cleaner Production**, v. 246, p. 1–28, 2020.

ASHIQ, A.; KULKARNI, J.; VITHANAGE, M. Hydrometallurgical recovery of metals from e-waste. *In: Electronic Waste Management and Treatment Technology*. 2019. cap. 10, p. 225–246.

BALACHANDRAN, G. Extraction of Rare Earths for Advanced Applications. *In: Treatise on Process Metallurgy*. Elsevier Ltd., 2014. p. 1291–1340.

BESSHO, M.; SHIMIZU, K. Latest trends in LED lighting. **Electronics and Communications in Japan**, v. 95, n. 1, p. 1–7, jan. 2012.

BINNEMANS, K.; JONES, P. T.; BLANPAIN, B.; VAN GERVEN, T.; YANG, Y.; WALTON, A.; BUCHERT, M. Recycling of rare earths: a critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 51, p. 1–22, 2013.

BOTELHO JUNIOR, A. B.; DREISINGER, D. B.; ESPINOSA, D. C. R. A Review of Nickel, Copper, and Cobalt Recovery by Chelating Ion Exchange Resins from Mining Processes and Mining Tailings. **Mining, Metallurgy and Exploration**, v. 36, n. 1, p. 199–213, 2019.

BRASIL. **LEI Nº 12.305, DE 2 DE AGOSTO DE 2010. Regulamento 2021.**

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Hydrolysis and Condensation II: Silicates. *In: Sol-Gel Science*. cap. 3, p. 97-273. 1990

- BUCHERT, M.; MANHART, A.; BLEHER, D.; PINGEL, D. Recycling critical raw materials from waste electronic equipment. v. 49, n. 0, p. 1-80, 2012.
- CASTRO, F. F. de; PEITER, C. C.; GÓES, G. S. **Minerais estratégicos e críticos : uma visão internacional e da política mineral brasileira** Texto para Discussão. p. 6-40, 2022.
- CEDES. **Minerais estratégicos e terras-raras**. p. 9-241. 2 014.
- CENCI, M. P.; DAL BERTO, F. C.; CASTILLO, B. W.; VEIT, H. M. Precious and Critical Metals from Wasted LED Lamps: Characterization and Evaluation. **Environmental Technology**, p. 1–64, 2020a.
- CENCI, M. P.; DAL BERTO, F. C.; SCHNEIDER, E. L.; VEIT, H. M. Assessment of LED lamps components and materials for a recycling perspective. **Waste Management**, v. 107, p. 285–293, 2020b.
- CHAVES, A. P.; AVRISTCHER, W.; KRENTZ, H. O.; ABRÃO, A. APROVEITAMENTO DE GÁLIO DA LIXÍVIA DO PROCESSO BAYER POR TROCA IÔNICA. **Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia**, v. 91, n. 5, p. 1689–1699, 1995.
- CHEN, W. S.; CHUNG, Y. F.; TIEN, K. W. Recovery of Gallium and Indium from Waste Light Emitting Diodes. **J of Korean Inst. of Resources Recycling of Korean**, v. 19, n. 1, p. 81–88, 2020.
- CHEN, W. S.; HSU, L. L.; WANG, L. P. Recycling the GaN Waste from LED Industry by Pressurized Leaching Method. **Metals**, v. 8, n. 10, p. 861, 2018.
- CHEN, Y.; ZHANG, T.-A.; LV, G.; CHAO, · Xi; YANG, X. Extraction and Utilization of Valuable Elements from Bauxite and Bauxite Residue: A Review. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 1, p. 3, 2022.
- CHENG, S.; HUANG, C. M.; PECHT, M. A review of lead-free solders for electronics applications. **Microelectronics Reliability**, v. 75, p. 77–95, 2017.
- CHENG, T. H.; LIU, C. J.; TSAI, T. Y.; SHEN, Y. H. A Process for the Recovery of Gallium from Gallium Arsenide Scrap. **Processes**. v. 7, n. 12, p. 1-10, 2019.
- CHENG, W. C.; HUANG, S. Y.; CHEN, Y. J.; WANG, C. S.; LIN, H. Y.; WU, T. M.; HORNG, R. H. AlGaInP Red LEDs with Hollow Hemispherical Polystyrene Arrays. **Scientific Reports**. v. 8, n. 1, p. 1–7, 2018.
- CHO, T.-S. Phase Transformation of Sn-Pb-Bi Solder for Photovoltaic Ribbon: A Real-time Synchrotron X-ray Scattering Study. **Transactions on Electrical and Electronic Materials**, v. 15, n. 3, p. 155–158, 2014.
- DIAS, P. R.; CENCI, M. P.; BERNARDES, A. M.; HUDA, N. What drives WEEE recycling? A comparative study concerning legislation, collection and recycling. **Waste Management and Research**, v. 40, n. 10, p. 1527–1538, 2022.
- ELBASHIER, E.; MUSSA, A.; HAFIZ, M. A.; HAWARI, A. H. Recovery of rare earth elements from waste streams using membrane processes: An overview. **Hidrometalurgia**, v. 204, p. 2-12, 2021.
- ERDMANN, L.; GRAEDEL, T. E. Criticality of non-fuel minerals: A review of major approaches and analyses. **Environmental Science and Technology**, v.

