

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

RAFAEL PIUMATTI DE OLIVEIRA

**Recuperação de ítrio a partir de resíduo de
lâmpadas de LED tubulares por rota
hidrometalúrgica**

São Paulo

2022

RAFAEL PIUMATTI DE OLIVEIRA

Recuperação de ítrio a partir de resíduo de lâmpadas de LED tubulares 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 (PQI) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

São Paulo

2022

RAFAEL PIUMATTI DE OLIVEIRA

Recuperação de ítrio a partir de resíduo de lâmpadas de LED tubulares 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 (PQI) 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 Crocche Romano Espinosa

Co-orientadora: Dra. Luciana Harue Yamane

São Paulo

2022

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, 14 de Dezembro de 2022

Assinatura do autor: Rafael Piumatti de Oliveira

Assinatura do orientador: [assinatura]

Catlogação-na-publicação

de Oliveira, Rafael Piumatti

Recuperação de ítrio a partir de resíduo de lâmpadas de LED tubulares por rota hidrometalúrgica / R. P. de Oliveira -- versão corr. -- São Paulo, 2022. 146 p.

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

1.Terras raras 2.Ítrio 3.Hidrometalurgia 4.Diodos emissores de luz 5.Mineração urbana I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe Adriana Piumatti de Oliveira e ao meu pai Henrique Oliveira de Sousa pelos esforços de vida e ensinamentos em minha formação. E ao meu irmão Daniel, que me motiva a ser um bom exemplo.

Também dedico este trabalho à pessoas especiais: minha avó Egle e meu tio Edgard, que sempre investiram na minha educação e formação espiritual; aos meus tios avós Marilene e Roberto Piumatti (*In Memoriam*) e ao casal Fátima e Antonio Mion, que me acolheram como filho no início da jornada do meu doutoramento; e aos meus avós David (*In Memoriam*), Marina (*In Memoriam*) e Francisco (*In Memoriam*).

Não menos importante dedico à minha namorada Anaelisa Augusto, que me suportou em quase todo meu doutorado, me apoiando incondicionalmente com amor e compreensão.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que em todo momento zela por nós.

A minha orientadora profa. Dra. Denise Espinosa, que me instigou a ir além, proporcionando crescimento intelectual e científico.

A minha coorientadora Dra. Luciana Yamane pelos esforços incontáveis, seriedade e disponibilidade.

Ao prof. Dr. Jorge Tenório, chefe do Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração, pela dedicação a este laboratório, garantindo espaço fértil ao desenvolvimento tecnológico e científico e formação de excelência aos seus alunos.

À Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pela estrutura disponibilizada, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela minha bolsa de doutorado e taxa de bancada (processo:164193/2018-9) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento de auxílio regular à minha pesquisa (processo: 2019/09669-7) e projeto temático (processo: 2019/11866-5).

À Camila Marinho do Programa PoliRecicla, André Rangel do CEDIR, José Pereira, Denilson e Edivaldo da Manutenção da Poli que auxiliaram na coleta e disponibilização do resíduo de lâmpadas de LED.

À técnica de laboratório Ana Carolina Fadel Dalsin, que nesses anos de convivência contribuiu muito além dos seus serviços de análise química prestados.

Aos meus amigos Vitor Magnoni, Gabriel Becalli, Luiz Fernando Sperandio, Dayan Marchezi, Felipe Sarnaglia, Bruna Figueiredo, Gabriel Soares, Thaiz Camilato, Arlen, Solayne e Anny Mazioli, que por muitos anos me acompanham, sendo fonte de força e alegrias.

Aos meus amigos que formaram um recanto capixaba em SP, Mariana e Romulo, Rafael e Gabi, Marcos Vinicius e Nadya.

Aos amigos Bruno Arpini, Leonnam Merízio, Ian Pompermayer, Giordano Paganoto e Cícero (Batata) pelo convívio dentro e fora do 83b e pela paciência com o "Rubinho".

Aos amigos e companheiros de laboratório do LAREX, Jonathan Vinhal, Thamiris Martins, Isabela Falconi, José Helber Vinco, Amilton Barbosa, Franco Garjulli, Rafael Borba, Ana Eluiza, Carol, Juliana Mendes, João Paulo, Denis, Nathália, Mari, Bárbara Penna, Roberta, Anastássia, David, Jeneson, Duda, Fernanda, Dani, Gabriel Gonçalves, Iara, Vilson, Lucas Guimarães, Bárbara Pereira, Gabriel Pacheco, Jorge Coleti, Carlos Rosario, Marcela Baltazar, Hugo, Giovanni Pavoski, Suzimara, Morgana, Jaqueline, Kayo, Tati, Paula, Raquel, Lidiane, Yara, Caio, Vanessa, Érika e Gabo.

Aos amigos adquiridos nesse curto período em SP, Wellen, Ninho, Douglas Nascimento, Marcelo Monteiro e Ualisson Bellon.

RESUMO

As lâmpadas de LED atualmente dominam o mercado de iluminação gerando conseqüentemente um volume crescente de resíduos. A presença de metais críticos e de interesse econômico, como o Y, Ga, Cu, Au e a Ag, tornam o LED uma fonte de material secundário potencial, porém ainda inexplorada comercialmente. Vislumbrando motivar o tratamento do resíduo de lâmpadas de LED e favorecer sua valorização e reciclagem, o presente trabalho teve por objetivo a recuperação de Y a partir de lâmpadas LED por rota hidrometalúrgica. Para tal, foram realizadas a coleta e o desmantelamento; caracterização do resíduo; estudo do pré-processamento, extração e recuperação de metais. As lâmpadas tubulares de LED branco frio foram coletadas e desmanteladas para separação dos dispositivos LED. A caracterização dos dispositivos LED mostrou um teor (%m/m) de 0,5% de Y; 0,02% de Ga; 0,01% de Au; 0,16% Ag; 7% de Pb; 11% de Sn; 0,6% de Bi; 20% de Cu; 28% de Fe e 7% de Zn. O Y foi detectado em partículas de aluminato, encapsuladas em silicone. Portanto, foi adotada a fusão alcalina a 700°C por 3h, relação NaOH/LED 1:1 para o pré-processamento dos dispositivos LED. Por meio da lixiviação em HNO₃ 2,5 mol/L, por 20 min a 90°C, 91% do Y foi lixiviado. A purificação do licor foi realizada por extração por solventes, com 97% de extração do Y em CYANEX 923, diluído a 10% em querosene, pH 0,5, FA/FO 1:1, 25°C, em único estágio, e reextração de 98% do Y em HCl 4 mol/L, em dois estágios contracorrente, 25°C, FA/FO 1:1. A recuperação do Y foi realizada no licor purificado concentrado 10x por evaporação, através da precipitação como oxalato, obtendo-se o Y₂O₃ com 99,75% de pureza após calcinação a 800°C por 2h. Por fim, a rota hidrometalúrgica proposta permitiu a recuperação de 86,5% do Y, mostrando ser viável tecnicamente, possibilitando a reinserção do Y no mercado.

Palavras-chave: Terras raras. Ítrio. Hidrometalurgia. Diodos emissores de luz. Mineração urbana.

ABSTRACT

LED lamps currently dominate the lighting market and consequently generate an increasing volume of waste. The presence of critical and economically interesting metals, such as Y, Ga, Cu, Au, and Ag, make LED a potential secondary raw material but still unexplored commercially. To motivate the treatment of LED lamp waste and favor its valorization and recycling, the present work aimed to recover Y from LED lamps by the hydrometallurgical route. To this end, the collection and dismantling; characterization of the residue; study of pre-processing, extraction, and recovery of metals were carried out. The cold white LED tubular lamps were collected and dismantled for separation from the LED devices. Characterization of the LED devices showed a content (%m/m) of 0.5% Y; 0.02% Ga; 0.01% Au; 0.16% Ag; 7% Pb; 11% Sn; 0.6% Bi; 20% Cu; 28% Fe and 7% Zn. Y was detected in aluminate particles encapsulated in silicon. Therefore, alkaline melting at 700°C for 3h, NaOH/LED ratio 1:1, was adopted for the pre-processing of the LED devices. By leaching in 2.5 mol/L HNO₃ for 20 min at 90°C, 91% of Y was leached out. Purification of the liquor was performed by solvent extraction, with 97% extraction of Y in CYANEX 923, diluted to 10% in kerosene, pH 0.5, FA/FO 1:1, 25°C, single-stage, and re-extraction of 98% of Y in HCl 4 mol/L, two-stage countercurrent, 25°C, FA/FO 1:1. Y recovery was performed in the purified liquor concentrated 10x by evaporation, through precipitation as oxalate, obtaining Y₂O₃ with 99.75% purity after calcination at 800°C for 2h. Finally, the proposed hydrometallurgical route allows the recovery of 86.5% of Y, showing to be technically feasible, through the reinsertion of the metal into the market.

Keywords: Rare earths. Yttrium. Hydrometallurgy. Light Emitting Diodes. Urban mining.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Eficiência luminosa e vida útil dos produtos de iluminação (WEISBUCH, 2018).	18
Tabela 2 – Compilado de dados da caracterização de lâmpadas e dispositivos LED na literatura (valores em ppm).....	24
Tabela 3 – Materiais críticos possivelmente encontrados no LED, da lista divulgada pela UE em 2020, suas aplicações, principal produtor e taxa de contribuição da reciclagem (Adaptado de EUROPEAN COMMISSION, 2020).	33
Tabela 4 – Eficiência de extração na lixiviação de minérios de ETRs e parâmetros avaliados.	38
Tabela 5 – Extração por solventes de terras raras em licores de lixiviação em diferentes materiais primários e secundários.	41
Tabela 6 – Demanda mundial estimada de metais críticos em LEDs brancos (BUCHERT et al., 2012).	44
Tabela 7 – Parâmetros do estudo de lixiviação do LED tratado por fusão alcalina...	74
Tabela 8 – Extratantes orgânicos comumente utilizados na extração de terras raras e metais de transição e respectiva estrutura química (XIE et al., 2014; SWAIN e MISHRA, 2019).	76
Tabela 9 – Combinações de espécies nos licores sintéticos de reextração e concentração por evaporação para simulação no <i>software</i> Hydra-Medusa.	80
Tabela 10 – Dados do resíduo de lâmpadas de LED pós-consumo coletadas na USP.	82
Tabela 11 – Composição gravimétrica das lâmpadas de LED tubulares (tubo de vidro e tubo polimérico).	86
Tabela 12 – Concentração de metais na amostra de dispositivos LED caracterizada por diferentes rotas	90
Tabela 13 – Extração de Y com o pré-processamento dos LEDs por calcinação, moagem e lixiviação alcalina.	100
Tabela 14 – Concentração de metais no licor de lixiviação após 20 min, em HNO ₃ 2,5 mol/L, a 90°C, relação S/L 1/20 do resíduo lavado da fusão alcalina dos dispositivos LED.	111
Tabela 15 – Extração de metais do licor de lixiviação com D2EHPA diluído a 10% (v/v) em querosene em pH de -0,2 a 2,0 e temperaturas de 25°C e 60°C, FA/FO = 1:1, tempo de 15 min.	113
Tabela 16 - Extração de metais do licor de lixiviação com ALAMINE 336 diluído a 10% (v/v) em querosene em pH de -0,2 a 1,5 e temperaturas de 25°C e 60°C, FA/FO = 1:1, tempo de 15 min.	114
Tabela 17 - Extração de metais do licor de lixiviação com CYANEX 923 diluído a 10% (v/v) em querosene em pH de -0,2 a 1,5 e temperaturas de 25°C e 60°C, FA/FO = 1:1, tempo de 15 min.	115
Tabela 18 – Concentração de metais na fase orgânica de Cyanex 923 após extração da solução sintética de lixiviação do resíduo da fusão alcalina LED em pH ajustado a 0,5, a 25°C, relação FA/FO 1:1, por 15 min.	120
Tabela 19 – Reextrações de metais da fase orgânica em diferentes ácidos (H ₂ SO ₄ , HNO ₃ e HCl) em concentrações de 0,1 mol/L a 5 mol/L.	120

Tabela 20 – Reextrações de metais da FO carregada com HCl 4 mol/L variando-se a relação FA/FO.....	121
Tabela 21 – Concentração aproximada de metais na fase aquosa após reextração em HCl 4 mol/L.....	123
Tabela 22 - Precipitação de metais na solução de lixiviação por ajuste de pH.	123
Tabela 23 – Espécies sólidas formadas nos diagramas de especiação simulados no <i>software</i> Hydra-Medusa em precipitação por saturação da solução por evaporação, precipitação pela adição de NaOH, Na ₂ SO ₄ e H ₂ C ₂ O ₄ em soluções de reextração bruta e concentradas por evaporação.	124
Tabela 24 - Recuperação de metais na precipitação com H ₂ C ₂ O ₄ em pó e em solução, com e sem a lavagem do precipitado, pH de precipitação e composição do óxido obtido por calcinação dos precipitados.	125
Tabela 25 – Processos de recuperação de materiais de LED e resíduos correlatos.	144
Tabela 26 – Concentração dos metais determinada por ICP-OES em cada rota de caracterização dos dispositivos LED.	146

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fenômeno da eletroluminescência em LEDs pela recombinação elétron/vazio (WEISBUCH, 2018).	21
Figura 2 – Formatos construídos dos chips de LED. a) Chip invertido. b) Pirâmide truncada invertida (ZHMAKIN, 2011).	22
Figura 3 – Exemplos da estrutura dos dispositivos LED (LUO E HU, 2014).	22
Figura 4 – Processo de manufatura de LED branco (OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS e SIEMENS CORPORATE TECHNOLOGY, 2009).	26
Figura 5 – Metodologia de classificação de materiais como críticos (Adaptado de OLIVEIRA, BENVENUTI e ESPINOSA, 2021).	32
Figura 6 – Avanço da produção mineral de terras raras nos últimos 5 anos (USGS, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022).	36
Figura 7 – Processo de recuperação de Ga do resíduo de GaN (SWAIN et al., 2015c).	47
Figura 8 – Processo de recuperação de Ga/In por pirometalurgia e destilação à vácuo (ZHAN et al. 2015).	49
Figura 9 – Fluxograma da rota experimental de extração do ítrio de LEDs.	60
Figura 10 – Componentes da lâmpada de LED tubular e do dispositivo LED.	62
Figura 11 – Procedimento de remoção das tiras com LEDs do tubo de vidro.	63
Figura 12 – Aparato para remoção mecânica dos dispositivos LEDs da tira.	63
Figura 13 – Fluxograma esquemático das análises de caracterização dos componentes da lâmpada de LED	64
Figura 14 – Fluxograma das rotas de pré-processamento e digestão de amostras de dispositivos LED para determinação da concentração de metais. Observações: numerações de 1 a 6 são referentes às respectivas Rotas 1 a 6.	67
Figura 15 – Fluxograma esquemático do estudo exploratório da influência dos pré-processamentos na extração do ítrio por lixiviação ácida.	70
Figura 16 – Aparato experimental de lixiviação agitada, aquecida e em refluxo.	73
Figura 17 – Rota experimental do estudo da precipitação nos licores do processo hidrometalúrgico de obtenção do Y a partir de resíduo de lâmpadas LED.	79
Figura 18 – Partes da lâmpada de LED desmontada: tubo, tira de suporte dos LEDs, conectores e dispositivo LED.	84
Figura 19 – Imagem de elétrons retroespalhados das partículas de fósforo de terras raras no polímero encapsulante do dispositivo LED e seus respectivos espectros EDS.	87
Figura 20 – Imagem de elétrons retroespalhados do chip de LED e EDS do diodo.	88
Figura 21 – Imagem de elétrons retroespalhados do anodo (a) e catodo (b) do dispositivo LED e microanálises EDS das regiões do anodo (c) e catodo (d).	88
Figura 22 – Imagem de elétrons retroespalhados do precipitado de AgCl presente no resíduo da digestão do LED (Rota 5) e respectiva microanálise EDS.	91
Figura 23 – Sobreposição dos espectros FTIR-ATR das amostras do encapsulante (a), polímero estrutural do dispositivo LED (b), tubo (c) e conector das lâmpadas de LED (d) com os padrões dos respectivos polímeros identificados.	95
Figura 24 – Curva DTG/TG do encapsulante do dispositivo LED em ar sintético.	97
Figura 25 – Curvas termogravimétricas de calcinação (a) e pirólise do LED (b).	98

Figura 26 – Representação esquemática do dispositivo LED e do fósforo de ETR.	100
Figura 27 – Aparência dos dispositivos LEDs cominuídos em diferentes tempos de moagem.	102
Figura 28 – Efeito da concentração de HNO ₃ (solução lixiviante) na extração de Y <i>versus</i> tempo, com razão S/L 1/20 e a temperatura de 90°C.	104
Figura 29 - Efeito da temperatura na extração de Y <i>versus</i> tempo, com razão S/L 1/20 e concentração de 2,5 mol/L HNO ₃	106
Figura 30 – Precipitado formado lavado e filtrado obtido a partir da lixiviação do resíduo da fusão alcalina do dispositivo LED em ácido nítrico 2,5 mol/L, a 50°C (a); e o espectro obtido pela análise por FTIR-ATR (b).	107
Figura 31 – Mecanismo de formação da sílica gel a partir do Si(OH) ₄ (Adaptado de Botelho Junior, Espinosa e Tenório; 2021).	108
Figura 32 – Difratoograma de análise DRX da torta de lixiviação em HNO ₃	109
Figura 33 – Efeito da relação sólido/líquido na extração de Y <i>versus</i> tempo, à temperatura de 90°C e concentração de 2,5 mol/L de HNO ₃	110
Figura 34 – Extração média de metais do licor de lixiviação com CYANEX 923 diluído a 10% (v/v) em querosene em pH de -0,2 a 1,8 e temperatura de 25°C, FA/FO = 1:1, tempo de 15 min.	116
Figura 35 – Extração média de metais do licor de lixiviação com CYANEX 923 diluído em concentrações de 5% a 25% (v/v) em querosene em pH de 0,5 e temperatura de 25°C, FA/FO = 1:1, tempo de 15 min.	117
Figura 36 – Diagrama de McCabe-Thiele do Y com isoterma obtida através da variação da relação FA/FO (1:5; 1:4; 1:2; 1:1; 2:1; 4:1) em extração com Cyanex 923 10% em querosene, pH 0,5, temperatura de 25°C e tempo de 15 min.	119
Figura 37 – Modelo esquemático do processo de extração por solventes do licor de lixiviação do LED em pH 0,5 com CYANEX 923 diluído a 10% em querosene em contracorrente, 2 estágios, relação FA/FO 2:1, 25°C.	119
Figura 38 – Diagrama de McCabe-Thiele da reextração do Y em HCl 4 mol/L.	122
Figura 39 – Diagramas de especiação de metais na solução de reextração concentrada 10x em meio de oxalato.	127
Figura 40 – Difratoogramas de raios X dos precipitados de oxalato calcinados obtidos pela adição de ácido oxálico em solução pH = -0,5 (a), em solução pH = 0 (b) e em pó (c).	128
Figura 41 – Fluxograma global do processo de recuperação de Y a partir do resíduo de lâmpadas de LED.	129

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO	12
1.2	CONTRIBUIÇÕES AOS OBJETIVOS DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL	14
1.3	CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS	15
1.4	CONTRIBUIÇÕES TÉCNICAS.....	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1	DIODOS EMISSORES DE LUZ	17
2.1.1	História.....	18
2.1.2	Fundamentos dos LEDs.....	20
2.1.3	Estrutura e composição	21
2.1.4	Cadeia produtiva e mercado	25
2.2	RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS	27
2.2.1	Legislação e a logística reversa.....	29
2.2.2	LEDs como resíduo de equipamento eletroeletrônico.....	30
2.3	MATERIAIS CRÍTICOS	31
2.4	ELEMENTOS TERRAS RARAS.....	34
2.4.1	Ocorrência e produção.....	35
2.4.2	Rota hidrometalúrgica para obtenção de ETRs	36
2.4.3	Aplicações dos ETRs.....	43
2.5	METAIS CRÍTICOS NOS PRODUTOS DE ILUMINAÇÃO	43
2.6	PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO DE METAIS EM LED E FONTES SECUNDÁRIAS CORRELATAS	44
2.6.1	Recuperação de Ga de materiais secundários	45
2.6.2	Recuperação de ETR de resíduos de material luminescente .	51
2.6.3	Estado da arte na recuperação de metais a partir de LED	56
3	OBJETIVOS.....	59
4	MATERIAIS E MÉTODOS	60
4.1	DESMANTELAMENTO DAS LÂMPADAS DE LED.....	61
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS LÂMPADAS DE LED TUBULARES	64
4.2.1	Composição gravimétrica.....	64
4.2.2	Composição polimérica.....	65
4.2.3	Análise térmica	65
4.2.4	Composição metálica.....	66
4.3	ENSAIOS PRELIMINARES DE PRÉ-PROCESSAMENTO DOS LEDs.....	69
4.3.1	Estudo da calcinação.....	71
4.3.2	Estudo da moagem	71
4.3.3	Lixiviação alcalina	72

4.3.4 Fusão alcalina.....	72
4.4 EXTRAÇÃO DO ÍTRIO: DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DE LIXIVIAÇÃO ÁCIDA	73
4.5 PURIFICAÇÃO DO LICOR CONTENDO ÍTRIO POR EXTRAÇÃO POR SOLVENTES.....	75
4.5.1 Preparo das fases aquosa e orgânica.....	75
4.5.2 Extração por solventes do ítrio no licor sintético	77
4.5.3 Estudo da reextração de metais da fase orgânica	77
4.6 RECUPERAÇÃO DE ÍTRIO: CONCENTRAÇÃO POR EVAPORAÇÃO E PRECIPITAÇÃO SELETIVA PARA OBTENÇÃO DE Y_2O_3	78
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
5.1 DESMANTELAMENTO DAS LÂMPADAS DE LED.....	82
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS LÂMPADAS DE LED TUBULARES	85
5.2.1 Composição gravimétrica.....	85
5.2.2 Análise MEV-EDS.....	87
5.2.3 Determinação da concentração de metais.....	89
5.2.4 Determinação da fração polimérica	94
5.2.5 Análise Térmica	97
5.3 ENSAIOS PRELIMINARES DE PRÉ-PROCESSAMENTO DOS LEDs99	
5.4 EXTRAÇÃO DO ÍTRIO: DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DA LIXIVIAÇÃO ÁCIDA	104
5.4.1 Efeito da concentração de HNO_3 na lixiviação do resíduo da fusão alcalina do dispositivo LED	104
5.4.2 Efeito da temperatura de lixiviação	105
5.4.3 Efeito da relação sólido/líquido	110
5.4.4 Discussão geral da lixiviação em HNO_3	111
5.5 PURIFICAÇÃO DO LICOR CONTENDO ÍTRIO POR EXTRAÇÃO POR SOLVENTES.....	112
5.5.1 Avaliação preliminar do extratante.....	113
5.5.2 Avaliação da concentração de CYANEX 923	117
5.5.3 Avaliação da relação FA/FO na extração com Cyanex 923..	118
5.5.4 Avaliação da reextração do Y em H_2SO_4 , HNO_3 e HCl.....	120
5.5.5 Avaliação da relação FA/FO na reextração com HCl.....	121
5.6 RECUPERAÇÃO DO ÍTRIO: CONCENTRAÇÃO POR EVAPORAÇÃO E PRECIPITAÇÃO SELETIVA PARA OBTENÇÃO DO Y_2O_3	123
5.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	128
6 CONCLUSÕES.....	131
REFERÊNCIAS.....	133
APÊNDICE A – Revisão da literatura dos processos de recuperação de materiais em LED e resíduos correlatos	144

APÊNDICE B – Determinação da concentração metálica na amostra de LED caracterizada por diferentes rotas	146
--	-----

1 INTRODUÇÃO

Os diodos emissores de luz (LEDs) são componentes integrantes de equipamentos eletroeletrônicos, como as lâmpadas de LED, que dominaram o mercado de iluminação devido à eficiência energética, bem como a ausência do elemento perigoso (Hg), este presente nas lâmpadas fluorescentes. Com a expansão desse mercado, concomitantemente, ocorre o aumento do descarte de resíduos de lâmpadas de LED.

O volume crescente de resíduos de lâmpada de LED evidenciam a necessidade de, juntamente com as outras categorias de resíduo de equipamento eletroeletrônico (REEE), serem gerenciados não só pela inerente questão ambiental, como para valorizá-lo como fonte secundária de metais críticos, à exemplo dos elementos terras raras (ETRs), do Ga e In, além dos valiosos (FANG et al., 2018; MIZANUR RAHMAN et al., 2017).

Os ETRs são considerados metais críticos em função da vulnerabilidade no fornecimento e uso em aplicações de tecnologia devido às respectivas propriedades distintas e bem específicas dos mesmos (EASAC, 2016). O Y faz parte do grupo dos ETRs e ocorre na forma dispersa e em minérios de baixo teor, associados à elementos radioativos como U e Th. As questões envolvendo os ETRs são a difícil separação devido às semelhanças químicas, além do desbalanceamento na produção, visto que são encontrados juntos em diferentes minérios, porém em concentrações distintas (TUNSU et al., 2015).

As lâmpadas de LED branco são uma tecnologia de iluminação emergente, que promete substituir todo tipo de produto de iluminação anterior atingindo mais de 95% do mercado até 2030 (MIZANUR RAHMAN et al., 2021). Com isso, faz-se necessário estudar uma rota de recuperação de metais críticos do resíduo de lâmpada de LED pós-consumo, implementando novas tecnologias de reciclagem e evitando a perda desses metais no resíduo descartado não processado. Além disso, o tratamento do resíduo de lâmpadas de LED pode também evitar a possibilidade de liberar metais perigosos ao meio ambiente com o descarte indevido.

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

Apesar da criticidade dos ETRs e do potencial das lâmpadas de LED como respectiva fonte secundária, a literatura existente na reciclagem de lâmpadas

LED ainda é escassa, como apontado por Mizanur Rahman (2017). Entretanto, alguns estudos sobre caracterização do resíduo de LED (CENCI et al., 2020b; CENCI et al., 2020a; KUMAR et al., 2019; LIM et al., 2013; ZAMPROGNO REBELLO et al., 2020; VINHAL et al. 2022), pré processamento físico com separação e concentração de frações metálicas de interesse (CENCI et al., 2021; MARTINS, TANABE e BERTUOL, 2020) e processos extrativos, que envolvem tanto rotas pirometalúrgicas, quanto hidrometalúrgicas (ANNONI et al., 2019; MAAREFVAND, et al. 2020; MURAKAMI, NISHIHAMA e YOSHIZUKA, 2015; NAGY et al., 2017; ZHOU, et al., 2019; ZHAN et al.; 2018) podem ser encontrados para resíduos de LED de forma geral (resíduos da indústria LED, telas LED e dispositivos LED), não necessariamente a partir de lâmpadas.

Os principais metais abordados para recuperação a partir do resíduo de LEDs são o Au, Ag, Ga, In, Cu e Ni (POURHOSSEIN et al., 2021), existindo uma lacuna na literatura com relação à recuperação dos ETR em resíduos de LED, sendo encontrado apenas o estudo realizado por Ruiz-Mercado et al. (2017), que propôs uma rota teórica de recuperação de diferentes terras raras provenientes de resíduo de telas planas LCD-LED.

Diante do exposto, tem-se como problema a carência de estudos visando a recuperação de ETRs em uma rota hidrometalúrgica a partir de lâmpadas de LED. A presente pesquisa explorou uma rota hidrometalúrgica envolvendo etapas de pré-processamento, lixiviação ácida, purificação e recuperação.

A carência de estudos sobre a recuperação de ETRs a partir do resíduo de LED motivaram a busca por resíduos correlatos, a fim de enriquecer a revisão da literatura, como é o caso do resíduo de lâmpadas fluorescentes. Diferente dos LEDs, as lâmpadas fluorescentes possuem um conteúdo superior de ETRs (3% de material luminescente com 13% de ETRs) e materiais luminescentes diversos (YOX, CAT, BAM, LAP, CBT), dos quais os que mais se aproximam dos LEDs brancos são os aluminatos (LIM et al., 2013; SATO et al., 2016; INNOCENZI et al., 2018).

Cabe ressaltar, que essas estruturas de aluminatos são desafios já existentes na reciclagem de lâmpadas fluorescentes, devido à resistência química (LIU et al., 2019 e YURRAMENDI et al., 2019). A literatura reporta o processo de fusão alcalina ou a ativação mecânica como soluções, os quais

causam desordem na estrutura cristalina e destroem os espinélios de aluminatos (LIANG et al., 2016; HE et al., 2018; e WU et al., 2014).

A literatura sobre lixiviação de ETRs do resíduo das lâmpadas fluorescentes é vasta, sendo estudados diferentes lixivantes, principalmente os ácidos inorgânicos comuns (H_2SO_4 , HCl e HNO_3) (DE MICHELIS et al., 2011; TUNSU et al., 2015; TUNSU et al., 2016; TANVAR e DHAWAN, 2019; INNOCENZI et al., 2018).

No âmbito da purificação de licores de ETRs existe uma vasta literatura tanto para materiais primários (QI, 2018; XIE et al., 2014; HIDAYAH e ABIDIN, 2018; ALY et al. 2016), quanto para secundárias, como as lâmpadas fluorescentes (AMATO et al., 2019; SWAIN e MISHRA, 2019; PRADHAN et al., 2020). Entretanto, ainda há lacunas para reciclagem de resíduos de LED, com somente um trabalho propondo uma rota teórica contendo a extração por solventes para separação de terras raras (RUIZ-MERCADO et al., 2017).

Por fim, os estudos de recuperação dos ETRs em licores purificados envolvem comumente a precipitação como oxalatos, devido a baixa solubilidade dos oxalatos de ETRs (NAWAB, YANG e HONAKER, 2022; SARATALE et al., 2020).

1.2 CONTRIBUIÇÕES AOS OBJETIVOS DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

O presente trabalho também vai ao encontro dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável propostos pela Organização das Nações Unidas na Agenda 2030, estando relacionado aos objetivos 6, 9, 11 e 12 (GIGLIOTTI; SCHMIDT-TRAUB e BASTIANONI, 2019).

No objetivo 6 (*“Assegurar a disponibilidade e gestão sustentável da água e saneamento para todos”*), a proposta de recuperação de metais das lâmpadas LED com o intuito de fomentar a sua reciclagem é uma forma de assegurar o saneamento e água potável minimizando a liberação de metais tóxicos, como é o caso do Pb e As possivelmente presentes em LEDs. A meta 6.3 está mais próximo nesse sentido: *“Até 2030, melhorar a qualidade da água [...] minimizando a liberação de produtos químicos e materiais perigosos [...] aumentando substancialmente a reciclagem e reutilização segura globalmente.”*

No objetivo 9 (*“Construir infraestruturas resilientes, promover a industrialização inclusiva e sustentável e fomentar a inovação”*), o uso de lâmpadas LED por si só já contribui para a modernização de infraestrutura com a redução do consumo energético em produtos de iluminação, conforme as metas 9.1 e 9.4. Entretanto, a presente pesquisa é fruto de investimento para o fortalecimento científico e tecnológico em processos de recuperação de metais críticos do resíduo de LEDs, tornando ainda mais sustentável a inserção dos mesmos no mercado, através do fomento de uma economia circular, na qual as lâmpadas ao fim da vida útil possam ser recicladas e os materiais reutilizados como materiais secundários obtidos por mineração urbana, conforme meta 9.5.

No objetivo 11 (*“Tornar as cidades e os assentamentos humanos inclusivos, seguros, resilientes e sustentáveis”*), assim como no objetivo 9 (metas 11.3, 11.6 e 11.a), os investimentos na presente pesquisa geram a base científica para a construção de um processo de reciclagem de lâmpadas LED, apoiando o desenvolvimento sustentável nos assentamentos humanos. Além disso, há fomento à gestão do resíduo de lâmpadas LED, reduzindo o impacto ambiental negativo das cidades.

No objetivo 12 (*“Assegurar padrões de produção e consumo sustentáveis”*), a recuperação de metais dos resíduos de lâmpadas LED contribui na re-inserção dos metais na cadeia produtiva, reduzindo o consumo de recursos naturais primários, além na redução de resíduo destinado aos aterros sanitários, estando alinhado nas metas 12.2 e 12.5.

1.3 CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS

Visando a recuperação do Y do resíduo de lâmpadas LED, atendendo à lacuna na literatura já mencionada, as principais contribuições científicas deste trabalho foram a caracterização do resíduo de lâmpadas LED do tipo branco frio, apontando diferentes métodos para determinação de metais presentes nesse resíduo e a composição de diferentes partes da lâmpada; a investigação de rotas de pré-processamento, inclusive a fusão alcalina, que como foi apontado é um processo que visou superar o obstáculo de resistência química dos aluminatos contendo ETRs, além da lixiviação para a extração de Y em fase aquosa; a avaliação de extratantes orgânicos seletivos para o Y para purificação de licor; e de agentes precipitantes para recuperação de ETRs ou remoção de impurezas.

1.4 CONTRIBUIÇÕES TÉCNICAS

A principal contribuição foi avaliar a viabilidade técnica da rota hidrometalúrgica proposta de recuperação de Y a partir de resíduo de lâmpadas LED. Para isso, foram avaliados: o desmantelamento para concentração da fração rica em metais críticos no resíduo de lâmpadas LED; as técnicas de pré-processamento do resíduo, através de moagem, calcinação, lixiviação e fusão alcalina, sendo esta última já aplicada aos minérios de terras raras (SADRİ; NAZARI e GHAREMAN, 2017; EL-HADY et al., 2016; ZHAO; PAN; LIU, 2016) e em resíduos de lâmpadas fluorescentes (LIANG et al., 2016; WU et al., 2014).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão abordados os conceitos dos LEDs, suas relações com os materiais críticos, dentre eles os ETRs e a potencial recuperação desses materiais a partir dos resíduos gerados no descarte de LEDs ao fim da vida útil. Além disso, estarão presentes os conceitos de REEE e as respectivas legislações, bem como da mineração urbana. Por fim, serão apontadas tecnologias existentes que podem ser aplicadas para recuperação de metais críticos de resíduos correlatos e os LEDs.

2.1 DIODOS EMISSORES DE LUZ

Os materiais semicondutores revolucionaram o mundo da eletrônica e óptica através de suas propriedades que permeiam a condução e o isolamento do fluxo elétrico e a emissão de luz. As propriedades dos semicondutores se alternam por meio da dopagem desses materiais com átomos receptores ou doadores de elétrons, formando assim os semicondutores do tipo “p” ou tipo “n”, respectivamente (SANDERSON; SIMONS, 2014).

A junção dos dois tipos de semicondutores forma o chamado diodo, como o LED, que permite a passagem de corrente elétrica em um único sentido e em composição específica é capaz de emitir luz. Este fenômeno é chamado de eletroluminescência. Sendo assim, os LEDs são diodos formados por semicondutores “p” e “n” (SANDERSON; SIMONS, 2014).

Os LEDs são dispositivos da tecnologia chamada de iluminação de estado sólido. Tal tecnologia tem emergido no mercado de iluminação, devido ao seu potencial de eficiência energética e versatilidade em aplicações, que permite o ajuste de cor, brilho, e temperatura de cor, possibilitando arquitetar inúmeros projetos de iluminação. As lâmpadas, letreiros, luzes de sinalização, telas de cristal líquido (LCD) de computadores, televisores, *tablets* e *smartphones* são alguns exemplos (ALMEIDA et al., 2014).

As tecnologias tradicionais de iluminação atingiram seu máximo de desempenho e com a redução do custo dos LEDs e sua constante inovação em eficiência energética e longevidade, os LEDs começaram a liderar no mercado ainda antes de 2020 (ALMEIDA et al., 2014; MCKINSEY & COMPANY, 2012). A Tabela 1 mostra os diferentes produtos de iluminação, suas eficiências e tempo médio de vida útil (WEISBUCH, 2018).

Tabela 1 – Eficiência luminosa e vida útil dos produtos de iluminação (WEISBUCH, 2018).

Tipo de lâmpada	Eficiência luminosa (lm/W)	Vida útil (h)
Lâmpada a óleo/velas	0,3	-
Lâmpada a gás/querosene	2	-
Incandescente	10	1000
Halogêneos	15-20	3000
Tubo fluorescente	60-100	20000
Fluorescente compacto	50-75	10000
Metal haleto	60-115	15000
Sódio baixa pressão	100-200	15000
Sódio alta pressão	100-150	15000
LED	80-200	50000

Observa-se da Tabela 1 que, com a evolução das tecnologias de iluminação, houve um aumento da eficiência luminosa, sendo o LED a melhor tecnologia até então. Outra vantagem dos LEDs é o tempo de vida útil, que pode ser até 50 vezes maior que as lâmpadas incandescentes (com até 20 vezes mais eficiência luminosa) e 2,5 vezes maior que o tubo fluorescente (com o dobro de eficiência luminosa) (ALMEIDA et al., 2014).

Com isso, tais características dos LEDs reiteram a causa de sua dominância no mercado e substituição das tecnologias anteriores. Apesar dos benefícios, algumas preocupações com os LEDs já foram apresentadas na literatura como a poluição visual causada pela luz azul de LEDs branco frio, a influência da temperatura ambiente no desempenho e a necessidade de gerenciamento térmico para prolongar a vida útil (ALMEIDA et al., 2014)

2.1.1 História

Até o fim do século 19, a iluminação artificial em todo o mundo era baseada na luz emitida por chama, evoluindo das tochas até as lamparinas a querosene. No mesmo século, o gás, o querosene e a eletricidade mudaram rapidamente as formas de iluminação artificial e expandiram seu uso pela sociedade (WEISBUCH, 2018).

Com a invenção da eletricidade, surgiram as lâmpadas de luz elétrica (com Thomas Edison, em 1879), filamento de tungstênio (1913) e as lâmpadas de descarga em gás, ou fluorescentes (anos 1930) (WEISBUCH, 2018). Até então, os processos de conversão de diferentes formas energéticas em luz era realizado de forma ineficiente, pois as perdas térmicas reduziam o rendimento desta conversão. A lâmpada incandescente, por exemplo, convertia

aproximadamente 5% da energia em luz. Foi então que, com a eletroluminescência, teve o início da iluminação por LEDs (ALMEIDA et al., 2014).

Em 1907, Henry Joseph Round estudou os efeitos de correntes elétricas em cristais de SiC, observando sua luminescência, apesar do foco de suas pesquisas se voltarem a tecnologias de comunicação e rádio. O russo Oleg Vladimirovich Losev, em 1922, também observou a eletroluminescência e continuou investigando os efeitos da emissão de luz até 1942. Concomitantemente, Georges Destriau estudou a eletroluminescência em ZnS, por volta de 1936. Na década de 1940, os semicondutores foram amplamente estudados, culminando na criação dos transistores, em 1947 (WEISBUCH, 2018).

Posteriormente, na década de 1950, a teoria dos diodos de materiais semicondutores explicou a eletroluminescência pela combinação de elétrons e vazios nas bandas semicondutoras “p” e “n”. Surgem assim os LEDs de emissão no infravermelho baseado nos compostos de GaSb, GaAs, InP e GeSi (GAYRAL, 2017; WEISBUCH, 2018).

Em 1962, surgiu o primeiro LED fabricado industrialmente, por deposição química de vapor de camadas de $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$, com emissão no vermelho, fabricado na General Electric por Nick Holonyak (WEISBUCH, 2018). Nas décadas de 70 e 80, os semicondutores e seus métodos de produção foram aprimorados, levando a LEDs com várias cores, aplicados em indicadores luminosos de relógios e calculadoras (GAYRAL, 2017).

Porém, foi dos anos 80 aos anos 90, que os LEDs atingiram maior brilho, com eficiências passando os 10 lm/W, devido a diferentes melhorias: as heteroestruturas e poços quânticos, que junto a redução de defeitos cristalinos dos semicondutores levaram à eficiência na conversão de energia em luz; aos materiais semicondutores com melhor extração luminosa (os fótons emitidos com menos refração e espalhamento) e aos semicondutores de nitreto de gálio e nitreto de índio e gálio, os quais foram responsáveis pela emissão da luz azul e posteriormente dos LEDs brancos (GAYRAL, 2017; SANDERSON; SIMONS, 2014).

A invenção de uma tecnologia LED azul viabilizou o LED branco, por Amano, Akasaki e Nakamura em 2014, revolucionando o mercado de

iluminação, que saiu das luzes coloridas com função de indicadores luminosos para iluminadores em geral, os laureando em 2014 com o Nobel de Física (GAYRAL, 2017).

Após os anos 2000, os LEDs já superaram os 150lm/W, algo que foi previsto pela Lei de Haitz, uma teoria comparável a Lei de Moore (HAITZ et al., 1999; WEISBUCH, 2018).

Enquanto Moore dizia que os transistores no chip dobravam a cada 2 anos, Haitz mostrou que enquanto o custo dos LEDs caem 10 vezes a cada década, sua eficiência em lm/W cresce 20 vezes (ALMEIDA et al., 2014; HAITZ; TSAO, 2011).

2.1.2 Fundamentos dos LEDs

O fenômeno da eletroluminescência é a base da iluminação artificial dos LEDs e justifica sua eficiência. As lâmpadas incandescentes iluminam pelo aquecimento de um material. Assim, só convertem cerca de 5% da eletricidade em luz, devido às perdas por efeito joule. As lâmpadas fluorescentes apesar de mais eficientes, contêm o mercúrio (perigoso à saúde e meio ambiente) (GAYRAL, 2017).

Os LEDs são compostos de semicondutores, tais como: GaAsP, AlGaAs, GaInAlP, GaAs, GaP, GaN, InGaN. Nos diodos, quase não há perda de energia por aquecimento, pois a emissão de luz se dá com a passagem do elétron entre as bandas de valência (“n”) e condução (“p”). A diferença de energia é liberada com a emissão de um fóton a cada elétron transferido (GAYRAL, 2017; WEISBUCH, 2018).

A fabricação dos diodos é realizada pela técnica de deposição química de vapor, permitindo o crescimento de camadas ultrafinas dos semicondutores “p” e “n”, com o mínimo de impurezas e imperfeições na estrutura cristalina. Além disso, existem camadas intermediárias e heteroestruturas, que facilitam o processo radiativo de recombinação de elétrons e vazios e a eficiência na extração da luz emitida para não ser reabsorvida no percurso pelos próprios semicondutores (WEISBUCH, 2018).

A Figura 1 mostra o fenômeno da eletroluminescência nos LEDs e o processo radiativo de recombinação do par elétron/vazio e as heteroestruturas de poços quânticos múltiplos, que otimizam a emissão de luz.