45, n. 18, p. 7620–7630, 2011.

EUROPEAN PARLIAMENT; COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. **Official Journal of the European Union**. p. 19-23, 2003a.

EUROPEAN PARLIAMENT; COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. EU Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE). **Official Journal of the European Union**. p. 24-38. 2003b.

EUROPEAN PARLIAMENT; COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. Directive 2012/19/Eu Of The European Parliament And Of The Council of 4 July 2012 on waste electrical and electronic equipment (WEEE) . **Official Journal of the European Union**, p. 38–71, 2012.

EUROPEAN COMMISSION. **Study on the Review of the List of Critical Raw Materials - Final Report**. p. 6-158. 2020.

EUROPEAN COMMISSION. **Study on the Critical Raw Materials for the EU - Final Report**. p.6-155. 2023

FANG, Z.; GESSER, H. D. Recovery of gallium from coal fly ash. **Hydrometallurgy**, v. 41, n. 2–3, p. 187–200, 1996.

FLERUS, B.; BILLMANN, L.; BOKELMANN, K.; STAUBER, R.; FRIEDRICH, B. Recovery of Gallium from Smartphones-Part I: Thermal and Mechanical Pretreatment. In: **European Metallurgical Conference**, 2019, p. 1–14, 2019.

FLERUS, B.; FRIEDRICH, B. Recovery of Gallium from Smartphones—Part II: Oxidative Alkaline Pressure Leaching of Gallium from Pyrolysis Residue. **Metals**, v. 10, n. 12, p. 1–19, 2020.

FONT, O.; QUEROL, X.; JUAN, R.; CASADO, R.; RUIZ, C. R.; LÓPEZ-SOLER, Á.; COCA, P.; PEÑA, F. G. Recovery of gallium and vanadium from gasification fly ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 3, p. 413–423, 2007.

FORTI V., BALDÉ C.P., KUEHR R., B. G. **The Global E-waste Monitor 2020**. p. 1-119. 2020.

FRANZ, M.; WENZL, F. P. Critical review on life cycle inventories and environmental assessments of LED-lamps. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 21, p. 2017–2078, 2017. Acesso em: 26 jan. 2022.

GAYRAL, B. Comptes Rendus Physique LEDs for lighting : Basic physics and prospects for energy savings. **Comptes Rendus Physique**, v. 18, n. 7–8, p. 453–461, 2017.

GERGORIC, M.; RAVAUX, C.; STEENARI, B. M.; ESPEGREN, F.; RETEGAN, T. Leaching and recovery of rare-earth elements from neodymium magnet waste using organic acids. **Metals**, v. 8, n. 9, 13 set. 2018.

GOC, K.; KLUCZKA, J.; BENKE, G.; MALARZ, J.; PIANOWSKA, K.; LESZCZYŃSKA-SEJDA, K. Application of ion exchange for recovery of noble metals. **Minerals**, v. 11, n. 11, 2021.

GOMES, H. I.; JONES, A.; ROGERSON, M.; GREENWAY, G. M.; LISBONA, D. F.; BURKE, I. T.; MAYES, W. M. Removal and recovery of vanadium from alkaline steel slag leachates with anion exchange resins. **Journal of Environmental Management**, v. 187, p. 384–392, 1 fev. 2017.

GREEN ELETRON. **RESÍDUOS ELETRÔNICOS NO BRASIL-2021**. p. 3-19. 2021.

GU, S.; TOMINAKA, T.; DODBIBA, G.; FUJITA, T. Recovery of Indium and Gallium from Spent IGZO Targets by Leaching and Solvent Extraction. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 51, n. 8, p. 675–682, 2018.

GUO, X.; LIU, J.; QIN, H.; LIU, Y.; TIAN, Q.; LI, D. Recovery of metal values from waste printed circuit boards using an alkali fusion-leaching-separation process. **Hydrometallurgy**, v. 156, p. 199–205, 2015.

HABASHI, F. Extractive Metallurgy. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, 2018.

HARLAND, C. E. **Ion Exchange: Theory and Practice**. p. 1-285, 1994.

HAYNES, W. M. **CRC Handbook of Chemistry and Physics Edition 95**. p. 3-488, 1942.