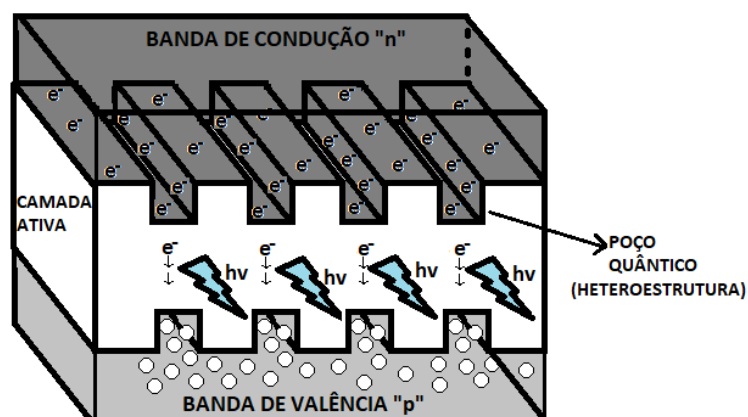


Figura 1 – Fenômeno da eletroluminescência em LEDs pela recombinação elétron/vazio (WEISBUCH, 2018).

2.1.3 Estrutura e composição

Os LEDs estão presentes nas telas de *smartphones*, computadores, televisores e lâmpadas. Os LEDs são montados na forma de dispositivos, que são compostos por metais (Ga, In, elementos terras raras, Au, Ag, As e Pb). Sendo o chip a parte interna ao dispositivo, que é o diodo emissor, podendo um dispositivo ter mais de um chip (FANG et al., 2018; LIM et al., 2013).

A medida que a tecnologia LED tem se difundido em substituição às fontes de luz tradicionais, surge a demanda de reciclagem. Apesar desse resíduo possuir conteúdo reduzido de compostos perigosos, o crescimento do uso dos LEDs e o seu consecutivo descarte pode prejudicar o meio ambiente, se não tratado corretamente (POURHOSSEIN; MOUSAVI, 2018).

Os LEDs de GaAs/GaP são produzidos com a deposição do material semiconductor em camadas de poucos micrômetros sobre substratos de GaAs. Já para as lâmpadas de luz branca os diodos são baseados em nitretos de gálio, sendo estes produzidos em sua maioria em substrato de safira ou carboneto de silício, mas também sendo possível a deposição em Si, AlN ou até mesmo sobre o próprio GaN (HÄRLE, 1999; CAO, 2007).

A safira tem vantagem de custo, porém apresenta problemas de condução e dissipação de energia térmica, tornando a construção dos LEDs no formato chamado “*flipchip*”, ou chip invertido. Por outro lado, o SiC mesmo sendo caro, tem menor incompatibilidade cristalina e é condutivo com a dopagem, favorecendo a geometria vertical, em formato “TIP”, pirâmide truncada invertida (HÄRLE, 1999; CAO, 2007). A Figura 2 mostra duas construções do chip de LED (ZHMAKIN, 2011).

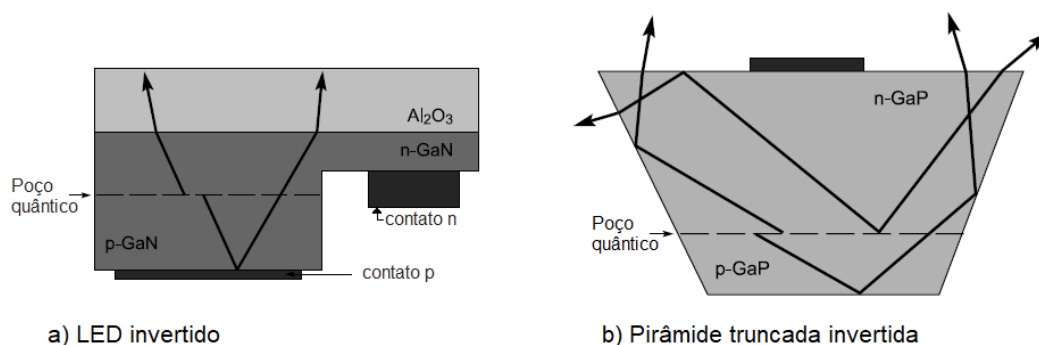


Figura 2 – Formatos construídos dos chips de LED. a) Chip invertido. b) Pirâmide truncada invertida (ZHMAKIN, 2011).

A Figura 2 apresenta um exemplo de chip de LED de luz branca, com emissão no azul, a qual é convertida em branca pelo recobrimento com material luminescente, também chamado de fósforos de terras raras (LEE e LEE, 2006).

O empacotamento dos LEDs em dispositivos tem funções de proteção do diodo e suas conexões, evitando o choque mecânico, permitindo a dissipação do calor, a extração da luz e possibilitando flexibilidade nos projetos de luminárias, devido a sua estrutura modular (LUO e HU, 2014).

No geral, o dispositivo LED é composto pelo chip que contém o diodo, o encapsulante, os contatos elétricos, o corpo estrutural e em alguns casos partes refletoras e óticas, tal conjunto pode possuir formato de pino (LEDs de baixa intensidade) ou no formato denominado dispositivo montado em superfície (SMD) (VAN BOMMEL; ROUHANA, 2011).

Esses dispositivos são montados em diferentes formatos e designados pelas suas dimensões, ao exemplo dos mais comuns SMD 2835 (2,8 x 3,5 mm) e SMD 5050 (5,0 x 5,0 mm) (LUMILEDS HOLDING B.V., 2018, 2020). A Figura 3 mostra exemplos de dispositivos LED e sua estrutura.

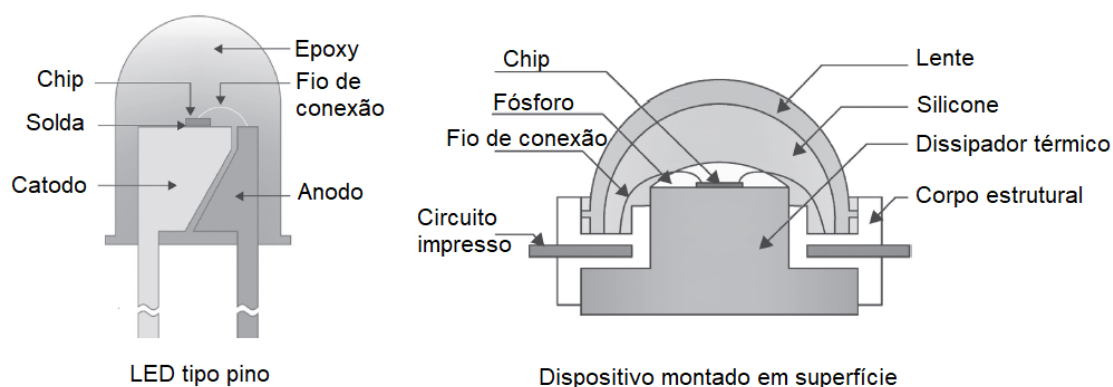


Figura 3 – Exemplos da estrutura dos dispositivos LED (LUO E HU, 2014).

A partir dos dispositivos são permitidas diferentes arquiteturas dos produtos de iluminação, sendo eles aplicados em fitas de LED, lâmpadas de bulbo, tubulares, faróis, painéis, luz de fundo de televisores e monitores. Essa versatilidade tem colaborado para a expansão do uso dos LEDs (ALMEIDA et al., 2014).

No caso das telas, a composição tem conteúdo mais proeminente em terras raras (RUIZ-MERCADO et al., 2017). Os principais elementos terras raras presentes em materiais luminescentes são: Y, Eu, Ce, Tb, Gd, Tm e Sm (ASSUNÇÃO et al., 2013)

Os fósforos de terras raras já eram amplamente utilizados em lâmpadas fluorescentes, como o óxido de ítrio dopado com európio (YOX:Eu) (VAN LOY; BINNEMANS; VAN GERVEN, 2017)

Nos LEDs de luz branca o principal fósforo é a chamada granada de ítrio e alumínio, ativada com cério (YAG:Ce³⁺), de estrutura Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺. Nesta estrutura os íons Y³⁺ formam dodecaedros (YO₈) e os íons Al³⁺ formam tetraedros (AlO₄) e octaedros (AlO₆). Distúrbios na estrutura são causados pela substituição dos íons de Y³⁺ (NAIR; SWART; DHOBLE, 2020).

O amplo uso em escala comercial do YAG:Ce se deve a sua absorção no azul e luminescência no amarelo, além das estabilidades química e térmica e morfologia uniforme. A luminescência ocorre devido às transições eletrônicas do íon ativador, característica dos elementos terras raras (NAIR; SWART; DHOBLE, 2020; SATO et al., 2016).

Os dispositivos LED contam com fios de ligação elétrica, compostos de Au ou Cu, que unem as bandas de valência e condução ao anodo e catodo, ou até mesmo fazendo a ligação do chip diretamente no substrato por meio de solda ou pasta de prata (LUO; HU, 2014). Por fim, a estrutura do dispositivo, contando com o chip emissor de luz, fósforo de terras raras, catodo e anodo é montada em uma moldura de plástico, que é recoberta com um encapsulante (LUMILEDS HOLDING B.V., 2018), como descrito na Figura 3.

Os encapsulantes contêm o fósforo de terras raras disperso e normalmente é composto de silicone ou resina epóxi. A função do encapsulante, além de carregar o fósforo de terras raras é garantir a estabilidade dos componentes (chip, catodo, anodo e fios de ligação). Assim, como uma barreira, o encapsulante impede um choque mecânico, contato químico e protege contra a

umidade. Portanto os encapsulantes devem ter resistência química, estabilidade térmica e também transparência, permitindo a passagem da luz (NAIR; SWART; DHOBLE, 2020; SHUBERT, 2006).

Os elementos que podem ser encontrados nos LEDs são o Y, Ce, Ga, In, Au, Ag, Cu e Al. Buchert (2012) estimou as composições dos dispositivos LED em termos de alguns desses metais, como o Ga (33 µg/dispositivo), In (29 µg/dispositivo), Y (32 µg/dispositivo), Ce (2 µg/dispositivo) e Gd (15 µg/dispositivo). Porém, foi nos trabalhos de Lim et al. (2011, 2013), que se iniciaram as primeiras análises de composição de LEDs ao fim da vida útil em lâmpadas, apontando possível presença de elementos considerados perigosos (As, Pb).

Posteriormente tais discussões foram também levantadas nos trabalhos de (CENCI et al., 2020a; CHOI et al., 2020; KUMAR et al., 2019; ZAMPROGNO REBELLO et al., 2020), junto com a quantificação de metais preciosos em lâmpadas LED de bulbo e tubo inteiras, além de análises dos dispositivos LED. A Tabela 2 mostra um compilado da composição de resíduos de LED.

Tabela 2 – Compilado de dados da caracterização de lâmpadas e dispositivos LED na literatura (valores em ppm).

Elementos	(LIM et al., 2013)	(KUMAR et al., 2019)	(ZAMPROGNO REBELLO et al., 2020)	(CENCI et al., 2020a)
	Bulbo de LED	Lâmpadas LED mistas**	Componentes eletrônicos de LEDs	Dispositivo LED*
Alumínio	947000	225250	111000	1940-2520
Cobre	31600	21065	94000	546000-590000
Estanho	N.A.	N.A.	N.A.	68120-109570
Chumbo	16,7	300	N.A.	10250
Ferro	12300	33250	N.A.	4800-7410
Níquel	151	290	851	820-1830
Ouro	2,2	N.A.	348,5	520-540
Prata	159	30	384	4820-7180
Gálio	108	N.A.	N.D.	840-3810
Ítrio	1,7	N.A.	20,8	2900-6830
Arsênio	N.D.	50	66	N.A.
Zinco	4540	19325	N.A.	N.A.

Observações: *dispositivos LED de lâmpadas bulbo e tubulares; **não foi informado se as lâmpadas eram bulbo, ou tubo, mas sim que era um resíduo misto de lâmpadas; N.A.: não aplicado; N.D.: não detectado.

Observa-se que a composição metálica das lâmpadas e dos dispositivos LED pode apresentar variações, como no caso do alumínio em teores maiores nas lâmpadas, devido às partes massivas que suportam os dispositivos LED tanto nas lâmpadas de bulbo quanto nas tubulares; e metais como o gálio, ítrio, ouro e prata em maiores concentrações nos dispositivos LED, devido à diluição desses metais em outros componentes das lâmpadas.

É importante ressaltar, que mesmo em diferentes conformações (lâmpadas de bulbo, tubulares, painéis e fita), os LEDs podem apresentar diferentes cores e ainda que na luz branca, temperaturas de cor e fluxo luminoso distintos.

A temperatura de cor é medida em Kelvin (K) e diferencia as cores brancas próximas ao azul (branco frio $\approx 6000\text{K}$) das próximas ao vermelho (branco quente $\approx 3000\text{K}$). Já o fluxo luminoso mede a potência da luz percebida em *lumens* (lm), que é o fluxo luminoso de uma fonte que emite 1 candela (cd) de intensidade luminosa em um ângulo sólido de 1 esferorradiano (sr) (CHOUDHURY, 2014).

Em trabalho mais recente, Vinhal et al. (2022) discutem a caracterização de dispositivos LED em diferentes tipos de dispositivos LED, mostrando que a coloração dos LEDs (branco e vermelho) e temperatura de cor influenciam a composição dos LEDs. Além disso, são correlacionadas questões envolvendo os componentes no dispositivo (estrutura, catodo e anodo, encapsulante e chip) e a composição química mapeando assim a origem de cada elemento nos dispositivos de LED de diferentes cores e temperatura de cor.

2.1.4 Cadeia produtiva e mercado

A Figura 4 mostra o processo de montagem do LED (OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS e SIEMENS CORPORATE TECHNOLOGY, 2009). O processo de produção do LED começa na fabricação do substrato sobre o qual serão depositados as camadas de semicondutores. O substrato mais utilizado é a safira, com produção feita a partir de alumina pura. A alumina é aquecida para produzir um tarugo de safira, o qual é fatiado em lâminas ultrafinas, com espessura de 0,25 mm e diâmetro de até 200 mm, chamadas “*wafers*”. As lâminas de safira são levadas à câmara de plasma, na qual são depositadas as camadas de semicondutores e de metais para contato elétrico (STASIAK, 2013; WILBURN, 2012).

O processo de deposição química por vapor é realizado com precursores de trimetil gálio, amônia e trimetil alumínio, além dos dopantes. Após depositadas as camadas, o circuito é desenhado por ataque à superfície metálica de cada chip e os contatos de ouro e prata são inseridos. Cada *wafer* carrega mais de 20.000 chips, que são cortados e separados para montagem do LED. A última etapa são as conexões feitas nos contatos elétricos e a cobertura de fósforo de ETR em encapsulante (STASIAK, 2013; WILBURN, 2012).



Figura 4 – Processo de manufatura de LED branco (OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS e SIEMENS CORPORATE TECHNOLOGY, 2009).

A tendência mundial de mercado de expansão do uso dos LEDs seguiu três fases distintas, desde o início do século XXI até hoje. O uso de LEDs em dispositivos móveis como celulares e notebooks (fase 1 – até 2008), em telas de TV's e monitores de computadores, como luz de fundo em substituição das lâmpadas fluorescentes (fase 2 – de 2008 a 2011), e uso em iluminação em geral (fase 3 – depois de 2011) (ALMEIDA et al., 2014; WILBURN, 2012).

Também pode-se inferir que uma possível fase 4 seria a da implementação dos OLEDs, que são LEDs contruídos a partir de compostos orgânicos. Os OLEDs atualmente viabilizaram a construção de telas de eletrônicos dobráveis e estão ampliando espaço no mercado de iluminação (BUCKLEY, UNDERWOOD e YATES, 2013; CHEN et al., 2022).

A disseminação das lâmpadas LED branco tem impactado a demanda de energia elétrica. Estima-se que existam mais de 33 bilhões de lâmpadas em geral, operando em todo o mundo, e que essas lâmpadas são responsáveis por 19% do consumo de energia elétrica global (ALMEIDA et al., 2014).

Sabendo que as lâmpadas LED têm maior eficiência energética que as demais tecnologias de iluminação, alguns países como os EUA, União Europeia, China, Rússia, Japão e Brasil impuseram medidas regulatórias impondo o banimento das lâmpadas incandescentes e promovendo a substituição por LEDs no período de 2011 a 2016 (MCKINSEY & COMPANY, 2012).

Em 2018, 7,7 bilhões de lâmpadas consumiram 15% da energia elétrica dos Estados Unidos, sendo destas 2,3 bilhões de lâmpadas LED, as quais economizam cerca de $1,328 \times 10^{15}$ BTUs de energia (GUIDEHOUSE INC; ELLIOT; LEE, 2020).

A divisão da variedade de instalações de lâmpadas LED no mercado americano, em 2018, ficou em 49,2% de lâmpadas de bulbo, 9,6% tubulares, 9,8% direcionais, 8,9% decorativas, 13,2% refletores e painéis de teto e 5% lâmpadas externas (GUIDEHOUSE INC; ELLIOT; LEE, 2020).

2.2 RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS

Os equipamentos eletroeletrônicos (EEE) agrupam diferentes produtos, que possuem a similaridade de conter em seus componentes circuitos elétricos ou dispositivos eletrônicos, os quais funcionam ligados à rede elétrica ou por baterias próprias (STEP INITIATIVE, 2014). Sendo assim, os REEE são aqueles EEE ou suas partes, que foram descartados sem a intenção de reuso, seja pelo fim da vida útil, ou por obsolescência (SHITTU, WILLIAMS e SHAW, 2021)

Segundo Forti et al. (2020) foram gerados mundialmente 53,6 Mt de REEE em 2019, com um crescimento de 9,2 Mt de resíduo, quando comparado com o ano de 2014, e uma taxa de coleta e reciclagem ainda de 17,4%. Baldé et al. (2022) estimam que em 2030 sejam gerados 74,7 Mt de REEE.

A crescente geração de REEE, a sua baixa coleta/reciclagem, assim como o descarte incorreto levantam questões ambientais e econômicas, principalmente relacionadas ao conteúdo de metais perigosos, ou à perda de metais de alto valor agregado, como os ETR, metais raros, metais do grupo da platina, o ouro, níquel e cobalto (PEKARKOVA et al., 2021; IŞILDAR et al., 2019).

A composição dos REEE é heterogênea e além dos metais, que comumente estão em maior proporção, também envolve a presença de materiais como o vidro, os polímeros e compósitos (GRIMES e MAGUIRE, 2020; ONGONDO; WILLIAMS; CHERRETT, 2011).

A variabilidade de EEE também traz diversidade de materiais aos resíduos destes equipamentos, dificultando inclusive sua classificação, a qual pode ser realizada com foco na dimensão do dispositivo descartado, no tempo de vida útil, similaridade na função e composição (FORTI, BALDÉ e KUEHR, 2018).

À exemplo da Diretiva 2012/19/EU, da União Europeia, os EEE podem ser divididos em: equipamentos reguladores de temperatura; telas e monitores (superfície maior que 100 cm²); lâmpadas; equipamentos de grandes dimensões (com qualquer dimensão externa superior a 50 cm); equipamentos de pequenas dimensões (com nenhuma dimensão externa superior a 50 cm); e equipamentos de informática e telecomunicações de pequenas dimensões (com nenhuma dimensão externa superior a 50 cm).

Observa-se que os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos têm uma geração crescente e são materiais secundários atrativos devido ao teor em elementos metálicos, até mesmo maiores que em recursos minerais naturais. Assim a recuperação de metais contidos nesses equipamentos é uma das espinhas dorsais da mineração urbana.

A mineração urbana, também considerada mineração secundária é definida por Cossu e Williams (2015) como o processo de recuperação de materiais a partir de reservas antropogênicas em depósitos urbanos, nas quais incluem-se resíduos da indústria, infraestrutura, construções e produtos em uso e no fim da vida útil. Tal tema foi inicialmente abordado por Krook et al (2004) para a recuperação de substâncias contaminantes em resíduo de madeira, inclusive para uso como fonte energética.

A mineração urbana de resíduos de eletroeletrônicos é uma ferramenta que está dentro das estratégias de minimização dos resíduos e da economia circular, que visam mitigar os impactos do crescimento de consumo de materiais não renováveis, da falta de materiais primários, da redução de espaço para disposição de resíduos e da necessidade de cuidar do meio ambiente evitando emissões de poluentes e contaminações. A economia circular baseia-se em uma abordagem contrária ao modelo linear consumista de extrair-produzir-descartar,

mas sim de reutilizar os bens materiais, reduzir a geração de resíduos e reciclar os materiais secundários, gerando inclusive trabalho (Cossu e Williams, 2015; Xavier e Ottoni, 2021).

2.2.1 Legislação e a logística reversa

A União Europeia possui legislação avançada, quando comparada à brasileira em gestão de REEE. Desde a Diretiva RoHS 2002/95/EC foram estabelecidas restrições na composição, em termos de teores de Pb, Cd, Hg, Cr (6+) e retardantes de chama, sendo a versão mais recente a RoHS 2011/65/EU.

A Diretiva 2002/96/EC envolve produtores, distribuidores, consumidores e operadores de tratamento do resíduo no ciclo de vida do produto. Ficou então estabelecida a responsabilidade dos fabricantes e importadores com a logística reversa dos produtos, a reciclagem e redução do resíduo (ONGONDO; WILLIAMS; CHERRETT, 2011).

Uma Diretiva mais completa sobre resíduos de equipamentos eletroeletrônicos é a 2012/19/EU, que suplementa a legislação geral 2008/98/EC. Nela fica disposto que o projeto do produto deve facilitar o reuso, desmantelamento e recuperação de materiais; deve ser realizada a coleta, separação e tratamento; multas, inspeções e monitoramento.