HIND, A. R.; BHARGAVA, S. K.; GROCOTT, S. C. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 146, n. 1–3, p. 359–374, 1999.

HOANG, A. S.; NGUYEN, H. N.; QUOC BUI, N.; VU, H. S.; VO, T. P.; NGUYEN, T. V.; MINH PHAN, C. Extraction of gallium from Bayer liquor using extractant produced from cashew nutshell liquid. **Minerals Engineering**, v. 79, p. 88–93, 2015.

HSIEH, Y. S.; LI, C. Y.; LIN, C. M.; WANG, N. F.; LI, J. V.; HOUNG, M. P. Investigation of metal-insulator-semiconductor diode with alpha-Ga₂O₃ insulating layer by liquid phase deposition. **Thin Solid Films**, v. 685, p. 414–419, 2019.

IANNICELLI-ZUBIANI, E. M.; GIANI, M. I.; RECANATI, F.; DOTELLI, G.; PURICELLI, S.; CRISTIANI, C. Environmental impacts of a hydrometallurgical process for electronic waste treatment: A life cycle assessment case study. **Journal of Cleaner Production**, v. 140, p. 1204–1216, 2017.

IRVINE, S.; CAPPER, P. **Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE)**. p. 1-549, 2020.

ISMAEL, M. H.; EL, O. M.; EL-SHAHAT, M. F.; AUTHORITY, N. M.; BOX, P. O.; MAADI, E. New method to prepare high purity anatase TiO₂ through alkaline roasting and acid leaching from non-conventional minerals resource. **Hydrometallurgy**, v. 195, p. 1-13, 2020.

JACOB, G.; MADAR, R.; HALLAIS, J. Optimized growth conditions and properties of N-type and insulating GaN. **Materials Research Bulletin**, v. 11, n. 4, p. 445–450, 1976.

JAPANESE STANDARDS ASSOCIATION. JIS C 0950 : 2005 The marking for

presence of the specific chemical substances for electrical and electronic equipment. **Standardiation Journal**, 2005.

JASKULA, B. W. **U.S. Geological Survey Minerals Yearbook—2018 : Gallium**. p. 1-9, 2021

JUN, W. S.; YUN, P. S.; LEE, E. C. Leaching behavior of tin from Sn–Fe alloys in sodium hydroxide solutions. **Hydrometallurgy**, v. 73, n. 1–2, p. 71–80, 2004.

JUNG, J. C. Y.; SUI, P. C.; ZHANG, J. A review of recycling spent lithium-ion battery cathode materials using hydrometallurgical treatments. **Journal of Energy Storage**, v. 35, 2021.

JYOTHI, R. K.; THENEPALLI, T.; AHN, J. W.; PARHI, P. K.; CHUNG, K. W.; LEE, J. Y. Review of rare earth elements recovery from secondary resources for clean energy technologies: Grand opportunities to create wealth from waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 267, p. 1–26, 2020.

KANG, H.; RAJENDRAN, S. H.; JUNG, J. P. Low Melting Temperature Sn-Bi Solder: Effect of Alloying and Nanoparticle Addition on the Microstructural, Thermal, Interfacial Bonding, and Mechanical Characteristics. **Metals**, v. 11, n. 2, p. 364, 2021.

KATAOKA, Y.; MATSUDA, M.; YOSHITAKE, H.; HIROSE, Y. **Method for recovery of gallium**. United States Patent 4,468,374. 1984.

KAUSSEN, F. M.; FRIEDRICH, B. Methods for Alkaline Recovery of Aluminum from Bauxite Residue. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 2, p. 353-364, 2016.

KISLIK, V. S. **Solvent Extraction - Classical and Novel Approaches**. 1. ed. p. 3-555, 2012.

KLEIN, G. Fixed-Bed Ion Exchange with Formation or Dissolution of Precipitate. In: **NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences**. Martinus Nijhoff Publ, p. 199–226, 1986.

KOTTAISAMY, M.; THIYAGARAJAN, P.; MISHRA, J.; RAMACHANDRA RAO, M. S. Color tuning of Y₃Al₅O₁₂:Ce phosphor and their blend for white LEDs. **Materials Research Bulletin**, v. 43, n. 7, p. 1657–1663, 2008.

KOU, Z.; BIAN, W.; WANG, C. Preparation of novel amidoxime resin and its performance in gallium (III) extraction from Bayer liquor. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 11, p. 100317, 2022.

KUMAR, A.; KUPPUSAMY, V. K.; HOLUSZKO, M.; SONG, S.; LOSCHIAVO, A. LED lamps waste in Canada: Generation and characterization. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 146, p. 329–336, 2019.

LEE, K. H.; LEE, S. W. R. Process Development for Yellow Phosphor Coating on Blue Light Emitting Diodes (LEDs) for White Light Illumination. **2006 8th Electronics Packaging Technology Conference**, p. 379–384, 2006.

LI, L.; WEI, W.; BEHRENS, M. Synthesis and characterization of α -, β -, and γ -Ga₂O₃ prepared from aqueous solutions by controlled precipitation. **Solid State Sciences**, v. 14, n. 7, p. 971–981, 2012.

- LI, X.; MA, B.; HU, D.; ZHAO, Q.; CHEN, Y.; WANG, C. Efficient separation and purification of indium and gallium in spent Copper indium gallium diselenide (CIGS). **Journal of Cleaner Production**, v. 339, p. 1–14, 2022.
- LIANG, Y.; LIU, Y.; LIN, R.; GUO, D.; LIAO, C. Leaching of rare earth elements from waste lamp phosphor mixtures by reduced alkali fusion followed by acid leaching. **Hydrometallurgy**, v. 163, p. 99–103, 2016.
- LIAO, C.; LI, Z.; ZENG, Y.; CHEN, J.; ZHONG, L.; WANG, L. Selective extraction and recovery of rare earth metals from waste fluorescent powder using alkaline roasting-leaching process. **Journal of Rare Earths**, v. 35, n. 10, p. 1008–1013, 2017.
- LIM, S. R.; KANG, D.; OGUNSEITAN, O. A.; SCHOENUNG, J. M. Potential environmental impacts from the metals in incandescent, compact fluorescent lamp (CFL), and light-emitting diode (LED) bulbs. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 2, p. 1040–1047, 15 jan. 2013.
- LIU, F. W.; CHENG, T. M.; CHEN, Y. J.; YUEH, K. C.; TANG, S. Y.; WANG, K.; WU, C. L.; TSAI, H. S.; YU, Y. J.; LAI, C. H.; CHEN, W. S.; CHUEH, Y. L. High-yield recycling and recovery of copper, indium, and gallium from waste copper indium gallium selenide thin-film solar panels. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 241, p. 1–9, 2022.
- LIU, H.; LI, S.; WANG, B.; WANG, K.; WU, R.; EKBERG, C.; VOLINSKY, A. A. Multiscale recycling rare earth elements from real waste trichromatic phosphors containing glass. **Journal of Cleaner Production**, v. 238, p. 1–10, 2019a.
- LIU, H.; ZHANG, S.; PAN, D.; TIAN, J.; YANG, M.; WU, M.; VOLINSKY, A. A. Rare earth elements recycling from waste phosphor by dual hydrochloric acid dissolution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 272, p. 96–101, 2014.
- LIU, Y. F.; ZHANG, S. G.; LIU, B.; SHEN, H. L. An alkaline fusion mechanism for aluminate rare earth phosphor: cation–oxoanion synergies theory. **Rare Metals**, v. 38, n. 4, p. 299–305, 2019b.
- LIU, Y.; ZHANG, S.; LIU, H.; PAN, D.; LIU, B.; VOLINSKY, A. A.; CHANG, C. Free oxoanion theory for BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ structure decomposition during alkaline fusion process. **RSC Advances**, v. 5, n. 62, p. 1–17, 2015a.
- LIU, Y.; ZHANG, S.; PAN, D.; TIAN, J.; LIU, H.; WU, M.; VOLINSKY, A. A. Mechanism and kinetics of the BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ alkaline fusion reaction. **Journal of Rare Earths**, v. 33, n. 6, p. 664–670, 2015b.
- LIU, Y.; ZOU, J.; SHI, M.; YANG, B.; HAN, Y.; LI, W.; WANG, Z.; ZHOU, H.; LI, M.; JIANG, N. Effect of gallium ion content on thermal stability and reliability of YAG : Ce phosphor films for white LEDs. **Ceramics International**, v. 44, n. 100, p. 1091–1098, 2018.
- LÓPEZ-CERVANTES, J.; SÁNCHEZ-MACHADO, D. I.; SÁNCHEZ-DUARTE, R. G.; CORREA-MURRIETA, M. A. Study of a fixed-bed column in the adsorption of an azo dye from an aqueous medium using a chitosan–glutaraldehyde biosorbent. **Adsorption Science and Technology**, v. 36, n. 1–2, p. 215–232, 2018.

LØVIK, A. N.; RESTREPO, E.; MÜLLER, D. B. The Global Anthropogenic Gallium System: Determinants of Demand, Supply and Efficiency Improvements. **Environmental Science and Technology**, v. 49, p. 5704–5712, 2015.