No Brasil a norma específica de restrição de substâncias perigosas em REEE é a ABNT NBR IEC 63000 de 2019, baseada na RoHS europeia, porém é a lei 12.305 de 2 de agosto de 2010 que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. No artigo 33 da mesma lei e associado à norma ABNT NBR 16156: 2013, é imposto a logística reversa de baterias, pneus, lâmpadas fluorescentes de vapor de mercúrio e sódio, óleos lubrificantes (seus resíduos e embalagens), produtos eletrônicos e resíduos de agrotóxicos (FERNANDEZ; ROMA; MOURA, 2011).

Além disso, a norma ABNT NBR IEC 62474 estabelece os materiais que devem ser usados nos mesmos equipamentos. O Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) revela em sua pesquisa de saneamento básico que somente 52,79% de 5.564 cidades brasileiras controlavam resíduos especiais, sendo 10,99% de baterias e 9,46% de lâmpadas fluorescentes (IBGE, 2010).

Ainda assim, o Plano Nacional de Resíduos Sólidos (Planares) no Brasil promove estratégias, metas e diretrizes para operacionalizar as disposições legais da PNRS. A vigência do Planares é indeterminada e deve ser atualizado de 4 em 4 anos. Programas como o Lixão zero, Combate ao lixo no mar, Rios +Limpos, Logística Reversa e Recuperação de áreas contaminadas são exemplos de ações presentes no Planares dentro do horizonte de 20 anos, que vai de 2021 a 2040 (BRASIL, 2022).

2.2.2 LEDs como resíduo de equipamento eletroeletrônico

A Diretiva 2012/19/EU da União Europeia (UE), de 4 de Julho de 2012, mencionada no capítulo anterior apresenta os equipamentos que se enquadram no grupo dos eletroeletrônicos. Tais equipamentos são assim classificados desde 15 de agosto de 2018, sendo as lâmpadas englobadas na categoria 3, com o LED. Sendo assim, as lâmpadas LED ficam classificadas como REEE (THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL, 2012).

No Brasil, a Associação Brasileira da Indústria de Iluminação (ABILUX), define as lâmpadas LED como aparelhos eletroeletrônicos, com fonte própria de energia e que produzem luz por meio de diodos (ABILUX, 2019).

Vale ressaltar, que apesar de enquadradas como REEE, no Brasil, as lâmpadas LED não possuem logística reversa obrigatória e estão fora do acordo setorial de logística reversa de lâmpadas (BRASIL, 2015). Nesse acordo setorial de lâmpadas, a gestora Reciclus é a responsável pela logística reversa de lâmpadas fluorescentes, de vapor de sódio e mercúrio e de luz mista (MMA, 2022). Mesmo no Decreto N° 10.240, de 12 de Fevereiro de 2020, que regulamenta a logística reversa obrigatória de REEE, não abordam os LEDs e no artigo 5°, excluem lâmpadas não integrantes ou removíveis dos eletroeletrônicos descritos.

Além disso, o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro) dispõe, que as lâmpadas LED inferem menor risco à saúde, quando comparadas às fluorescentes, devido à presença de Hg nas fluorescentes. Com isso, os LEDs são considerados resíduo de descarte comum, o que pode dificultar sua logística reversa (INMETRO, 2016).

2.3 MATERIAIS CRÍTICOS

O termo material crítico empregado na UE é também rotulado em outros países, à exemplo do Brasil, como mineral estratégico, que conforme no artigo 2º do Decreto 10.657 são bens minerais que suprem setores vitais da economia, têm importância em aplicações tecnológicas e detêm vantagens na geração de superavit da balança comercial. Tais minerais estão listados na Resolução nº2 do Ministério de Minas e Energia (MME) (MME, 2021). Jacobson et al. (1988) relacionam os termos crítico e estratégico, com uma noção comum de que tais materiais possuem um fornecimento vulnerável, devido aos recursos serem finitos e dependerem de poucos países, como fornecedores.

Além disso, a aplicação de certos materiais aumenta sua importância, seja pela ausência de substitutos com mesmas propriedades, ou pelo valor tecnológico e militar, além da dificuldade em se reaproveitar tal material por meio de reciclagem.

Mayfield & Lewis (2013) confirmam essa ideia, de que o caráter estratégico está ligado aos materiais essenciais em tecnologias emergentes (defesa, aeroespacial e energia limpa), que também possuem fornecimento global limitado no presente e futuro próximo.

Em 2008, a União Europeia, através do projeto “Iniciativa de matérias-primas”, solicitou prioridade na elaboração de uma lista de materiais críticos, que veio a ser realizada em 2010, com a criação de um método de seleção desses materiais (DELOITTE SUSTAINABILITY et al., 2017).

A primeira lista de materiais críticos da UE foi lançada em 2011. Desde então, a lista é atualizada a cada três anos (DELOITTE SUSTAINABILITY et al., 2017). Tais materiais críticos têm sido mencionados em trabalhos de mineração urbana e economia circular, com o intuito de providenciar materiais secundários, auxiliando na redução do seu problema de fornecimento, ganhando importância também fora da União Europeia (CENCI et al., 2020b; EASAC, 2016; U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2011). A Figura 5 mostra os parâmetros de classificação de um material como crítico.

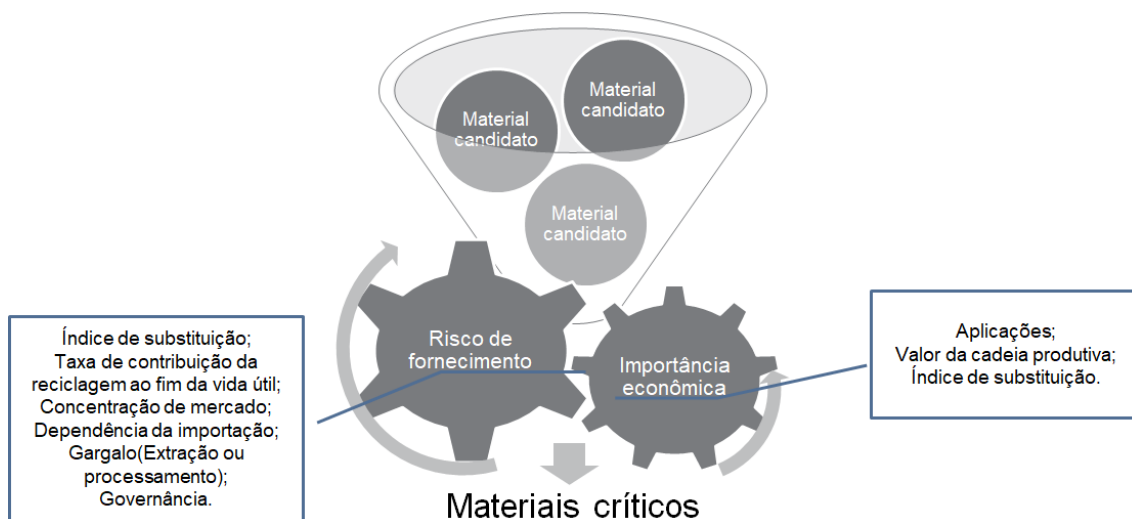


Figura 5 – Metodologia de classificação de materiais como críticos (Adaptado de OLIVEIRA, BENVENUTI e ESPINOSA, 2021).

Os principais parâmetros que avaliam o quão crítico é um material são o risco de fornecimento e a importância econômica. O risco de fornecimento é o potencial risco de o material faltar para algum país dependendo de questões de mercado e do processo produtivo, sendo parametrizado e mensurado por fatores que de alguma forma influenciam, ou amenizam o risco de fornecimento do material (DELOITTE SUSTAINABILITY et al., 2017).

A taxa de contribuição do fornecimento do material pela atividade de reciclagem, por exemplo, representa a relação entre o quanto do material é reinserido no processo produtivo por meio da reciclagem (material secundário) e o material obtido de forma primária (DELOITTE SUSTAINABILITY et al., 2017).

O fator dependência de importação é a relação entre a importação líquida e a soma da importação líquida com produção interna. O gargalo de produção também é um fator considerado, seja ele na etapa de extração mineral ou processo produtivo. A estabilidade política dos países fornecedores, a qual é quantificada por um índice global, que mede a governança das nações (DELOITTE SUSTAINABILITY et al., 2017).

A concentração do material no mercado mundial, que é definido pelo índice de Herfindahl-Hirschman e baseado no índice de governança. Além do índice de substituição, que avalia materiais substitutos no momento avaliado e não os com potencial futuro de substituição, calculando o impacto no fornecimento caso existam substitutos prontamente disponíveis para amenizar a falta do material (DELOITTE SUSTAINABILITY et al., 2017).

Já a importância econômica é afetada por aplicações finais dos materiais e o valor de sua cadeia produtiva, incluindo o índice de substituição, que neste caso é baseado no custo e desempenho dos materiais substitutos. Sendo assim, difere do índice de substituição calculado para o risco de fornecimento. Os materiais que extrapolam valores limites estabelecidos para o risco de fornecimento e importância econômica são críticos (DELOITTE SUSTAINABILITY et al., 2017).

Os termos crítico e estratégico são apelativos e empregados no mercado especulativo. Entretanto, deve-se ter cuidado ao utilizá-los, pois o fornecimento vulnerável e a importância econômica de materiais é estritamente dependente da nação na qual se encontra o locutor e do período em que fala. Um material pode ser crítico em boa parte dos países do mundo, se possuir sua produção concentrada em uma ou duas nações, porém para estas nações existe oferta maior que a demanda e o material já não tem risco de faltar. Outra situação é a implementação de novos métodos de produção, reciclagem, ou descobertas de novas jazidas do material e novamente a mudança de classificação do material como crítico (JACOBSON; TURNER; CHALLIS, 1988; RADETZKI, 1984).

A lista mais atualizada de materiais críticos da UE é de 2020. A Tabela 3 mostra metais, possivelmente encontrados nos LEDs, da lista de materiais críticos definidos pela UE, suas aplicações, principais produtores para a UE e a taxa de reciclagem (EUROPEAN COMMISSION, 2020).

Tabela 3 – Materiais críticos possivelmente encontrados no LED, da lista divulgada pela UE em 2020, suas aplicações, principal produtor e taxa de contribuição da reciclagem (Adaptado de EUROPEAN COMMISSION, 2020).

Metal crítico	Aplicações	Principal produtor global	Taxa de reciclagem (%)
Bi	Químicos, ligas fusíveis	China (85%)	0
Ga	Semicondutores, LED, PF ^b	China (80%)	0
ETR^a	Catalisadores, ímãs, baterias, vidros, fósforos luminescentes, óptica	China (86%)	3-8
In	Telas, soldas, PFs ^b	China (48%)	0
Ti	Ligas leves de alta resistência para indústria aeroespacial, aplicações médicas	China (45%)	19

^a ETR: elementos terras raras; ^bPF: painéis fotovoltaicos.

A maioria destes metais tem produção concentrada na China e apresenta taxa de reciclagem zero (Bi, Ga e In), com um máximo de 19% para o Ti, não impactando na redução do risco de fornecimento. Isso abre a discussão de que a mineração urbana é ferramenta necessária para minimizar as perdas de materiais críticos dispostos em aterros sanitários, recuperando-os e aumentando sua oferta (EUROPEAN COMMISSION, 2020).

A reciclagem ainda enfrenta desafios em refinar os processos de recuperação de metais, evitando as perdas na etapa de processamento e a composição mista de resíduos requerendo técnicas de separação aprimoradas para garantir pureza aos produtos vindos de fontes secundárias. Com isso, a dependência por materiais primários é inevitável (EASAC, 2016). Além disso, a coleta e logística reversa dos resíduos que contêm esses metais é essencial para os processos de reciclagem (ONGONDO; WILLIAMS; CHERRETT, 2011).

A escassez de recursos minerais é um fator importante na definição de um material como crítico. Apesar destes recursos se exaurirem e ainda não chegar ao fim, oscilações de mercado e novas aplicações têm aumentado a preocupação com metais. A descoberta de novas minas e processos de extração em minérios de baixo teor também pode estender o período de exploração de reservas (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2011).

Os processos de coprodução também são soluções na obtenção de metais críticos. Processos de produção de metais base, como níquel, cobre e alumínio são utilizados para coproduzir metais críticos como o cobalto, metais do grupo da platina e gálio (EASAC, 2016).

2.4 ELEMENTOS TERRAS RARAS

O grupo dos elementos chamados de terras raras é constituído pelos 15 lantanídeos, além do escândio e ítrio. A configuração eletrônica desses elementos é similar e suas características peculiares, o que os tornam imprescindíveis em aplicações tecnológicas, como em materiais magnéticos, luminescentes, elétricos, catalisadores, óxidos para polimento de vidro e para baterias (JOWITT et al., 2018).

Os ETRs estão no grupo de materiais críticos segundo classificação da UE. Eles podem ser divididos em ETRs leves (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd) e ETRs pesados (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y), devido às suas configurações

eletrônicas de elétrons não pareados nas ETRs leves e pareados nos pesados (HAQUE et al., 2014; TUNSU et al., 2015).

Além disso, o ítrio possui raio iônico semelhante às terras raras pesadas e também propriedades químicas próximas, sendo alocado nesse grupo (HAQUE et al., 2014; TUNSU et al., 2015). O termo “pesado” deve-se também ao maior número atômico e conseqüente maior massa das terras raras pesadas (DELOITTE SUSTAINABILITY et al., 2017).

O desafio na área de obtenção dos ETRs é a separação dos elementos em compostos puros. O que tem sido realizado é aproveitar o chamado efeito *tetrad*, que envolve a contração dos lantanídeos. Esse fenômeno se relaciona à variação do raio iônico dos compostos na série dos lantanídeos, que tem vínculo com a força de ligação dos complexos em solução aquosa. Assim, é possível separar os ETRs em grupos de quatro elementos cada, na qual a regra geral é que diferente dos ETRs leves, as pesadas formam complexos fortes com as moléculas dos extratantes (TUNSU et al., 2015).

2.4.1 Ocorrência e produção

Os ETRs têm sua ocorrência juntos e dispersos em minerais normalmente associados ao ferro, platina, estanho e elementos radioativos. Os minérios são principalmente carbonatitos (bastnaesita) e sedimentar (monazita e xenotima) (MITEI; APS; MRS, 2010). Tais minérios compreendem minerais na forma de óxidos ((Ti,ETRs)O₂, (Ca,ETRs)TiO₃), silicatos (Y₂Fe²⁺Be₂Si₂O₁₀), carbonatos ((ETRs)(CO₃)F), haletos ((Ca, ETRs)F₂) e fosfatos ((ETRs)PO₄, (Ca,Ce)₅(PO₄)₃F) (JHA et al., 2016).

Por ter a mineração conjunta e diferentes demandas surge um impasse, chamado de problema de balanço. Alguns dos ETRs leves têm menor demanda que os ETRs pesados. Com isso, o processamento para atender à necessidade dos ETRs pesados gera uma quantidade superior a demanda dos ETRs leves. A complementação com a reciclagem poderia balancear essa disposição dada pela mineração (SCHULZE et al., 2018).

O Brasil já foi importante fornecedor de terras raras na década de 1950, posteriormente, no período de 1960 a 1980, a Califórnia foi a principal fonte e nas últimas décadas a China chegou a deter mais de 95% da produção (XIE et al., 2014).

O Brasil, em vista de expandir a produção, propôs um plano de ação para fortalecimento da cadeia produtiva de ETRs no período de 2012 a 2030. Foi realizada uma prospecção do cenário global, do estado de tecnologias brasileiras, estratégias e objetivos para implementação da cadeia produtiva. O foco inicial foi na produção de terras raras para ímãs, cuja demanda mundial era de 21% do mercado mundial de ETRs, seguido dos fósforos (7%), catalisadores (20%), ligas (18%) e vidros (9%). Em 2013, já existiam no Brasil 495 especialistas, 49 instituições e 113 grupos de pesquisa focados nos ETRs (ASSUNÇÃO et al., 2013). A Figura 6 mostra a produção mineral de ETRs nos últimos 5 anos.

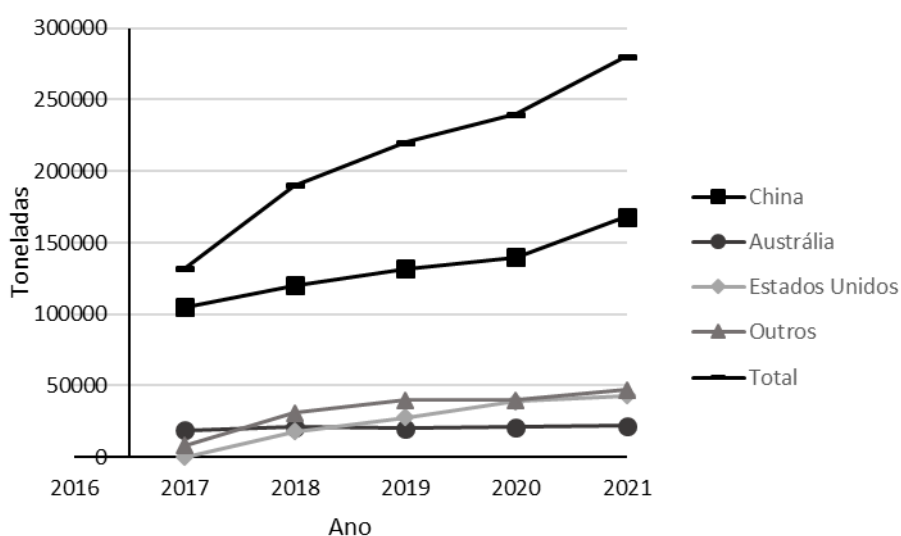


Figura 6 – Avanço da produção mineral de terras raras nos últimos 5 anos (USGS, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022).

Observa-se na Figura 6, que os Estados Unidos aumentaram sua produção em terras raras a partir de 2018, mas a China ainda domina o mercado e possui mais da metade das reservas mundiais (USGS, 2022). O aumento da cota de outros países de 2017 para 2018 se deve ao aumento da produção de 19.000 toneladas em Burma, Myanmar (USGS, 2020).

2.4.2 Rota hidrometalúrgica para obtenção de ETRs

O processo hidrometalúrgico dos minérios de terras raras tem a vantagem de gerar produtos de alta pureza, sendo empregada a extração por solvente para separar os elementos da solução e recuperá-los na forma de óxidos. A rota seguida pela hidrometalurgia envolve a lixiviação ácida (90% dos métodos) ou alcalina, dependendo da mineralogia do minério e reatividade; extração por

solventes, troca iônica ou precipitação de compostos de ETRs. O processo concorrente à hidrometalurgia é o pirometalúrgico, o qual envolve a extração de metais com reações em aquecimento do material sólido, podendo até mesmo alcançar a fusão. Os processos hidrometalúrgicos podem se associar com a pirometalurgia para calcinação dos precipitados, formação de óxidos ou com ustulação prévia à lixiviação, para remoção de fluoretos e decomposição de carbonatos (HAQUE et al., 2014).

Além disso, existem os processos de fusão alcalina, nos quais os minérios com compostos de difícil lixiviação são pré-tratados pela transformação dos fosfatos em hidróxidos após adição de reagentes alcalinos e aquecimento em temperaturas que variam de 400°C a 900°C, e então serem lixiviados (SADRI; NAZARI e GHAREMAN, 2017; EL-HADY et al., 2016; ZHAO; PAN; LIU, 2016). O impasse da rota primária hidrometalúrgica de obtenção de ETRs é o seu impacto ambiental, devido à geração de excessiva de rejeito na exploração dos ETRs (1t/t de minério na lixiviação em tanques), eliminação de elementos perigosos no rejeito, gases e água de processo (fluoretos, elementos radioativos, sulfatos, álcalis e amônia) e custo com taxas de proteção do meio ambiente (ZHANG; KLEIT; NIETO, 2017).

A hidrometalurgia para obtenção de ETRs também pode ser aplicada em fontes secundárias. A obtenção por meio dessas fontes tem atraído a atenção, devido às vantagens em se reduzir a dependência da produção chinesa de terras raras (além de tratar um resíduo, evita-se a exploração de minas e gera-se menos rejeito) e a ausência de elementos radioativos, que ocorrem naturalmente nos minérios de ETRs. Os processos de reciclagem são semelhantes aos usados em materiais primários, mas devem ser ajustados pela composição do resíduo (HAQUE et al., 2014). Exemplos de materiais secundários são os resíduos de indústrias minero-metalúrgicas e os produtos no fim da vida útil, como a lâmpada fluorescente, telas, ímãs, telefones, baterias níquel metal hidreto, sobretudo os LEDs. (JHA et al., 2016).

2.4.2.1 Processos de lixiviação de ETRs

Na lixiviação são usados ácidos inorgânicos como H_2SO_4 , HCl , HNO_3 . Mas também podem ser usados $NaCl$ e $(NH_4)_2SO_4$ para lixiviação das argilas de adsorção iônica, que são minérios ricos em ETRs pesados comumente

encontrados no sul da China e fonte abundante de ítrio (MOLDOVEANU; PAPANGELAKIS, 2013).

Outros processos como a ativação mecanoquímica por moagem com NaOH, facilitam a lixiviação com água ou com HCl, devido à alteração na estrutura cristalina de minério de bastnaesita (Zhang et al., 2017; Jha et al., 2016a). A Tabela 4 mostra alguns trabalhos explorando a lixiviação de diferentes minérios de ETRs, os parâmetros avaliados e as eficiências de extração.

Tabela 4 – Eficiência de extração na lixiviação de minérios de ETRs e parâmetros avaliados.

Minério de ETR	Agente	Condição de lixiviação		Tempo	Extração	Referência
		S:L	Temperatura			
Apatita	H ₂ SO ₄ 1.0 mol L ⁻¹	1:50	20°C	1h	85% ETRs	(BATTSENGEL et al., 2018)
					leves, 89% ETRs	
Minerais argilosos	(NH ₄) ₂ SO ₄ 0.5 mol L ⁻¹	1:2	25°C	1h	80%	(MOLDOVEANU; PAPANGELAKIS, 2013)
					ETRs	
Mix*	HCl 4.7 mol L ⁻¹	1:100	20°C	0.5h	71% ETRs	(WHITTY-LÉVEILLÉ; REYNIER; LARIVIÈRE, 2018)
					leves, 56% ETRs	
Rocha fosfática	P ₂ O ₅ 30%	1:10	25°C	4h	94.3%	(WU et al., 2019)

Observação: *Mistura de bastnaesita, xenotima, and monazita simulando um minério.

2.4.2.2 Extração por solventes para separação e recuperação de ETR

A extração por solventes é uma etapa importante da rota hidrometalúrgica para purificação do licor de lixiviação, concentração e separação dos diferentes elementos terras raras, na qual em operação conjugada com o processo de lixiviação pode gerar menos efluentes como aponta Jun et al. (2011).

O processo de separação líquido-líquido é realizado pelo contato entre uma fase aquosa contendo os metais e uma fase orgânica que é responsável por complexar os íons metálicos seletivamente a depender do pH da solução.

Posteriormente a fase orgânica é aplicada ao processo inverso (reextração) pelo novo contato com uma outra fase aquosa contendo um agente de reextração, que captura novamente os metais formando uma solução purificada (MISHRA, 2019).

A seletividade e extração dos metais são medidos pelos coeficientes de distribuição (D) dos diferentes elementos (D_A ou D_B), porcentagem de extração ($\%E$) e fator de separação ($S_{A/B}$), que são calculados com base nas concentrações dos metais na fase orgânica ($[A]_{org}$) e aquosa ($[A]_{aq}$) e na relação dos volumes das mesmas fases ($\frac{V_{aq}}{V_{org}}$) pelas Equações 1 a 3 (ALY et al., 2016).

$$D = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} \quad \text{Equação 1}$$

$$S_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} \quad \text{Equação 2}$$

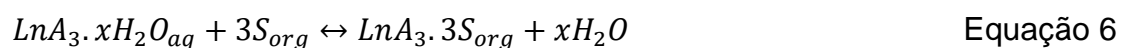
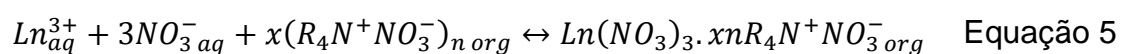
$$\%E = \frac{D \cdot 100}{\frac{V_{aq}}{V_{org}} + D} \quad \text{Equação 3}$$

Os elementos terras raras na forma iônica de cátions, normalmente trivalentes, possuem comportamento químico semelhante de ácidos fortes, sendo extraídos facilmente em bases fortes pela teoria ácido-base de Lewis. A extração desses elementos pode ocorrer por extratantes catiônicos, aniônicos e por solvatação (MISHRA, 2019).

Os extratantes catiônicos ou ácidos trocam os íons H^+ da estrutura do extratante pelos íons dos lantanídeos que são assim complexados, como por exemplo os ácidos fosfóricos DE2HPA e HEHEPA e os ácidos naftênicos (SWAIN e MISHRA, 2019).

No caso dos extratantes aniônicos ou básicos, as espécies aniônicas de terras raras são associadas ao extratante, que normalmente são aminas, por exemplo a amina terciária ALAMINE 336. Tais aminas são inicialmente protonadas para então se combinarem com as espécies aniônicas a serem extraídas (MISHRA, 2019).

Os extratantes por solvatação ou neutros complexam os metais com os ânions provenientes do ácido em meio aquoso, substituindo as moléculas de água que estão coordenadas aos metais. Os extratantes neutros normalmente são óxidos de fosfinas, fosfinatos, fosfonatos e fosfatos, sendo os óxidos de fosfinas aplicados para terras raras, como por exemplo o CYANEX 923. As Equações 4 a 6 mostram os mecanismos de complexação dos ETRs por extratantes ácidos, básicos (amina quaternária) e neutros, respectivamente (MISHRA, 2019).



Os entraves da separação dos elementos terras raras têm sido solucionados através do uso de novos extratantes e processos em multi-estágios em contracorrente. A separação desses elementos pode ser realizada em grupos de terras raras pela diferença de raio iônico devido ao efeito de contração já mencionado no tópico 2.4. Além disso, o uso de complexantes na fase aquosa em conjunto com os extratantes orgânicos são empregados para alterar a seletividade desses elementos favorecendo a separação (TUNSU et al., 2015).

Segundo Xie et al. (2014), o ítrio em meio nítrico, por exemplo, pode se comportar como os ETRs pesados em uma primeira etapa de extração com extratante básico, sendo mantido na fase aquosa. Entretanto, em matriz de tiocianato passa a ter comportamento de terra raras leves, sendo transferido à fase orgânica e se separando das terras raras pesadas.

Os extratantes comerciais mais usados para a separação dos ETRs são o D2EHPA, Cyanex 272, PC-88A, Versatic 10, TBP e Alamine-336. Cada extratante tem melhor desempenho em um meio aquoso específico, ou seja, deve ser selecionado dependendo do lixiviante usado. Com isso, podem ser empregados outros tipos além dos comerciais comuns, como o TOPS 99, Cyanex 923 e 301. A Tabela 5 mostra trabalhos que estudaram a extração por solventes de terras raras em licores de lixiviação de diferentes materiais primários e secundários.

Tabela 5 – Extração por solventes de terras raras em licores de lixiviação em diferentes materiais primários e secundários.

Matéria-prima	Extratante	Dados experimentais			Referências
		Estágios	FA/FO	%Extração	
Monazita	CYANEX 923 0,5 mol/L	2	1ºestágio 2:1 2ºestágio 1:1	95% ETR	Aly et al. (2016)
Lâmpadas fluorescentes	D2EHPA 0,1 mol/L	2	1:1,5	99,7% Y	Mishra, Devi e Sarangi (2019)
Lâmpadas fluorescentes	D2EHPA 0,6 mol/L	3	1:1	90% Y	Innocenzi et al. (2017)

Os trabalhos apresentados na Tabela 5 mostram que é possível uma recuperação de Y e ETR superior a 90% com extratantes comerciais como o D2EHPA e CYANEX 923 em processo de extração por solventes com mais de 1 estágio.

Os autores também reportam a coextração de diferentes terras raras (Ce, Pr, Nd, Sm, Y e Yb) e seus fatores de separação, situação que prevalece na extração por solventes em licores advindos da lixiviação de minérios (ALY et al., 2016). Contudo, ainda nos licores de lâmpadas fluorescentes existem possibilidades de coextrações de terras raras, como é o caso do Y e Eu, sendo estes separados por processo de redução seletiva do íon Eu^{3+} à Eu^{2+} e posterior precipitação seletiva (MISHRA, DEVI e SARANGI, 2019).

Tunsu et al. (2014) discutem também a coextração de impurezas, como o Fe e Hg de lixiviados de resíduos reais de lâmpadas fluorescentes. Para evitar tal tipo de coextração os autores recomendam o uso dos extratantes em menor concentração na fase orgânica.

Além disso, a etapa de reextração pode ser ainda mais seletiva e, mesmo que na extração por solventes existam coextrações de elementos juntos ao metal de interesse, na reextração esses elementos podem permanecer na fase orgânica, como é o caso do uso de HCl na reextração de terras raras em fase orgânica de CYANEX 923 (TUNSU et al., 2014).

A coextração de impurezas na extração por solventes, se ainda não resolvido com ajustes nas condições de extração e reextração, pode ser solucionado por outras técnicas de purificação como as resinas de troca iônica, ou por processos complementares de precipitação (JHA et al., 2016).

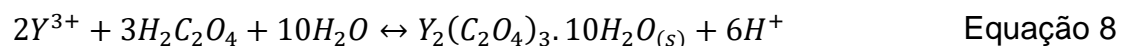
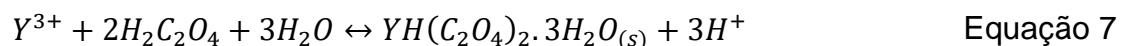
As tecnologias recentes para recuperação de terras raras, que visam a separação de tais elementos, envolvem o uso de líquidos iônicos, que são seletivos para lixiviar e separar os terras raras de fósforos de lâmpadas fluorescentes (DUPONT; BINNEMANS, 2015). Adicionalmente, como apontam Hidayah e Abidin (2018) e Ma et al. (2017) a mistura de solventes complexos têm efeito sinérgico aumentando as taxas de recuperação. Assim, podem ser usados extratantes convencionais em conjunto com líquidos iônicos.

2.4.2.3 Recuperação de ETR por precipitação de oxalatos

A rota hidrometalúrgica de obtenção de terras raras após lixiviação e purificação do licor por extração por solventes é habitualmente concluída com a recuperação desses elementos por precipitação em oxalato, o qual é calcinado para a obtenção do seu óxido. Em alguns casos, a precipitação de oxalato pode acontecer diretamente no solvente orgânico, como uma forma de reextração em que o solvente orgânico carregado é misturado à solução de ácido oxálico (YURRAMENDI et al., 2019).

No trabalho de Nawab, Yang e Honaker (2022) a precipitação de ETRs na forma de oxalato em meio clorídrico é discutida, sendo reportado que o aumento na concentração de ácido oxálico melhora a eficiência do processo. Enquanto o aumento da temperatura e a contaminação de Fe no licor pode impactar negativamente na precipitação das terras raras.

Segundo Saratale et al. (2020) são possíveis a formação de dois tipos de oxalato, um sal ácido e um sal neutro, conforme mostram as equações 7 e 8 respectivamente.



Observa-se das equações 7 e 8, que a formação dos diferentes sais pode acarretar em consumos distintos de ácido oxálico, diferentes graus de hidratação e liberação de íons H^+ entre o sal ácido e o sal neutro, havendo menor consumo de ácido oxálico na formação do sal neutro, com maior variação do pH e hidratação. Cabe ressaltar, que o grau de hidratação 3 e 10 para os sais de

oxalato são valores típicos, podendo existir variações com a temperatura (SARATALE et al., 2020).

2.4.3 Aplicações dos ETRs

Os ETRs têm sido consumidos em tecnologias de energia renováveis, como em painéis solares, turbinas de geração eólica, e em produtos de iluminação, favorecendo a sustentabilidade em suas aplicações. Outras aplicações envolvem imãs permanentes, catalisadores, fósforos luminescentes, ligas metálicas, cerâmicos e baterias de níquel metal hidreto (ASSUNÇÃO et al., 2013).

O uso industrial derivado desses produtos compreendem os motores elétricos, geradores eólicos e hidroelétricos, disco rígido, dispositivos móveis sem fio, equipamentos para diagnóstico por imagem, ligas para a indústria automotiva e aeroespacial, lâmpadas fluorescentes e LEDs, lasers, telas, detectores, sensores e lentes (HAQUE et al., 2014; XIE et al., 2014).

2.5 METAIS CRÍTICOS NOS PRODUTOS DE ILUMINAÇÃO

As lâmpadas fluorescentes são fontes de materiais secundários, como os metais críticos, entre eles os ETRs, já possuindo processos recuperação e reciclagem. Os compostos luminescentes nessas lâmpadas são o $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (YOX), $LaPO_4:(Ce^{3+},Tb^{3+})$ (LAP), $(Gd,Mg)B_5O_{12}:(Ce^{3+},Tb^{3+})$ (CBT), $(Ce,Tb)MgAl_{11}O_{19}$ (CAT), $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{3+}$ (BAM), cloroapatita ($(Sr,Ca,Ba,Mg)_5(PO_4)_3Cl:Eu^{3+}$) e halofosfato $(Sr,Ca)_{10}(PO_4)(Cl,F)_2$ (PEELMAN et al., 2015).

As lâmpadas LED também possuem materiais críticos, como os já mencionados na Tabela 3 para o LED branco (EUROPEAN COMMISSION, 2020), provenientes principalmente do material luminescente dos fósforos de terras raras (Y, Gd, Ce, Eu) e do semicondutor presente no diodo emissor (Ga, In) (BUCHERT et al., 2012).

Outros metais críticos descritos (Ti e Bi) estão possivelmente associados aos pigmentos de tintas de TiO_2 e às soldas livre de chumbo (OLIVEIRA, BOTELHO JUNIOR e ESPINOSA, 2020).

A Tabela 6 mostra a demanda estimada de metais críticos (In, Ga, Y, Gd, Ce e Eu) em LEDs brancos no mundo, calculada através de projeções da

produção anual de LEDs e da composição estimada dos principais metais críticos no LED.

Tabela 6 – Demanda mundial estimada de metais críticos em LEDs brancos (BUCHERT et al., 2012).

Metal crítico	Consumo em LEDs brancos (t)				
	2010	2015	2020	2025	2030
Ga	0,75-1,56	1.07-4,90	1,46-5,34	2,00-5,35	2,74-5,35
In	0,67-1,38	0,95-4,37	1,30-4,76	1,78-4,78	2,45-4,78
Y	0,739- 1,54	1,05-4,82	1,44- 5,26	1,97- 5,27	2,7- 5,27
Gd	0,347-0,72	0,492-2,26	0,674-2,47	0,923-2,47	1,26
Ce	0,046-0,096	0,066-0,301	0,090	0,123-0,329	0,169-0,329
Eu	0,014-0,029	0,02	0,027-0,099	0,037-0,099	0,05-0,099

Os valores apresentados na Tabela 6 mostram um aumento na demanda de metais críticos com a expectativa de ampliação do mercado dos LEDs, sendo Y, Ga e In, os principais metais críticos.

Considerando os cenários de maior demanda em 2030 e os preços desses metais no mercado chinês com pureza de 99,95% Y, 99,99% Ga e 99,995% In, referentes ao dia 20 de Novembro de 2022 (Y=33.06 US\$/kg; Ga=231,39 US\$/kg e In=204,67 US\$/kg) (SHANGHAI METALS MARKET, 2022), estima-se uma movimentação de mais de 2,3 milhões de dólares com esses materiais.

2.6 PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO DE METAIS EM LED E FONTES SECUNDÁRIAS CORRELATAS

A reciclagem de lâmpadas LED tem sido pouco estudada, com poucos trabalhos abordando a reciclagem direta do resíduo de LED, ao fim da vida útil. Buchert et al. (2012) e Mizanur Rahman et al. (2017) já apontavam a ausência de métodos de reciclagem dos LEDs e no gerenciamento adequado deste resíduo.

Tal vacância de processos se deve ao custo de recuperação de metais, comparado com a composição e a durabilidade dos LEDs, os quais não tornam a reciclagem atrativa economicamente e também por ser uma tecnologia de iluminação recente (WILBURN, 2012).

Com isso, tornam-se importantes trabalhos da recuperação de metais em LEDs e em fontes secundárias correlatas. Exemplos de resíduos correlatos são as lâmpadas fluorescentes e o próprio resíduo gerado na indústria do LED, que reduz o desperdício, como mostrado por Løvik et al. (2015). A Tabela 25 presente no Apêndice A mostra um compilado de processos de recuperação de materiais de LEDs e resíduos correlatos, com as respectivas referências da literatura.

Os estudos (entre 2011 a 2018) presentes na Tabela 25, concentram-se nos resíduos da indústria LED e de semicondutores, que estão ligados à recuperação de gálio e detalhados no tópico 2.6.1, e nos de resíduos correlatos aos LEDs, que são principalmente as lâmpadas fluorescentes, presentes no tópico 2.6.2, com exceção dos estudos de Botelho Junior et al. (2020) e Saratale et al. (2020), que são recentes.

Estudos mais novos (2017 a 2022) presentes na Tabela 25 coincidem de estar relacionados diretamente com a recuperação de metais dos LED. Além de um artigo de 2015 que também aborda a recuperação de metais no LED (ZHAN et al., 2015). Tais estudos serão discutidos com mais detalhes no tópico **Error! Reference source not found..** No geral, estão presentes em sua maioria a recuperação de metais críticos Ga, In e ETRs, sendo o restante de metais preciosos (Au, Ag), metais base (Ni, Cu) e um de recuperação de polímeros e separação dos componentes do LED (ZHU et al., 2020).

2.6.1 Recuperação de Ga de materiais secundários

Na indústria de manufatura dos LEDs e de componentes eletrônicos baseados em GaAs, GaN, GaP, tais compostos são normalmente produzidos por deposição química de vapor a partir do precursor de trimetil gálio. Como visto na Figura 4, na fabricação dos LEDs existem processos de corte a laser e ataque químico.

Essas etapas, como mostra Løvik et al. (2015), geram resíduos que são reaproveitados dentro da própria indústria, sendo eles na forma de pó de corte e polimento, ricos em semicondutores, além dos resíduos de *wafers* que são danificados no processamento. Esses resíduos tem teores de Ga superiores a 40%, enquanto o seu material primário possui teor próximo a 0,005%, tornando

a reciclagem desses resíduos necessária (CHEN et al., 2012; LØVIK; RESTREPO e MÜLLER, 2015; SWAIN et al., 2015b).

O Ga existe naturalmente disperso e em teores baixos em minérios de Al e Zn. A principal rota produtiva está associada à produção de alumínio, no processo Bayer. O licor Bayer contém de 70-150 ppm de Ga, o qual é recuperado por precipitação fracionada, processos eletrolíticos ou extração por solventes. O Ga também é recuperado de resíduos do processo (lama vermelha e pós de sistemas de limpeza) (GREBER, 2012; XIAO et al., 2017). Outras ocorrências são a esfalerita, calcopirita, resíduos da indústria do zinco e carvões (LIU et al., 2017; ZHANG e XU, 2018).

A extração de gálio de materiais secundários percorre a hidrometalurgia e a pirometalurgia envolvendo processos de destilação com vácuo. Na rota hidrometalúrgica a lixiviação pode ocorrer sob pressão (CHEN; HSU e WANG, 2018), ou em pressão atmosférica, com melhores extrações em HCl em resíduos com GaN, e HNO₃ em resíduos com GaAs (HU et al., 2015; LEE; NAM, 1998; SWAIN et al., 2015b).

Uma estratégia nos processos extrativos de Ga do GaN é o pré-processamento por tratamento termomecânico, no qual o resíduo é aquecido, enquanto moído com Na₂CO₃. Desta forma o nitreto refratário de gálio é convertido em óxido, que é lixiviado em extrações superiores a 90% do Ga (SWAIN et al., 2015c, 2015a). A termodinâmica da conversão do GaN em óxido é descrita no estudo de Swain et al. (2016), mostrando a reação de oxidação favorecida em temperaturas de 900°C a 1200°C, com lixiviação em meio ácido ou básico do NaGaO₂ obtido. A Figura 7 mostra a rota de lixiviação do resíduo de GaN com processo termomecânico (SWAIN et al., 2015c).

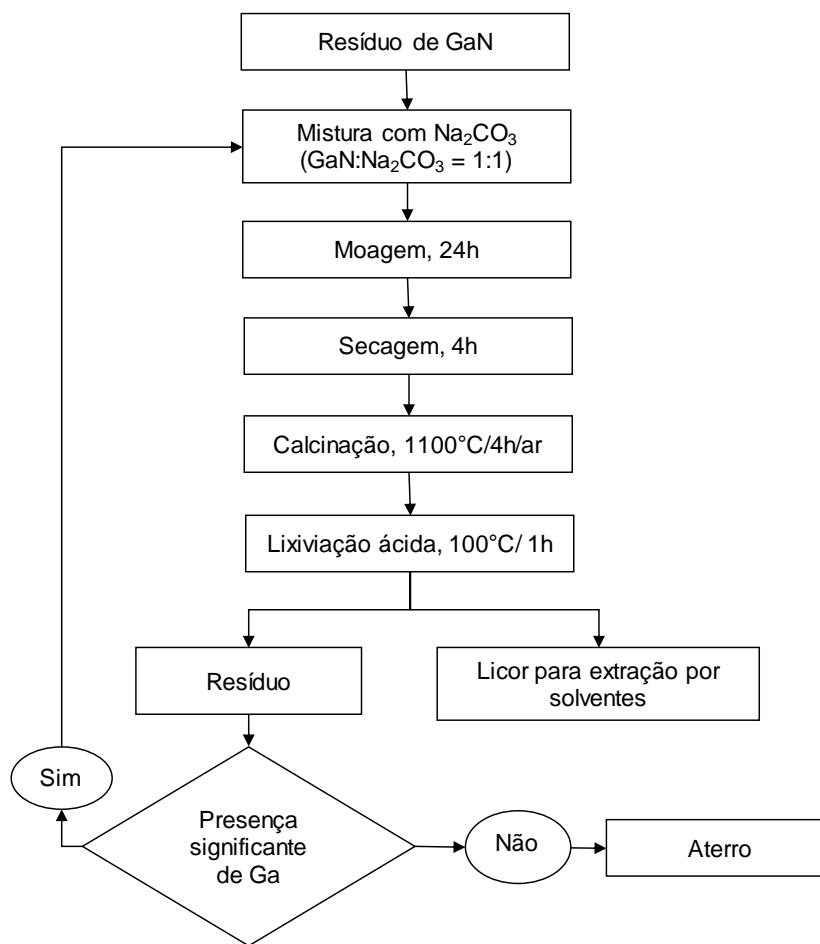


Figura 7 – Processo de recuperação de Ga do resíduo de GaN (SWAIN et al., 2015c).