LU, F.; XIAO, T.; LIN, J.; NING, Z.; LONG, Q.; XIAO, L.; HUANG, F.; WANG, W.; XIAO, Q.; LAN, X.; CHEN, H. Resources and extraction of gallium: A review. **Hydrometallurgy**, v. 174, p. 105–115, 2017.

LUO, X.; HU, R. Chip packaging: encapsulation of nitride LEDs. **Nitride Semiconductor Light-Emitting Diodes (LEDs): Materials, Technologies and Applications**, p. 441–481, 2014.

LYON, S. B. Corrosion of Lead and its Alloys. **Shreir's Corrosion**, p. 2053–2067, 1 jan. 2010.

MAAREFVAND, M.; SHEIBANI, S.; RASHCHI, F. Recovery of gallium from waste LEDs by oxidation and subsequent leaching. **Hydrometallurgy**, v. 191, p. 105230, 2020.

Management Methods for the Restriction of the Use of Hazardous Substances in Electrical and Electronic Products. China. Policy and Legislation Department, MIIT Section, 2016.

MANEESUWANNARAT, S.; VANGNAI, A. S.; YAMASHITA, M.; THIRAVETYAN, P. Bioleaching of gallium from gallium arsenide by *Cellulosimicrobium funkei* and its application to semiconductor/electronic wastes. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 99, p. 80–87, 2016.

MARMALYUK, A. A.; GORLACHUK, P. V.; RYABOSHTAN, Y. L.; BRUDNYI, V. N.; PRUDAEV, I. A.; ROMANOV, I. S.; LELEKOV, M. A. Electroluminescence Spectra of “Red” LED AlGaInP / GaAs Structures. **Russian Physics Journal**, v. 56, n. 8, p. 894–897, 2013.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Mineração 2030 Geologia, Mineração e Transformação Mineral**. p. 1-158. 2011.

MIZANUR RAHMAN, S.; LARATTE, B.; POMPIDOU, S.; ALIX, T. Waste LED Lamp Characterization: A Call for More Consistent and Well-Documented Study. v. 1, 2021.

MOSKALYK, R. R. Gallium: the backbone of the electronics industry. **Minerals Engineering**, v. 16, n. 10, p. 921–929, 2003.

MUSIĆ, S.; WOLF, R. H. H. Sorption of microamounts of gallium(III) on Fe(OH)₃ and Fe₂O₃ precipitates. **Mikrochimica Acta**, v. 71, n. 1–2, p. 87–94, 1979.

NAGY, S.; BOKÁNYI, L.; GOMBKÖTO, I.; MAGYAR, T. Recycling of Gallium from End-of-Life Light Emitting Diodes. **Archives of Metallurgy and Materials**, v. 62, n. 2, p. 1-36. 2017.

NAIR, G. B.; SWART, H. C.; DHOBLE, S. J. A review on the advancements in phosphor-converted light emitting diodes (pc-LEDs): Phosphor synthesis, device fabrication and characterization. **Progress in Materials Science**, v. 109,

p. 1-36, 2020.

NANOSHEL, [19 set. 2023] Disponível em:

<https://www.nanoshel.com/product/gallium-oxide-nanopowder>. Acesso em: 19 set. 2023]

OLIVEIRA NETO, G. C.; DE JESUS CARDOSO CORREIA, A.; SCHROEDER, A. M. Economic and environmental assessment of recycling and reuse of electronic waste: Multiple case studies in Brazil and Switzerland. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 127, p. 42–55, 2017.

OLIVEIRA, R. P.; BENVENUTI, J.; ESPINOSA, D. C. R. A review of the current progress in recycling technologies for gallium and rare earth elements from light-emitting diodes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 145, p. 1-15. 2021.

OLIVEIRA, R. P.; BOTELHO JUNIOR, A. B.; ESPINOSA, D. C. R. Characterization of Wasted LEDs from Tubular Lamps Focused on Recycling Process by Hydrometallurgy. In: **Minerals, Metals and Materials Series**, 2020. Springer, p. 317–325. 2020.

OLIVEIRA, R. P. **Recuperação de ítrio a partir de resíduo de lâmpadas de LED tubulares por rota hidrometalúrgica**. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2022. 146p.

OPALIĆ, M.; KLJAJIN, M.; VUČKOVIĆ, K.; STROJARSTVA BRODOGRADNJE, F.; ZAGREBU, S. Disassembly Layout in WEEE Recycling Process. **Strojarstvo**, v. 52, n. 1, p. 51–58, 2010.

ORG, J.; GREBER, F. **Gallium and Gallium Compounds**. John Wiley & Sons, Ltd, p. 335-340, 2000.