Nos estudos de Chen et al. (2018) foram comparados os métodos de lixiviação ácida, lixiviação ácida após fusão alcalina e lixiviação ácida sob pressão, em resíduo de GaN de wafers danificados. A lixiviação ácida apresentou pior resultado com eficiências inferiores a 10% de extração de Ga, enquanto a fusão alcalina aumentou as extrações para valores entre 15 a 75%. O melhor composto alcalino utilizado foi o NaOH, comparado com LiBO_2 e Na_2CO_3 , em combinação com a lixiviação em HCl, dentre o HNO_3 , H_2SO_4 , HF e H_2O . Entretanto, foi demonstrado que em pressões altas um menor tempo, volume de ácido e concentração são necessários para extrair o Ga. As condições ótimas foram de lixiviação em HCl 0,25 M, 15 atm, 200°C, relação sólido/líquido 1/30, em 3h, com extração de 98,5%.

No estudo de Hu et al. (2015) foi avaliada a precipitação seletiva de Ga e As com adição de Na_2S , a partir do licor obtido por lixiviação do resíduo de GaAs da indústria LED. O resíduo foi moído abaixo de 100 mesh e lixiviado em HNO_3

1,5 N, com relação sólido/ácido de 2,5 g/100 mL, 40°C, por 1,5 h. Ga e As foram extraídos em porcentagens maiores que 80% e na precipitação seletiva, os íons S^{2-} precipitam o As na forma de óxido gerando um produto com 98,5% As e 1,5% de Ga. O produto é estabilizado no método da ferrita formando-se óxido de ferro na superfície impedindo redissolução. O Ga na solução pode ser recuperado e o efluente possui As em níveis abaixo do limite de toxicidade de Taiwan (5 ppm).

Gu et al. (2018) propõem um processo de recuperação de In e Ga de material semiconductor contendo $InGaZnO_4$ e $In_2Ga_2ZnO_7$, que é usado como eletrodo ultrafino em telas planas, inclusive nas tecnologias de LED orgânico (OLED).

O processo consiste na lixiviação com HCl e subsequentes etapas de extração por solventes, com T-iso-BP e D2EHPA para separação do In, Ga e Zn. Os licores enriquecidos e separados com 98,3% de In e 99,6% de Ga foram tratados por cementação com pó de Zn para precipitação desses metais, que foram recuperados nas respectivas proporções 97,8% In e 96,2% Ga (GU et al., 2018).

Uma alternativa promissora à lixiviação com ácidos minerais e compostos alcalinos é a biohidrometalurgia. O processo de lixiviação em meio de bactérias e fungos tem sido estudado potencialmente para extrair Ga de resíduos contendo semicondutores de GaAs e GaN. Cabe ressaltar, que nesses processos a adaptação dos micro-organismos no meio em que está o resíduo é essencial e a presença de aminoácidos, peptídeos e proteínas tem efeito benéfico (MANEESUWANNARAT et al., 2016a, 2016b). Pourhossein & Mousavi (2018) mostraram o aumento da eficiência de lixiviação, através da aclimatização das bactérias *Acidithiobacillus ferroxidans* no resíduo de LED. A adaptação das bactérias no meio é justificada pela presença de metais e retardantes de chama, que possivelmente inibem a atividade dos micro-organismos. Assim, as extrações de Cu, Ni e Ga passaram a ser de 84%, 96% e 60%, respectivamente. As vantagens da biohidrometalurgia são o baixo custo, sua concepção como processo sustentável e a recuperação de metais em resíduos de baixo teor.

Além dos métodos hidrometalúrgicos para recuperação de Ga em resíduos de semicondutores, existem processos que aplicam a metalurgia de separação com vácuo, obtendo recuperações de mais de 90% e evitando o uso de ácidos e solventes. O processo que culmina com a separação dos metais em condições

de vácuo inicia-se com a pirólise do resíduo de LED em atmosfera de N_2 , a $500^\circ C$. A pirólise decompõe os produtos orgânicos, produzindo óleos (benzeno, metilbenzeno, dimetilbenzeno e fenol) e gases (nitrogênio, benzeno e metilbenzeno), restando no resíduo sólido os metais críticos de interesse (ZHAN et al., 2015).

O sólido é constituído de impurezas de carbono, estrutura de alumínio, chips e filamentos, sendo desagregado fisicamente por britagem, moagem e separado por peneiramento para obtenção de fração rica em Ga, In e Au provenientes dos chips e filamentos. Essa fração enriquecida em metais críticos é submetida à evaporação, em temperatura de $1.100^\circ C$ e posteriormente são condensados sob vácuo. Dois produtos condensados foram gerados em regiões com temperaturas distintas. Esses produtos foram a fase rica em Ga e In (92,8% Ga, 4,97% In, 1,69% Al e 0,54% S), condensada abaixo de $802^\circ C$ e a fase rica em Au e Cu (81,44% Au, 17,54% Cu, 1,02% Al), condensada acima de $802^\circ C$. Apesar das altas recuperações nesse exemplo (93,48% Ga e 95,67% In), deve-se considerar que os processos pirometalúrgicos requerem alto consumo energético (ZHAN et al., 2015). A Figura 8 mostra o fluxograma do processo de recuperação de Ga e In de LED por destilação à vácuo.

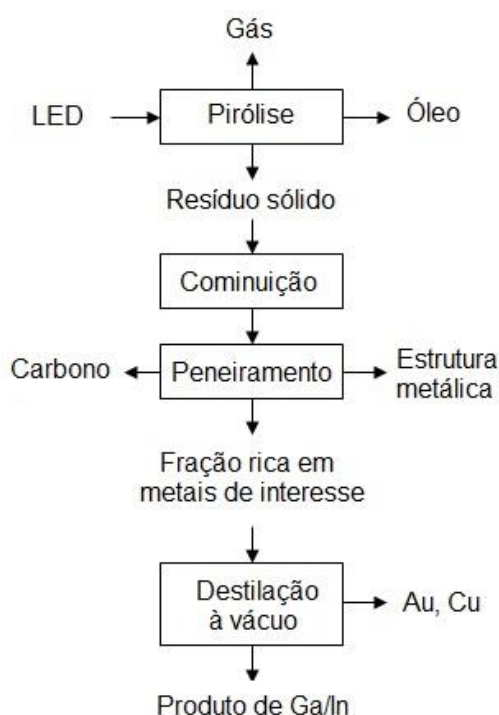


Figura 8 – Processo de recuperação de Ga/In por pirometalurgia e destilação à vácuo (ZHAN et al. 2015).

A destilação à vácuo também foi empregada no tratamento de resíduo de células solares, no qual as células foram desmanteladas, separando os chips de wafer contendo GaAs do restante de materiais plásticos e vidro. O resíduo de GaAs foi cominuído e peneirado para ser processado por decomposição à vácuo, gerando produtos ricos em Ga. Os materiais plásticos e vidro também foram cominuídos e processados por pirólise em N₂ (Zhang & Xu, 2016).

O tratamento térmico envolvendo a evaporação e condensação também foi empregada na recuperação de As dos resíduos de LED contendo GaAs, como proposto por Zhan et al. (2017). Nesse trabalho, as sucatas de LED foram aquecidas com enxofre elementar em atmosfera de N₂. O GaAs é então sulfurizado e os sulfetos evaporam em temperatura de 800°C para então ser separado por condensação (ZHAN et al., 2017). Outro processamento térmico, só que com GaN, foi proposto por Nishinaka et al. (2017), no qual o Ga é extraído do resíduo de semicondutor através da cloração. O GaN é aquecido com NH₄Cl a 500°C, em um reator horizontal de quartzo, com atmosfera de ar sintético (20%O₂, 80%N₂), purgado a uma taxa de 100 cm³/min. O Ga é removido da amostra na forma de GaCl₃ volátil, que é solubilizado em água e recuperado por completo no sistema de lavagem dos gases (NISHINAKA et al., 2017).

Ueberschaar et al. (2017) identificaram somente um processo industrial para reciclagem do Ga de produto ao fim da vida útil, que não os LEDs, e sim módulos solares contendo Cu, In, Ga e Se. No mesmo estudo os autores destacam as barreiras na reciclagem de Ga em LEDs, que são a automação dos processos de desmantelamento, conflito com a reciclagem de Au e Cu (Ga é transferido preferencialmente para escória de cobre e metais preciosos no processo de refino), aumento no consumo de reagentes e energia para processar resíduos de baixo teor, coleta insuficiente de LEDs e As como contaminante em semicondutores de GaAs. Por fim eles propõem a recuperação de Ga, através da separação do chip do fósforo de terras raras.

No geral, a extração de Ga dos semicondutores de GaN é executada pelo processo mecano-químico de moagem com Na₂CO₃ em alta temperatura, seguido de lixiviação ácida. Sem o pré-tratamento do resíduo para conversão dos nitretos em óxido, o GaN refratário não é lixiviado, a menos que seja imposta pressão superior a atmosférica. Diferente do semicondutor de nitreto, o GaAs pode ser extraído por lixiviação ácida atmosférica. A destilação à vácuo e

processos de evaporação/condensação tem extrações altas de Ga, porém requerem um custo energético maior que os processos hidrometalúrgicos.

O processo de cloração pode ser uma opção de processamento em temperaturas inferiores à destilação à vácuo. Apesar de atrativos, esses processos requerem métodos cuidadosos no tratamento de gases para evitar a poluição atmosférica e efeitos de toxicidade. Por fim, as tecnologias descritas contêm informações relevantes para estratégias de recuperação de gálio em LEDs ao fim da vida útil.

2.6.2 Recuperação de ETR de resíduos de material luminescente

Ao contrário dos estudos de recuperação de Ga, a extração de ETRs a partir de LEDs ao fim da vida útil é raramente encontrada. Entretanto, a recuperação de ETRs de fósforos de TVs e lâmpadas fluorescentes é bem consolidada (RESENDE; MORAIS, 2015; TAN; LI; ZENG, 2015; WU et al., 2014) e também relevante para pesquisa em processo de reciclagem de LEDs. Essa diferença de desenvolvimento tecnológico se deve provavelmente à dissimilaridade no conteúdo de ETRs, que é 1.500 vezes menor nos LEDs que em lâmpadas fluorescentes e também pois o LED é um equipamento de iluminação novo no mercado (LIM et al., 2013).

Um único estudo foi encontrado, através de busca nas plataformas *Web of Science/Scopus*, por meio das palavras-chave LED, recycling e rare earth recovery, até a data desta revisão. Tal estudo explora a recuperação de ETRs em LED de telas planas, e somente para propor um processo hipotético por modelamento (RUIZ-MERCADO et al., 2017). Um estudo experimental em bancada com telas planas também foi encontrado, porém não especificava como um resíduo de tela LED (YANG et al., 2016).

Os estudos de Yang et al. (2016), embora abordassem o resíduo de tela plana, não necessariamente LED, podem ser usados como base e ajustados para os LEDs. No estudo, Y e In foram os metais recuperados por meio da extração por solventes do licor de lixiviação do pó obtido por trituração do resíduo de tela plana. Na lixiviação foi encontrado que o HCl é uma melhor opção frente ao HNO₃ por formar complexos solúveis mais estáveis com o In. Na extração com os solventes Cyanex 923 (para In) e D2EHPA (para Y), os autores

conseguiram separar os metais de interesse das impurezas de ferro, cobre e alumínio.

Assim como para o Ga, os estudos de recuperação de ETRs para resíduos correlatos aos LEDs (telas de LCD, TVs de tubo e lâmpadas fluorescentes) podem ser usados de base para o processamento de LEDs. Os processos que envolvem a recuperação de ETR de resíduos eletrônicos geralmente envolvem a pirometalurgia (calcinação), hidrometalurgia (lixiviação, extração por solventes e precipitação seletiva), ou extração em fase gasosa (JOWITT et al., 2018).

Cabe ressaltar que a recuperação de ETRs de qualquer resíduo envolve a separação desses elementos principalmente pela técnica de extração por solventes e os elementos são no final precipitados para obtenção dos respectivos óxidos. Sendo assim, resíduos de telas LED com a possível presença de diferentes terras raras, provavelmente irão requerer um processo de separação usando solventes.

A recuperação de ETR de fósforos de lâmpadas de tubo já vem sendo estudada há mais tempo. Métodos como a lixiviação com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio foram usados seguidos da precipitação seletiva de impurezas pela adição de NaOH e Na₂S. A lixiviação com a mistura sulfúrica e peróxido obteve extrações de Y próximas de 100%. Ao final, o licor purificado é então utilizado para recuperação de Y por meio da precipitação com oxalato de cálcio e calcinação para obtenção do seu óxido (INNOCENZI et al., 2013b, 2013a).

De Michelis et al. (2011) já discutiam que a extração de Y em meio clorídrico e sulfúrico possuem eficiências similares, porém o meio sulfúrico tem o benefício de reduzir a presença de impurezas como o Ca, Pb e Ba no licor, facilitando processos de recuperação posteriores. Saratale et al. (2020), em estudo mais recente, também sugerem o uso do H₂SO₄, como forma de extrair Y do fósforo de lâmpadas fluorescentes, sem a contaminação de Ca na solução.

Pan et al. (2013) apresentam em seus estudos um processo alternativo de tratamento dos fósforos das lâmpadas de tubo para recuperar um óxido misto de Y e Eu. Nesse trabalho, o resíduo dos fósforos de TVs é misturado com NH₄Cl e posteriormente calcinado. O resíduo obtido da calcinação é lixiviado com água e o licor obtido é purificado com Na₂S para precipitação de Zn, e então o Y e Eu

são precipitados com ácido oxálico e os oxalatos mistos são calcinados para obtenção do óxido misto de Y e Eu.

Miskufova et al. (2018) estudaram a termodinâmica da extração de Y e Eu, além de Zn e Cd de fósforos que recobrem os resíduos de tela de TV de tubo. No estudo, foram variadas as condições ácidas e de meio oxidante pela adição de peróxido, no que levou a conclusões de que a lixiviação em meio sulfúrico com ácido 0,4 mol/L e adição de peróxido é suficiente para extrações de mais de 90% do Y e Eu.

Ricci et al. (2018) estudaram a reciclagem do material luminescente de lâmpadas fluorescentes de TVs de tubo, com vistas de produzir o fósforo YAG:Ce para produção de LED branco. A regeneração do material luminescente foi obtida por processamento hidrometalúrgico em ácido nítrico e a partir dos nitratos de terras raras foram sintetizados os YAGs.

Tunsu et al. (2015) discutiram os benefícios da mineração urbana frente a mineração tradicional de ETR. Os fósforos de terras raras de lâmpadas fluorescentes e LEDs são materiais secundários para extração desses elementos. Apesar do conteúdo inferior de fósforo nos LEDs, esses apresentam a vantagem de não estarem associados ao Hg, como em lâmpadas fluorescentes. Os autores também destacam que a hidrometalurgia é mais adequada para tratar tais fósforos se comparada com a pirometalurgia, pois através da rota hidrometalúrgica os ETRs são extraídos para a solução e separados nesse meio aquoso; diferente dos processos pirometalúrgicos que normalmente segregam as terras raras para a escória. A lixiviação dos fósforos permite a extração de Y, Eu, Ce, La, Gd e Tb e o licor enriquecido deve conter o mínimo de impurezas para facilitar as etapas posteriores de recuperação desses elementos por precipitação, extração por solventes, ou troca iônica. Comparando os processos de recuperação, a precipitação com oxalato tem menor custo, porém a extração por solventes permite a separação entre as terras raras e obtenção de elementos puros.

Em outro estudo, Tunsu et al. (2014) avaliaram a lixiviação de um resíduo de lâmpada fluorescente contendo Hg, em diferentes lixiviantes (H_2O , NH_4Cl , CH_3COOH , HNO_3 e HCl). Diferentes recomendações foram propostas; porém, para lixiviação de Y e Eu, o HNO_3 (0,5M) foi o melhor lixivante, com 97% Y e 95% Eu de extração, com menos de 5% do Hg em solução. Além disso, a

recomendação de recuperação dos ETR extraídos em meio nítrico é a extração por solventes em TBP ou Cyanex 923.

É importante ressaltar que, os fósforos de terras raras presentes na lâmpada fluorescente possuem diferentes composições, estruturas cristalinas e valor econômico. Os halofosfatos, por exemplo, não são visados pela ausência de ETRs; e fósforos vermelhos com Y e Eu são mais facilmente lixiviados, que o fósforo verde contendo La, Tb e Ce (JOWITT et al., 2018).

Processos como o de Van Loy et al. (2017) e Liu et al. (2014) propõem estratégias para lixiviação de fósforos resistentes a ácidos e a separação dos fósforos de baixo valor realizando a lixiviação em mais etapas. Van Loy et al. (2017) sugere a lixiviação dos halofosfatos em primeira etapa, seguida da lixiviação dos fósforos vermelhos para extração do Eu e Y. O diferencial desse processo está na moagem do resíduo das etapas anteriores para ativação mecânica dos fósforos verdes, auxiliando na lixiviação consecutiva. Por fim, sugere-se para o resíduo restante não recuperado, o processamento por fusão alcalina, o qual é descrito em detalhes no trabalho de Liu et al. (2014).

A fusão alcalina tem sido estudada para extração de terras raras de fósforos verdes e azuis de lâmpadas fluorescentes (LAP, CBT, CAT e BAM). Nesse processo, a decomposição dos aluminatos de terras raras em óxidos é promovida pela reação dos compostos alcalinos (NaOH , Ba(OH)_2 e Na_2CO_3) em temperaturas de 400°C a 1.000°C . Após calcinação, o resíduo é ainda submetido a uma etapa de lavagem com água para remoção de compostos solúveis formados, como o NaAlO_2 . O resíduo lavado é submetido a lixiviação para então extrair os ETRs, em extrações de mais de 99% de Ce, Eu, Tb e Y (IPPOLITO et al., 2017; LIANG et al., 2016; LIAO et al., 2017; ZHAO, PAN e LIU, 2016).

Métodos alternativos para a lixiviação seletiva de fósforos de lâmpadas fluorescentes envolvem o uso de líquidos iônicos. Tais substâncias são utilizadas na etapa de recuperação dos ETR dos licores de lixiviação, ou até mesmo para lixiviação seletiva desses elementos. Alguns líquidos iônicos são tão seletivos que extraem Y e Eu dos fósforos vermelhos, deixando os outros fósforos intocáveis e permitem a recuperação dos terras raras extraídos com precipitação de oxalatos, que são calcinados para obtenção dos óxidos (DUPONT e BINNEMANS, 2015; YANG et al., 2013).

Os processos comuns à recuperação de ETRs de resíduos de lâmpadas fluorescentes e materiais luminescentes são a fusão alcalina, lixiviação ácida e recuperação por métodos de precipitação, extração por solventes e troca iônica. Esses processos podem ser encontrados em algumas patentes envolvendo Instituições de pesquisa e empresas, como a OSRAM e General Electric (CARDARELLI, 2014; OTTO; WOJTALEWICZ-KASPRZAK, 2009; POROB et al., 2012; SERRA e FIGUEIRA, 2019; THAKUR, 2014).

Além da OSRAM, a Solvay, na França, abriu duas unidades capazes de recuperar terras raras de resíduos de lâmpadas fluorescentes, desde 2011, mas que parou as operações em 2016, devido à questão de mercado de terras raras (BINNEMANS et al., 2013; QIU; SUH, 2019). A Solvay junto com a Shin-Etsu (Japonesa) é a única empresa capaz de separar os terras raras em produtos de terras raras leves e pesados individuais fora da China (MACHACEK et al., 2015).

A coleta de lâmpadas de descarga a gás na Europa ainda tem espaço para crescimento e tem sido impulsionada pela legislação que impõe responsabilidade de coleta dos produtores. Os países nórdicos lideram na coleta e existe a dúvida se os LEDs devem ser separados das lâmpadas de descarga em gás, e qual o impacto dessa divisão na reciclagem e no incentivo de coleta (RICHTER e KOPPEJAN, 2016).

A recuperação de ETRs de fósforos fluorescentes é aparentemente mais complexa que a de Ga em LEDs. Apesar da difícil dissolução do GaN refratário, que requer processamento térmico anterior à lixiviação, a hidrometalurgia dos ETRs depende de técnicas de separação com extratantes orgânicos para recuperar cada elemento do licor de lixiviação. Apesar dos LEDs apresentarem diferenças de constituição em fósforos luminescentes, comparando-os com a lâmpada fluorescente, possíveis similaridades e desafios de recuperação de terras raras devem se fazer presentes.

Dos estudos desenvolvidos no mesmo período dos trabalhos citados até aqui, um importante projeto sobre a reciclagem de LED foi financiado pela comunidade Européia, chamado de cycLED (*Cycling resources embedded in systems containing Light-Emitting Diodes*). O projeto cycLED (2012-2015), focou no uso sustentável e reciclagem de metais críticos, sem prejudicar a recuperação de metais preciosos. Os principais produtos estudados foram os LEDs de

telefone, TVs e iluminação em geral (BERGAMOS; HÖLTIG, 2012; DEUBZER et al., 2012).

2.6.3 Estado da arte na recuperação de metais a partir de LED

O estudo de Nagy et al. (2017) aplica, em LEDs ao fim da vida útil, o tratamento mecano-químico já descrito por Swain et al. (2016) e Swain et al. (2015) para o resíduo da indústria LED.

Os dispositivos LED de luz de fundo de telas de TV foram moídos, peneirados e separados em processo eletrostático. A fração não condutora foi tratada em moinho com Na_2CO_3 , seca e calcinada a 1200°C . O produto calcinado é lixiviado com HCl e o Ga é extraído (NAGY et al., 2017).

Maarefvand et al. (2020) demonstram a lixiviação do Ga em um processo que também requer a calcinação do chip de LED. Em uma rota diferente, os LEDs são incinerados e os resíduos são moídos e peneirados para separação entre os polímeros e o chip presente no LED. O chip é ainda separado do seu suporte, através da remoção com acetona, da cola que os une. Os chips são então submetidos a oxidação térmica, em mufla, em temperaturas de 1000 - 1200°C . O produto calcinado é então lixiviado em HCl. Os autores concluem que a temperatura ótima de calcinação oxidante é em 1100°C . Em temperaturas superiores o Ga do óxido formado e o Al do substrato de Al_2O_3 difundem-se entre si. Além disso o tamanho de grão do óxido formado aumenta, reduzindo a área superficial de reação. Portanto, o processo térmico é necessário para transformar o GaN em óxidos lixiviáveis.

A pirólise e destilação à vácuo do resíduo de GaAs presente em chips de LED é uma alternativa de recuperação de Ga e As desse resíduo. O resíduo é submetido inicialmente à pirólise, em 500°C , para remoção dos polímeros e oxida o Ga. Posteriormente, o material da pirólise é submetido a aquecimento a 1000°C , no qual o As e Ga volatilizam, sendo separados por condensação. Apesar de uma aparente separação um produto misto intermediário foi encontrado, demonstrando que o processo ainda precisa ser aperfeiçoado para obtenção de produtos isolados de Ga e As (ZHAN et al., 2018).

Zhou et al. (2019) propõem um processo que também se inicia com uma etapa de pirólise para remoção dos polímeros estruturais do LED e em seguida o resíduo é cominuído para ser lixiviado. O estudo avalia a lixiviação do Ga em

diferentes ácidos orgânicos (ácido málico DL, ácido cítrico, oxálico), comparados a lixiviação em HCl. O ácido oxálico foi mencionado como melhor lixiviante, que em um mecanismo de precipitação do ferro, favorece a dissociação do ácido e remove o Fe da solução.

Annoni et al. (2019) propuseram uma rota de integração da lixiviação de resíduo de LED vermelho com processos de filtração em membranas para recuperar Ga. A primeira etapa do processo foi a cominuição da amostra de LED, seguida da lixiviação em HNO₃ 1,5 M, sob agitação em 200 rpm, durante 90 minutos, a 90°C e relação sólido/líquido de 1:46. A polpa gerada foi filtrada e o resíduo lixiviado em água régia nas mesmas condições da lixiviação anterior para extração de Au.

O licor da primeira lixiviação foi submetido a filtração por membrana e osmose reversa para recuperação de Ga e do ácido, respectivamente. A ultrafiltração e nanofiltração foram comparadas, sendo a segunda mais adequada em pH baixo (ANNONI et al., 2019).

A biolixiviação de resíduo de LEDs foi estudada por Pourhossein & Mousavi (2018) com extrações de Ga, Cu e Ni, através da adaptação da bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans*, como já descrito no tópico 2.6.1. Os mesmos autores prosseguem com a investigação, demonstrando uma eficiência de lixiviação ainda maior, com extrações de Ga (83%), Cu (97%) e Ni (84%) realizada pelo uso do Fe₂(SO₄)₃ produzido por bactérias adaptadas para lixiviação indireta. O tempo de lixiviação, nesse caso, reduziu de 30 dias para 15 dias (POURHOSSEIN; MOUSAVI, 2019).

Atualmente, Pourhossein, Mousavi e Beolchini (2022) melhoraram a extração de Ga na mesma rota de biolixiviação indireta, pois descobriram que as substâncias poliméricas extracelulares excretadas pelos microorganismos adsorvem metais e criam barreiras à difusão de ácido ao resíduo de LEDs.

Pourhossein et al. (2021) também propõem uma rota biohidrometalúrgica mais completa, através de uma primeira lixiviação indireta do resíduo com Fe₂(SO₄)₃ biogênico para extração de Sn, Ni, Cu, Al, Ga, Pb, Cr e Fe. Em seguida, foi adicionado ao resíduo a bactéria *Bacillus megaterium*, que em condições ótimas de pH e presença de aminoácidos produz cianeto continuamente, que também extrai Au e Ag do resíduo. As extrações foram de Au (93%), Ag (91%), Ni (98%), Cu (87%) e Ga (84%) em 4 dias.

Zhan et al. (2020) estudaram a separação dos chips de semicondutores em etanol sub/supercrítico. O processo foi realizado em 2 etapas, na primeira o suporte estrutural do dispositivo LED é separado do encapsulante transparente de epoxy, e na segunda o encapsulante é degradado para obtenção do chip de LED e filamento, os quais são ricos em Ga, In, As e Ag.

O uso de pré-tratamentos para concentrar metais críticos e preciosos a partir do resíduo de LED são opções interessantes, que apontam um primeiro passo na reciclagem dos LEDs.

Cenci et al. (2021) propõem uma rota de concentração de metais críticos e valiosos, através de processo de separação eletrostática do resíduo moído de LED de lâmpadas tubulares. A separação eletrostática gera uma fração condutiva rica em Au, Ag, Cu e Sn e uma fração não condutiva contendo Y e Ga.

Dos estudos mais recentes, Ruiz-Mercado et al. (2017) foi o mais próximo a relatar a reciclagem de resíduo de LED no fim da vida útil, que tem em vista a recuperação de ETR. Entretanto, a pesquisa somente propõe uma rota hipotética de processamento, sem resultados experimentais. O estudo teve como material secundário os LEDs de telas planas de LCD, os quais possuem mais ETR, que as lâmpadas de luz branca.

O processo proposto tem início com o desmantelamento dos componentes da TV, separando a tela plana como material de interesse. Os componentes LED da tela seriam então submetidos a lixiviação em HCl, que separa os ETR, Ti e impurezas (Al, Ni, Ca e W) solúveis, da Ag e nitretos de Ga e In insolúveis.

O licor obtido passaria por precipitação do Ce e em seguida por etapas de extração por solventes para recuperação do Eu e Y. Esses dois últimos terras raras são separados, através de um processo de redução do Eu^{3+} a Eu^{2+} em tanque com Zn e subsequente precipitação seletiva de EuSO_4 . Ambos ETRs são precipitados separadamente na forma de oxalatos, que são calcinados para obtenção dos seus óxidos (RUIZ-MERCADO et al., 2017).

3 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo estudar a recuperação de ítrio a partir de resíduo de lâmpadas de LED por meio de rota de fusão alcalina seguida por processo hidrometalúrgico. Para tal, foi realizado o desmantelamento e pré-processamento das lâmpadas LED descartadas; a caracterização do resíduo de lâmpada LED; o estudo da lixiviação do resíduo pré-processado para extração de metais; e o estudo das técnicas de extração por solventes e precipitação para recuperação do Y.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão abordados a estrutura metodológica da tese, além dos materiais e equipamentos empregados no aparato experimental utilizado. A Figura 9 mostra o fluxograma da rota experimental de estudo da extração de ítrio provenientes de lâmpadas de LED tubulares pós-consumo. O trabalho se desenvolveu em três blocos: desmantelamento, caracterização e desenvolvimento da rota de recuperação do ítrio.

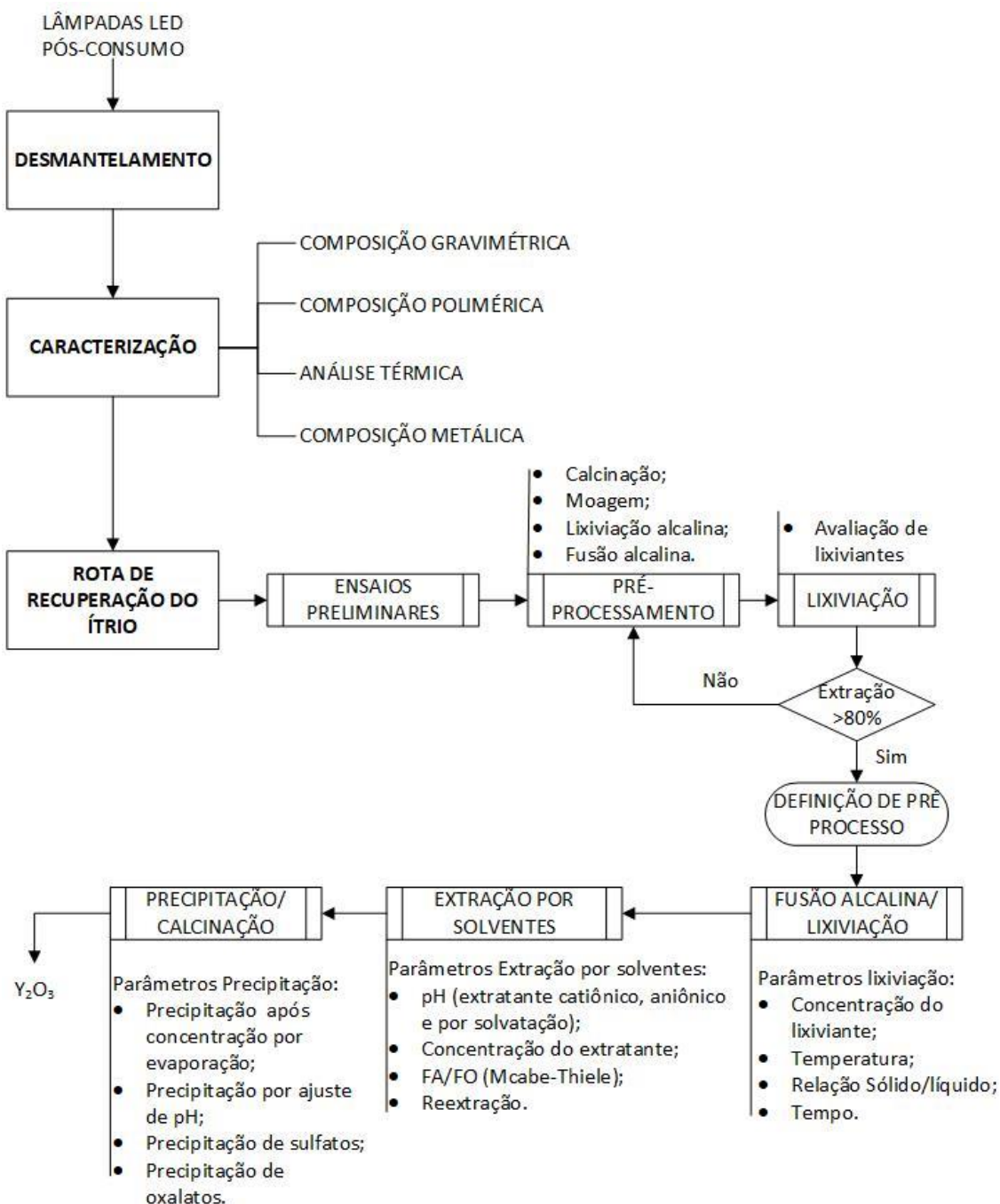


Figura 9 – Fluxograma da rota experimental de extração do ítrio de LEDs.

A coleta das lâmpadas de LED tubulares pós-consumo foi realizada na Universidade de São Paulo, a fim de se obter uma amostra representativa. O desmantelamento manual das lâmpadas foi realizado para possibilitar a caracterização dos componentes e a separação dos dispositivos LED, os quais foram utilizados nos estudos de extração de ítrio via rota hidrometalúrgica (Figura 9).

A caracterização dos componentes das lâmpadas de LED foi realizada por meio da determinação da composição gravimétrica, da fração polimérica, análise térmica e da fração metálica.

Após a caracterização, foram realizados experimentos preliminares de lixiviação dos dispositivos LEDs a fim de determinar o agente lixiviante a ser estudado na etapa seguinte. Também foram avaliados diferentes métodos de pré-processamento desses dispositivos, nos quais foram estudados a moagem, calcinação, a lixiviação alcalina e a fusão alcalina.

A partir dos resultados obtidos no estudo preliminar da lixiviação e pré-processamento foi dado prosseguimento a definição das condições ótimas de lixiviação dos dispositivos LED pré-processados, no qual foram avaliados os seguintes parâmetros: tempo de reação, a concentração do ácido nítrico, a relação sólido/líquido e a temperatura.

Por fim, ensaios de recuperação do ítrio foram realizados a partir de uma solução sintética simulando o licor obtido na condição ótima de lixiviação, nos quais, através de técnicas de precipitação e extração por solventes foi separado e recuperado o ítrio.

Foram avaliados diferentes extratantes, o pH, a concentração do extratante, a relação entre as fases aquosas e orgânica, o número de estágios necessários, a reextração e, por fim, a precipitação. A seguir, será apresentado o detalhamento de cada etapa metodológica.

4.1 DESMANTELAMENTO DAS LÂMPADAS DE LED

Foram coletadas, ao todo, 1043 lâmpadas de LED tubulares variadas pós-consumo, das quais 830 foram adquiridas no Centro de Descartes e Reuso de Resíduos de Informática da Universidade de São Paulo (CEDIR-USP), recolhidas no Hospital Universitário da USP, e 213 no setor de Manutenção da

POLI-USP, que atua conjuntamente com o Programa PoliRecicla para a gestão das lâmpadas descartadas pela Poli/USP.

As lâmpadas de LED possuíam 1,2 m de comprimento, com tubo de vidro em sua maioria (exceto 7 de plástico), com 76 a 96 dispositivos LED, variando a potência (18 a 20 W) e fluxo luminoso (1500 a 2070 lm). Foram identificadas 12 marcas, sendo uma delas responsável por aproximadamente 60% das lâmpadas recolhidas.

Após inspeção visual, foi identificado nas descrições presentes no conector, que duas lâmpadas eram de luz branca quente (3000 K), sendo descartadas. As lâmpadas remanescentes e selecionadas ao estudo possuíam luz branca fria (6000-6500 K). Das lâmpadas selecionadas foram coletados aproximadamente 100 mil LEDs (2,2 kg de amostra).

O desmantelamento manual das lâmpadas foi importante para a caracterização do resíduo e na separação dos componentes de interesse contendo metais. A Figura 10 mostra os componentes da lâmpada e do dispositivo LED.

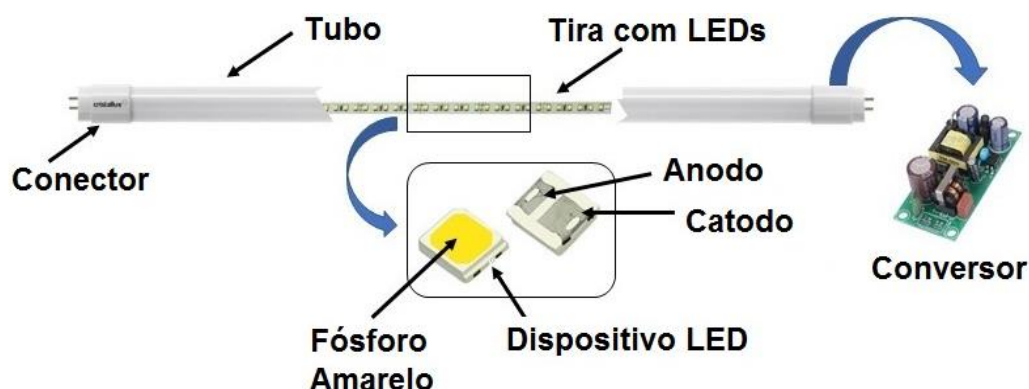


Figura 10 – Componentes da lâmpada de LED tubular e do dispositivo LED.

O foco da pesquisa está nos dispositivos LED, no qual o ítrio está concentrado. Assim, apesar da dicotomia entre a mineração urbana e a mineração tradicional, o desmantelamento é uma etapa de triagem e separação dos componentes do resíduo, que consecutivamente pode concentrar metais. No caso da reciclagem das lâmpadas de LED sem o desmantelamento, o ítrio processado está diluído nos materiais da lâmpada. Enquanto que considerando desmantelar, o mesmo metal passa a estar separado e concentrado nos dispositivos LED. Com isso, a separação do dispositivo LED rico em Y facilita a

etapa de extração/reciclagem, além de evitar o processamento desnecessário de materiais inertes como o vidro.

De início, os conectores foram removidos manualmente. Em seguida, foi removido o conversor e a tira de suporte dos dispositivos LEDs. Não houve dificuldade com as lâmpadas de tubo plástico, pois as tiras eram fixas sem cola em canaleta. Nas de vidro, a remoção foi realizada com um perfil de alumínio em “U” e extremidade afiada na base do “U”. O perfil foi inserido no tubo, com a extremidade afiada na região da cola (entre a tira e o tubo), destacando-a. O método evitou a quebra do tubo e como medida de cautela foram usadas luvas para evitar ferimentos caso o vidro quebrasse. A cola remanescente nas tiras foi removida com estilete. A Figura 11 mostra a remoção da tira do tubo.

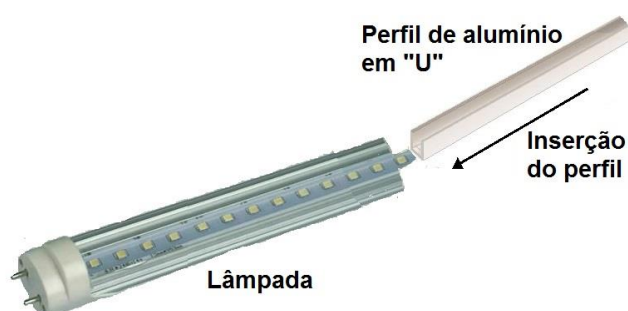


Figura 11 – Procedimento de remoção das tiras com LEDs do tubo de vidro.

Em seguida, as tiras foram deslocadas através do orifício de uma matriz metálica, cuja entrada foi colocada em uma lâmina com o objetivo de separar os dispositivos LED da tira de suporte. Essa tarefa foi realizada com uma pessoa deslocando a tira pela matriz e a outra segurando a lâmina. A Figura 12 mostra o aparato de remoção dos dispositivos LEDs das tiras. Os dispositivos LED removidos seguiram para a etapa de caracterização e rota de extração.

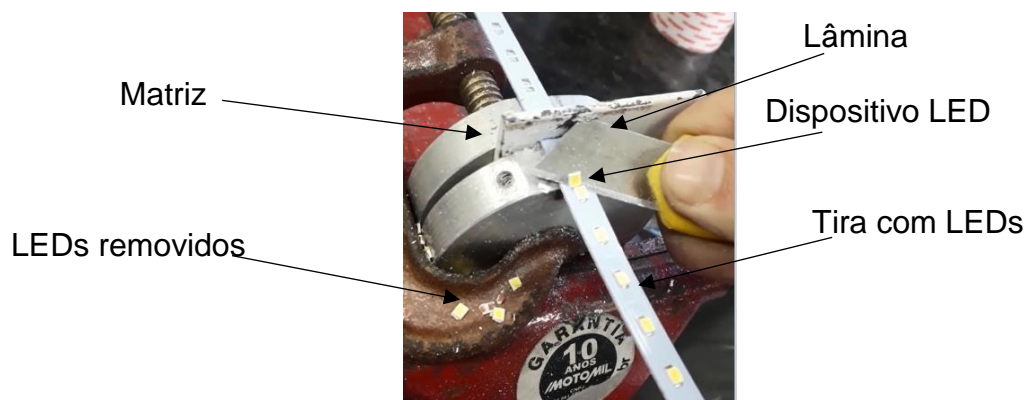


Figura 12 – Aparato para remoção mecânica dos dispositivos LEDs da tira.

Esse método de desmontagem mecânica pode acarretar no carreamento de parte do cobre do circuito impresso da tira para o dispositivo LED. Contudo, se comparado à desmontagem física com uso de aquecimento para amolecimento da solda dos dispositivos, o método mecânico tem a vantagem de não apresentar gastos de energia.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS LÂMPADAS DE LED TUBULARES

A Figura 13 apresenta o esquema seguido para caracterização dos componentes da lâmpada e dos dispositivos LED. Foram realizadas análises para determinar a composição polimérica das lâmpadas e a composição gravimétrica. Para os dispositivos LED, foram realizadas a caracterização por análise térmica, e determinadas as composições polimérica e metálica.

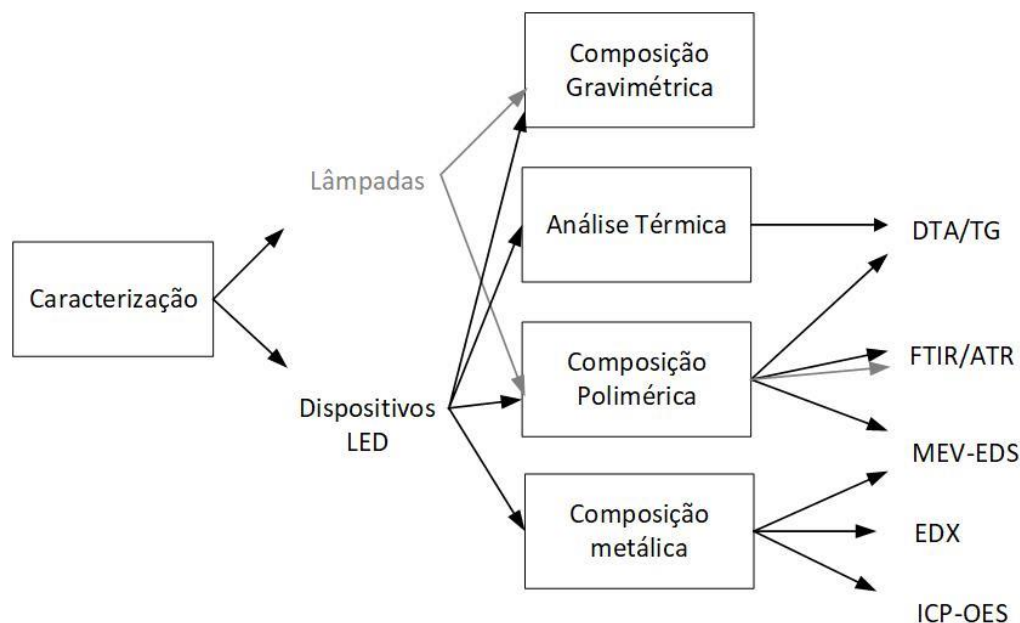


Figura 13 – Fluxograma esquemático das análises de caracterização dos componentes da lâmpada de LED

4.2.1 Composição gravimétrica

Na determinação da composição gravimétrica foram desmanteladas dez lâmpadas (uma de cada marca), com o intuito de obter a composição gravimétrica dos componentes proporcionalmente às quantidades de cada marca.