PAN, Y. X.; WANG, W.; LIU, G. K.; SKANTHAKUMAR, S.; ROSENBERG, R. A.; GUO, X. Z.; LI, K. K. Correlation between structure variation and luminescence red shift in YAG:Ce. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 488, n. 2, p. 638–642, 2009.

PATEL, H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. **Applied Water Science**. Springer, 2019. v. 9, n. 3, p. 1-17. 2019.

PATEL, H. Review on solvent desorption study from exhausted adsorbent. **Journal of Saudi Chemical Society**. Elsevier, v. 25, n. 8, p. 1-11. 2021.

PATEL, P.; CHUDASAMA, U. Application of a novel hybrid cation exchange material in metal ion separations. **Separation Science and Technology**, v. 46, n. 8, p. 1346–1357, 2011.

PEELMAN, S.; KOOIJMAN, • D; SIETSMA, • J; YANG, • Y. Hydrometallurgical Recovery of Rare Earth Elements from Mine Tailings and WEEE. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 4, p. 367–377, 2018.

PETTER, P. M. H.; VEIT, H. M.; BERNARDES, A. M. Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones. **Waste Management**, v. 34, n. 2, p. 475–482, 2014.

POSTHUMA, N. E.; FLAMAND, G.; GEENS, W.; POORTMANS, J. Surface

passivation for germanium photovoltaic cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 88, n. 1, p. 37–45, 2005.

POURHOSSEIN, F.; MOUSAVI, S. M. Enhancement of copper, nickel, and gallium recovery from LED waste by adaptation of *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Waste Management**, v. 79, p. 98–108, 2018.

POURHOSSEIN, F.; MOUSAVI, S. M.; BEOLCHINI, F. Innovative bio-acid leaching method for high recovery of critical metals from end-of-life light emitting diodes. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 182, 2022.

PRADO, P. F. de A. **Reciclagem de Painéis Fotovoltaicos e Recuperação de Metais**. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2018. 136p.

RAO, S.; LIU, Z. qiang; WANG, D. xing; CAO, H. yang; ZHU, W.; ZHANG, K. fang; TAO, J. zhang. Hydrometallurgical process for recovery of Zn, Pb, Ga and Ge from Zn refinery residues. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 31, n. 2, p. 555–564, 2021.

RAO, S. R. Hydrometallurgical Processes. *In: Waste Management Series*. Elsevier, 2006. p. 71–108, 2006.

RAO, S.; WANG, D.; LIU, Z.; ZHANG, K.; CAO, H.; TAO, J. Selective extraction of zinc, gallium, and germanium from zinc refinery residue using two stage acid and alkaline leaching. **Hydrometallurgy**, v. 183, p. 38–44, 2019.

REBELLO, R. Z.; LIMA, M. T. W. D. C.; YAMANE, L. H.; SIMAN, R. R. Characterization of end-of-life LED lamps for the recovery of precious metals and rare earth elements. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 153, 2020.

RECOLIGHT. **Household luminaires & WEEE open scope - A guide for the Lighting Industry**. 2018.

RICHARDSON, J. A.; ABDULLAHI, A. A. Corrosion in Alkalis. *In: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. p. 1-17, 2018.

RITCEY, G. M. Solvent Extraction in Hydrometallurgy: Present and Future. v. 11, n. 2, p. 1–3, 2006.

ROCHA, T. B.; SANTOS, C.; PENTEADO, G. Life cycle assessment of a small WEEE reverse logistics system: Case study in the Campinas Area, Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 314, p.1-12, 2021.

ROGERS, D. S.; TIBBEN-LEMBKE, R. S. **Going Backwards : Reverse Logistics Trends and Practices**. p. 1-275, 1998.

RoHS Senate Bill No. 20. 2003.

SAHLSTRÖM, F.; ARRIBAS, A.; DIRKS, P.; CORRAL, I.; CHANG, Z. Mineralogical Distribution of Germanium, Gallium and Indium at the Mt Carlton High-Sulfidation Epithermal Deposit, NE Australia, and Comparison with Similar Deposits Worldwide. **Minerals**, v. 7, n. 11, p. 1-28, 2017.

SCHULZ, K. J.; DEYOUNG, J. H.; JR., SEAL R.R., I.; BRADLEY, D. C. 5G. *In: Critical mineral resources of the United States—Economic and environ-*

mental geology and prospects for future supply: U.S. Geological Survey Professional Paper 1802. p. H1– H35, 2017.

Semiconductor Today. p. 73–75, 2018.

SHEU, J.-K.; CHEN, F.-B.; WANG, Y.-C.; CHANG, C.-C.; HUANG, S.-H.; LIU, C.-N.; LEE, M.-L. Warm-white light-emitting diode with high color rendering index fabricated by combining trichromatic InGaN emitter with single red phosphor. **Optics Express**, v. 23, n. 7, 2015.

SHITTU, O. S.; WILLIAMS, I. D.; SHAW, P. J. Global E-waste management: Can WEEE make a difference? A review of e-waste trends, legislation, contemporary issues and future challenges. p. 549-563. 2020.

SHUKLA, N.; DHAWAN, N. Processing End-of-Life Tube Lights for Recovery of Rare Earth Oxides. **JOM**, v. 73, n. 4, p. 1090–1102, 2021.

SOCRATES, G. **Infrared Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts.** John Wiley & Sons, Ltd, v. 296, p. 221–222. 1994.

SONG, H.; WANG, C.; SEN, B.; LIU, G. China Factor: Exploring the Byproduct and Host Metal Dynamics for Gallium-Aluminum in a Global Green Transition. **Environmental Science and Technology**, v. 56, n. 4, p. 2699–2708, 2022.

SOUZA, G. D.; RODRIGUES, M. A.; SILVA, P. P.; GUERRA, W. Prata: Breve histórico, propriedades e aplicações. **Educación Química**, v. 24, n. 1, p. 14–16, 2013.

STATISTA. **LED penetration rate of the global lighting market based on sales from 2012 to 2030.** 2021.

SUZUKI, I.; KAKINUMA, A.; UEDA, M.; OMATA, T. Flux growth of β -NaGaO₂ single crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 504, p. 26–30, 2018.

SWAIN, B.; MISHRA, C.; KANG, L.; PARK, K. S.; LEE, C. G.; HONG, H. S. Recycling process for recovery of gallium from GaN an e-waste of LED industry through ball milling, annealing and leaching. **Environmental Research**, v. 138, p. 401–408, 2015.

SWAIN, B.; MISHRA, C.; LEE, K. J.; HONG, H. S.; PARK, K. S.; LEE, C. G. Recycling of GaN, a Refractory eWaste Material: Understanding the Chemical Thermodynamics. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 13, n. 2, p. 280–288, 2016.

TAKEHARA, Z. I. Dissolution and precipitation reactions of lead sulfate in positive and negative electrodes in lead acid battery. **Journal of Power Sources**, v. 85, n. 1, p. 29–37, 2000.

TAVAKOLI, H.; SEPEHRAN, H.; SEMNANI, F.; SAMADFAM, M. Recovery of uranium from UCF liquid waste by anion exchange resin CG-400: Breakthrough curves, elution behavior and modeling studies. **Annals of Nuclear Energy**, v. 54, p. 149–153, 2013.

TUNSU, C.; RETEGAN, T. Hydrometallurgical Processes for the Recovery of Metals from WEEE. **WEEE Recycling: Research, Development, and Policies**, p. 139–175, 2016.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Byproduct Metals and Rare-Earth Elements Used In the Production of Light-Emitting Diodes-Overview of Principal Sources of Supply and Material Requirements for Selected Markets Scientific Investigations Report 2012-5215**. p. 1-15, 2012.

USGS. **Mineral Commodity Summaries 2022 - Gallium**, 2022.

VAN DEN BOSSCHE, A.; VEREYCKEN, W.; HOOGERSTRAETE, T. Vander; DEHAEN, W.; BINNEMANS, K. Recovery of Gallium, Indium, and Arsenic from Semiconductors Using Tribromide Ionic Liquids. **sustainable chem. Eng**, v. 7, p. 14451–14459, 2019.

VAN DEVENTER, J. Selected Ion exchange applications in the hydrometallurgical industry. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, v. 29, n. 5–6, p. 695–718, 2011.

VILTANGE, M. Etude thermoanalytique de conditions de formation du gallate de sodium, I. **Journal of thermal analysis 1972 4:4**, v. 4, n. 4, p. 417–433, 1972.

VINHAL, J. T.; DE OLIVEIRA, R. P. De; COLETI, J. L.; ESPINOSA, D. C. R. Characterization of end-of-life LEDs : Mapping critical , valuable and hazardous elements in different devices. **Waste Management**, v. 151, p. 113–122, 2022.

WIDMER, R.; OSWALD-KRAPF, H.; SINHA-KHETRIWAL, D.; SCHNELLMANN, M.; BÖNI, H. Global perspectives on e-waste. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 25, n. 5 SPEC. ISS., p. 436–458, 2005.

WOOD, S. A.; SAMSON, I. M. The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium. **Ore Geology Reviews**, v. 28, n. 1, p. 57–102, 2006.

XAVIER, L. H.; CONTADOR, L.; FREITAS, E.; SIERPE, R.; MOFATI, L.; LAIO DE OLIVEIRA, M.; FONTES, A. **Diagnóstico da Mineração Urbana dos Resíduos Eletroeletrônicos no Brasil - Projeto Minare**. Centro de Tecnologia Mineral, CETEM, p. 8-138, 2023.

XAVIER, L. H.; OTTONI, M. **Economia Circular e Mineração Urbana - Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos**. Centro de Tecnologia Mineral, CETEM, p. 5-19, .2019

XAVIER, L. H.; OTTONI, M. **Mineração Urbana - Conceitos e Análise do Potencial dos Resíduos Eletroeletrônicos**. Centro de Tecnologia Mineral, CETEM, p. 1-197, 2021.

XIA, Z.; LIU, Q. Progress in discovery and structural design of color conversion phosphors for LEDs. **Progress in Materials Science**, v. 84, p. 59–117, 2016.

XIAO, L. S. Scattered and Rare Earth Metals. **Membrane-Based Separations in Metallurgy: Principles and Applications**, p. 205–225, 2017.

YADAV, P. J.; JOSHI, C. P.; MOHARIL, S. V. Two phosphor converted white LED with improved CRI. **Journal of Luminescence**, v. 136, p. 1–4, 2013.

YAGMURLU, B.; DITTRICH, C.; FRIEDRICH, B. Effect of aqueous media on the recovery of scandium by selective precipitation. **Metals**, v. 8, n. 5, p. 314, 2018.

YANG, T.; WANG, L.; LIANG, - Mei; CHEN, - Yang; ZOU, - Huawei. Cross-linked polyvinyl amidoxime fiber: a highly selective and recyclable adsorbent of gallium from Bayer liquor. **Iranian Polymer Journal**, v. 27, p. 589–597, 2018.

ZHAN, L.; XIA, F.; YE, Q.; XIANG, X.; XIE, B. Novel recycle technology for recovering rare metals (Ga, In) from waste light-emitting diodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 299, p. 388–394, 2015.

ZHANG, L.; XU, Z. A critical review of material flow, recycling technologies, challenges and future strategy for scattered metals from minerals to wastes. **Journal of Cleaner Production**, v. 202, p. 1001–1025, 2018.

ZHANG, S.; LIU, H.; PAN, D.; TIAN, J.; LIU, Y.; VOLINSKY, A. A. Complete recovery of Eu from BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ by alkaline fusion and its mechanism. **RSC Advances**, v. 5, n. 2, p. 1113–1119, 2015.

ZHANG, S.; ZHUANG, W.; HE, T.; LIU, Y.; LIU, R.; GAO, W.; HU, Y.; LONG, Z. Study on co-precipitation synthesized Y₃Al₅O₁₂:Ce yellow phosphor for white LED. **Journal of Rare Earths**, v. 28, n. 5, p. 713–716, 2010.

ZHANG, Y.; ZHAN, L.; XU, Z. Recycling Ag, As, Ga of waste light-emitting diodes via subcritical water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 408, p. 1–8, 2021.

ZHAO, Y.; FROST, R. L.; YANG, J.; MARTENS, W. N. Size and morphology control of gallium oxide hydroxide GaO(OH), nano- to micro-sized particles by soft-chemistry route without surfactant. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 10, p. 3568–3579, 2008.

ZHAO, Z.; LI, X.; CHAI, Y.; HUA, Z.; XIAO, Y.; YANG, Y. Adsorption Performances and Mechanisms of Amidoxime Resin toward Gallium(III) and Vanadium(V) from Bayer Liquor. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, p. 53–59, 2015.

ZHAO, Z.; YANG, Y.; XIAO, Y.; FAN, Y. Recovery of gallium from Bayer liquor: A review. **Hydrometallurgy**, v. 125–126, p. 115–124, 2012.

ZHENG, Q.; HE, C.; MENG, J.; FUJITA, T.; ZHENG, C.; DAI, W.; WEI, Y. Behaviors of Adsorption and Elution on Amidoxime Resin for Gallium, Vanadium, and Aluminium Ions in Alkaline Aqueous Solution. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, v. 39, n. 4, p. 373–398, 2021.

ZHMAKIN, A. I. Enhancement of light extraction from light emitting diodes. **Physics Reports**, v. 498, p. 189–241, 2011.

ZHOU, J.; ZHU, N.; LIU, H.; WU, P.; ZHANG, X.; ZHONG, Z. Recovery of gallium from waste light emitting diodes by oxalic acidic leaching. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 146, p. 366–372, 2019.

ZHUANG, D.; EDGAR, J. H. Wet etching of GaN, AlN, and SiC: a review. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 48, n. 1, p. 1–46, 2005.

ZISSIS, G.; BERTOLDI, P.; SERRENHO, T. **JRC Technical Report - Update on the Status of LED-Lighting world market since 2018.** p. 1-77, 2021.