Para determinação da massa referente aos dispositivos LED na lâmpada foram mensuradas a massa da tira com os LEDs antes e depois da remoção

deles, em uma amostra contendo 5 lâmpadas da marca predominante no lote amostral de lâmpadas de LED pós-consumo.

4.2.2 Composição polimérica

Os polímeros estão presentes no conector e no tubo de algumas lâmpadas; enquanto no dispositivo LED compõem o encapsulante e o material estrutural. Para análises, foi separado o conector de uma lâmpada da marca predominante e na lâmpada com tubo plástico foi separado o tubo. O dispositivo LED da lâmpada de marca predominante foi desmontado, separando-se o polímero estrutural, catodo, anodo e encapsulante.

A técnica utilizada para identificação dos polímeros foi a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, em medição com reflexão total atenuada (FTIR/ATR) (Bruker, modelo tensor 27). Os polímeros foram analisados no FTIR/ATR na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

Cabe ressaltar que as sugestões de composição são de candidatos mais prováveis, realizadas pelo *software* OPUS 8.1, da Bruker, por comparação com espectros do banco de dados. Complementarmente, os espectros foram analisados na versão gratuita do *software* Knowitall 2020, observando a compatibilidade das amostras com os espectros padrões dos materiais indicados e as vibrações características dos picos.

A caracterização do encapsulante polimérico também foi complementada com as técnicas de microscopia eletrônica de varredura associada à microanálise por espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (MEV-EDS) (Phenom, modelo proX), análise térmica diferencial e termogravimetria (DTA/TG) (Netzsch, modelo STA 449 F1 Jupiter), que será descrita em detalhes no próximo tópico.

Cabe ressaltar, que todas as análises no MEV-EDS foram realizadas em voltagem de 15 kV, e imagem de elétrons retroespalhados. As amostras de dispositivos LED foram posicionadas no porta-amostra sem recobrimento.

4.2.3 Análise térmica

A análise térmica teve como objetivo demonstrar o comportamento térmico dos dispositivos LED, sua perda de massa em diferentes temperaturas e complementar a caracterização do encapsulante polimérico.

Foram realizados 3 tipos de análise térmica, duas com o LED inteiro e uma só com o encapsulante polimérico. As análises do LED inteiro foram realizadas em amostras de 90 mg, aquecidas de 30 a 1200°C, a 10°C/min, em cadinhos de Al₂O₃ para amostra e referência.

O fluxo de gases diferenciou a primeira da segunda análise do LED inteiro. Nas duas, o gás protetivo foi o argônio (99,999%) (20mL/min), porém uma análise se deu com atmosfera de ar sintético (80%N₂, 20%O₂) (20mL/min) e na outra de argônio (99,999%) (20mL/min).

Assim, a primeira foi chamada de calcinação do LED e a segunda de pirólise do LED. Além disso, na pirólise foi realizado o preparo da câmara com 3 ciclos de vácuo antes do aquecimento e purgas consecutivas de gás inerte. A análise do encapsulante polimérico foi realizada semelhante à calcinação do LED inteiro, porém com amostra de 43 mg.

4.2.4 Composição metálica

A composição metálica dos dispositivos LED foi explorada inicialmente por análise MEV-EDS, visando identificar metais em regiões distintas do dispositivo, como a solda, os contatos elétricos, o chip e o fósforo de ETRs (foco da pesquisa).

A determinação da concentração de metais presentes no dispositivo LED foi avaliada após preparo das amostras e digestão para análise do licor por meio de espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) (Agilent Technologies, modelo 710). As leituras das soluções de digestão foram realizadas em triplicata. A Figura 14 mostra as rotas de pré-processamento/digestão dos LEDs, que resultaram em licores para análise da composição metálica obtidos em 6 rotas distintas.

Com isso, as rotas foram: amostra sem pré-processamento digerida pelo método LED (Rota 1); amostra sem pré-processamento digerida pelo método “Bauxita”, seguido do método “LED” (Rota 2); amostra pré-processada por fusão alcalina, baseada no método de Liang et al. (2016), e digerida pelo método LED (Rota 3); amostra pré-processada por moagem e fusão alcalina, segundo método de Nagy et al. (2017) e digerida em água régia (Rota 4); amostra pré-processada por moagem e digerida em água régia (Rota 5); e amostra pré-processada por moagem e digerida em HNO₃ (Rota 6).

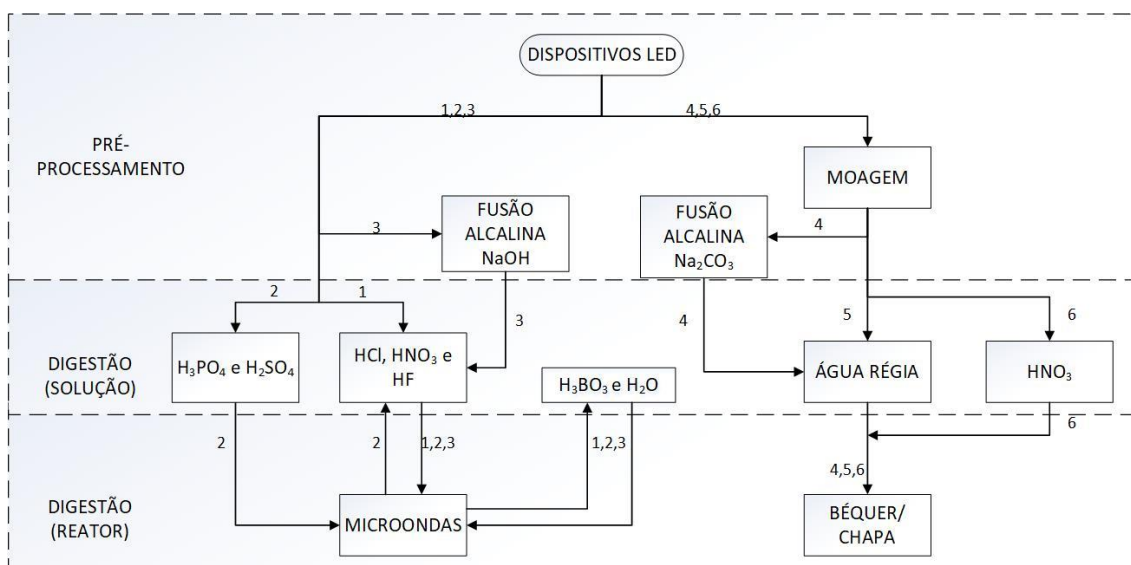


Figura 14 – Fluxograma das rotas de pré-processamento e digestão de amostras de dispositivos LED para determinação da concentração de metais. Observações: numerações de 1 a 6 são referentes às respectivas Rotas 1 a 6.

4.2.4.1 Preparo das amostras

As amostras de dispositivo LED foram submetidas à digestão com ou sem pré-tratamento, conforme os seguintes procedimentos:

- Sem pré-processamento

As amostras sem pré-processamento foram separadas em quantidades de 0,25 g para digestão após quarteamento.

- Moagem

As amostras foram moídas em moinho pulverizador planetário de ágata (Minutem-MLW-KM1), até que estivesse com grãos abaixo de 2 mm por classificação com peneira, em dois métodos de moagem: moagem do dispositivo LED com Na_2CO_3 em proporção de 1 g de LEDs e 1 g de Na_2CO_3 , no método segundo Nagy et al. (2017); e moagem de LEDs com posterior quarteamento para as amostras de 0,35 g digeridas em água régia e HNO_3 .

- Fusão alcalina com NaOH

Adição de 0,25 g de NaOH sobre 0,25 g de dispositivos LED em cadinho de porcelana;

Fusão alcalina da mistura a 700°C, por 3h, em mufla;

Lavagem do cadinho com água quente para remoção do resíduo;

Filtragem em papel de filtro 15mm de diâmetro (retenção nominal 2 μm);

Secagem do papel de filtro a 60°C, por 2h, em estufa;
Calcinação do papel de filtro a 500°C, por 2h, em mufla.

- Fusão alcalina com Na₂CO₃

A fusão alcalina com Na₂CO₃ foi baseada no método de Nagy et al. (2017);
Secagem do material moído, em estufa a 60°C, por 2h;

Calcinação do material seco, em cadinho de porcelana, em forno mufla aquecido a uma taxa de 10°C/min até 1200°C, no qual permaneceu por mais 2h;

Moagem da amostra em conjunto com o cadinho.

4.2.4.2 Digestão

Por se tratar de um resíduo de equipamento eletroeletrônico, que na literatura até o início da pesquisa existiam poucas publicações sobre o seu processamento e caracterização, foi desenvolvido no início da pesquisa um procedimento para digestão ácida em micro-ondas do dispositivo LED e foi dado o nome de método “LED”.

Além do método “LED”, foi estudada uma combinação entre esse método e o método para análise de minério de bauxita, conforme procedimento estabelecido no manual do digestor micro-ondas (CEM, modelo MARS 6), com objetivo de quantificar o Y. E por último, foram estudados os métodos de digestão em água régia para quantificação dos demais metais e também o de digestão em ácido nítrico para determinação da prata, conforme mencionado por Cenci et al. (2020b).

- Método “LED”

Adição de 7,0 mL de HNO₃ PA;

Adição de 2,0 mL de HCl PA;

Adição de 1,0 mL de HF;

Digestão no micro-ondas;

Neutralização de fluoretos em micro-ondas com adição de 0,45 g de H₃BO₃;

Adição de 6mL de água para lavar o H₃BO₃ nas paredes do reator;

Retorno ao micro-ondas para neutralização dos fluoretos;

Avolumação em balão de 25 mL.

- Método Bauxita-LED

Adição de 6,5 mL de H₃PO₄ PA;

Adição de 3,5 mL de H₂SO₄ PA;

Digestão no micro-ondas;

Execução do método LED;

Tendo em vista o maior volume de ácidos no método da Bauxita-LED, a avolumação foi realizada em balão de 50mL.

- Método água régia

Digestão em béquer aquecido sobre chapa, em solução de água régia (4,5 mL HNO₃ + 13,5 mL HCl), relação sólido/líquido 1:50, a 70°C, por 4h, baseado no trabalho de Cenci et al. (2020b). Avolumação em balão de 100 mL, no caso da amostra da fusão alcalina com Na₂CO₃; e em balão de 50 mL para amostra de LEDs somente moída.

- Método Ácido Nítrico

Digestão em béquer aquecido sobre chapa, em 18 mL de ácido nítrico PA, relação sólido/líquido 1:50, a 70°C, por 4h, baseado no trabalho de Cenci et al. (2020b). Avolumação da solução em balão de 50 mL.

Os metais analisados nas soluções de digestão foram Ag, Al, Au, Bi, Ce, Cu, Fe, Ga, Gd, Mg, Ni, Pb, Si, Sn, Ti, Y e Zn, exceto no método “Bauxita-LED”, sendo analisado somente o Y, e no método “LED”, no qual não se analisou Au.

4.3 ENSAIOS PRELIMINARES DE PRÉ-PROCESSAMENTO DOS LEDs

Os ensaios preliminares de processamento dos LEDs foram realizados para avaliar a influência do pré-processamento na extração do ítrio dos dispositivos LEDs e definir a rota para extração deste elemento a ser estudada na etapa seguinte.

A avaliação das rotas de pré-processamento dos dispositivos LEDs foi realizada com base na eficiência de extração do ítrio (η_Y), no conjunto entre o pré-processamento e a lixiviação para cada um dos processos (calcinação, moagem, lixiviação alcalina e fusão alcalina).

A definição da rota foi baseada na eficiência de extração de Y superior a 80%. A eficiência da extração foi calculada a partir da relação entre a massa de

ítrio extraída no licor de lixiviação ($m_{Y\text{ licor}}$) e a contida nos dispositivos LED antes do pré-processamento ($m_{Y\text{ LEDs}}$), conforme mostra a Equação 9.

$$\eta_Y = \frac{m_{Y\text{ licor}}}{m_{Y\text{ LEDs}}} \cdot 100\% \quad \text{Equação 9}$$

A Figura 15 apresenta os pré-processamentos avaliados para determinar a rota de lixiviação dos dispositivos LED.

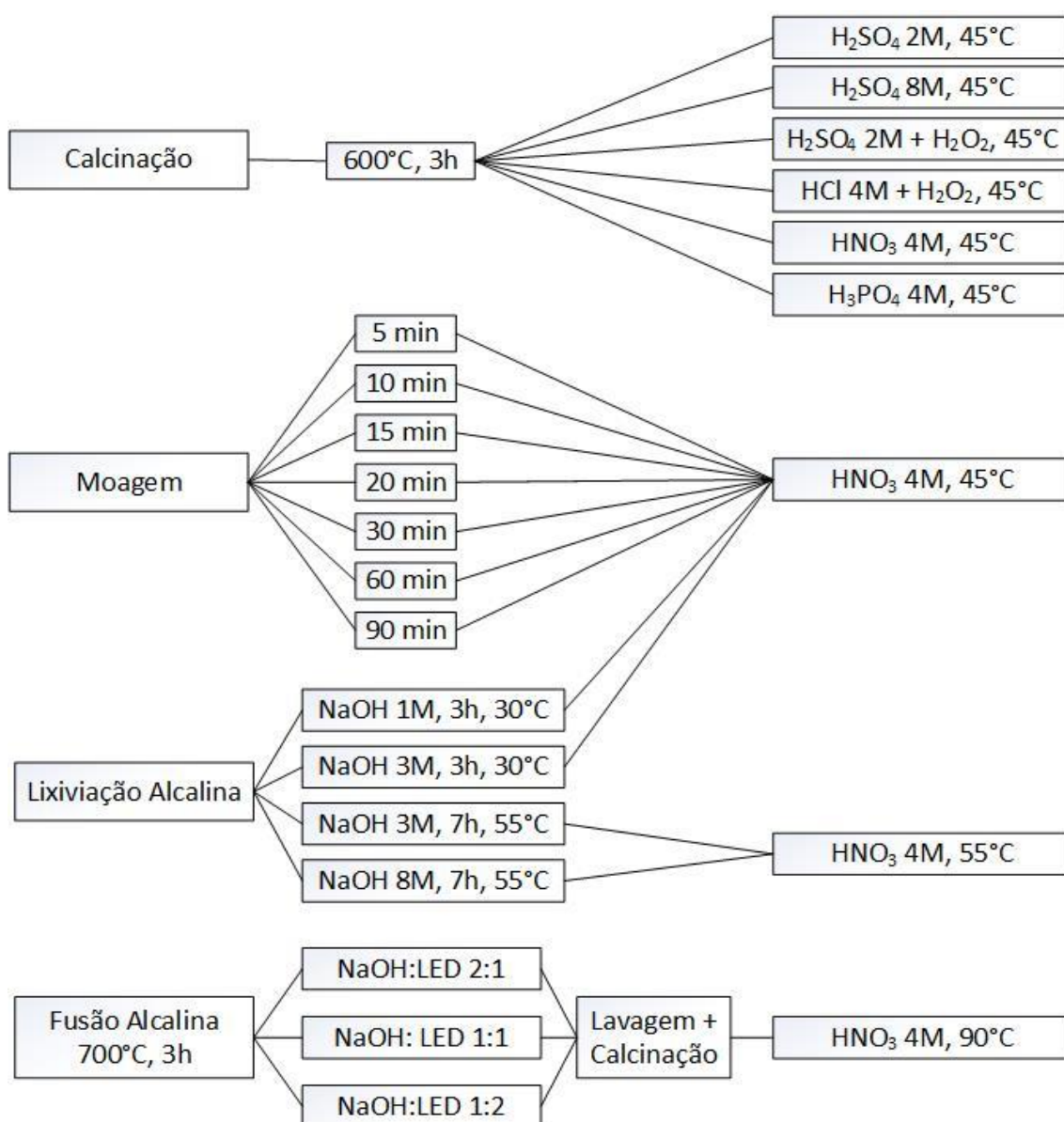


Figura 15 – Fluxograma esquemático do estudo exploratório da influência dos pré-processamentos na extração do ítrio por lixiviação ácida.

Foi adotada a análise por espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX), (Malvern Panalytical, modelo Epsilon 3 - XL), equipado com tubo de raios-X metal (Ag)-cerâmica, com janela de 50 μm de Be e detector de Si de alta resolução 135 eV, com janela de 8 μm de Be para determinação da

concentração de ítrio nos licores de lixiviação, devido ao custo-benefício e rapidez nos resultados analíticos iniciais.

Os parâmetros de análise foram: atmosfera de ar, filtro de Ag, 50000 kV, 57 μA e curva de calibração entre 291,49 e 1273,78 cps ($20,28 \text{ mg.L}^{-1}$ a $101,4 \text{ mg.L}^{-1}$). As análises consideraram os sinais $K\alpha$ de raios-X e todas as amostras foram analisadas em recipientes com filme de polipropileno 6 μm .

Apesar do teor de ítrio já ter sido determinado por ICP-OES, conforme a Rota 3 do tópico 4.2.4, o licor de digestão foi reanalisado por EDX para unificar o método analítico na determinação de ítrio nos licores e na amostra de LED da caracterização, nessa mesma etapa.

A seguir serão descritos os procedimentos realizados para cada estudo de pré-processamento do dispositivo LED. Cabe ressaltar que os experimentos realizados nesta etapa foram de caráter exploratório e não foram realizados em replicata.

4.3.1 Estudo da calcinação

O estudo de amostras pré-processadas por calcinação foi realizado com a calcinação a 600°C em ar ambiente por 3h e a lixiviação do material calcinado foi realizado variando os ácidos em H_2SO_4 , HNO_3 , HCl e H_3PO_4 . Para os estudos com H_2SO_4 , foram realizados experimentos na concentração de 2 mol/L, 8 mol/L e 2 mol/L com H_2O_2 (29%); para o HNO_3 a concentração foi de 4 mol/L; para o HCl a concentração foi de 4 mol/L com H_2O_2 (29%); e para o H_3PO_4 a concentração foi de 4 mol/L.

As lixiviações foram realizadas em *Erlenmeyers* de 250 mL, agitados em *Shaker* a 200 rpm, aquecidos a 45°C , relação sólido/líquido 1:20, por 7h. As condições desses experimentos foram adaptadas dos trabalhos de Botelho Junior et al. (2020), Innocenzi, De Michelis, Ferella, & Vegliò (2013), Tan et al. (2015) e De Michelis et al. (2011).

4.3.2 Estudo da moagem

O estudo foi realizado com amostras de aproximadamente 15,0 g de LEDs, com amostra para lixiviação por tempo de moagem. As amostras foram moídas no Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da USP, em moinho planetário de ágata (Fritsch Pulverizette), durante 5, 10, 15, 20, 30, 60 e 90 min.

O material moído foi quarteado e analisado por MEV-EDS e as amostras quarteadas com massa entre 3-4 g foram lixiviadas em HNO_3 4 mol/L, em *Erlenmeyers* de 250 mL, agitados em *Shaker* a 200 rpm, aquecidos a 45°C, relação sólido/líquido 1:20, por 7h.

4.3.3 Lixiviação alcalina

O pré-processamento por lixiviação alcalina foi realizado com solução de NaOH 1 mol/L e 3 mol/L, nas mesmas condições do estudo da calcinação (em shaker 200 rpm, relação S/L 1:20), a 30°C e com lixiviação ácida posterior do resíduo da lixiviação alcalina, baseando-se nos trabalhos de Wang et al. (2017) e Huang et al. (2020), que trabalharam em temperaturas entre 20°C e 40°C.

A lixiviação ácida foi realizada em HNO_3 4 mol/L, em *Erlenmeyers* de 250 mL, agitados em *Shaker* a 200 rpm, aquecidos a 45°C, relação sólido/líquido 1:20, por 7h. Também foram realizados experimentos com a etapa alcalina em NaOH 3 mol/L e 8 mol/L, nas condições dos experimentos anteriores a 55°C.

4.3.4 Fusão alcalina

A fusão alcalina foi realizada com a adição de NaOH em proporções de NaOH/LED (1/2, 1/1 e 2/1) e aquecimento em mufla a 700°C, durante 3h. O resíduo da fusão alcalina foi removido do cadinho, com espátula, à medida que era lavado com água (acima de 70°C) em um béquer sobre chapa aquecedora. Tendo como base os estudos de Liang et al. (2016) e Ismael et al. (2020).

A polpa de lavagem foi filtrada e o resíduo seco e calcinado a 800°C, por 2h, para queima do papel de filtro, no qual estava retido. Em seguida, o material calcinado foi lixiviado em HNO_3 4 mol/L, a 90°C, durante 7h, utilizando uma relação sólido/líquido de 1:60. A Figura 16 mostra o aparato experimental da lixiviação ácida, agitada e aquecida com sistema em refluxo.

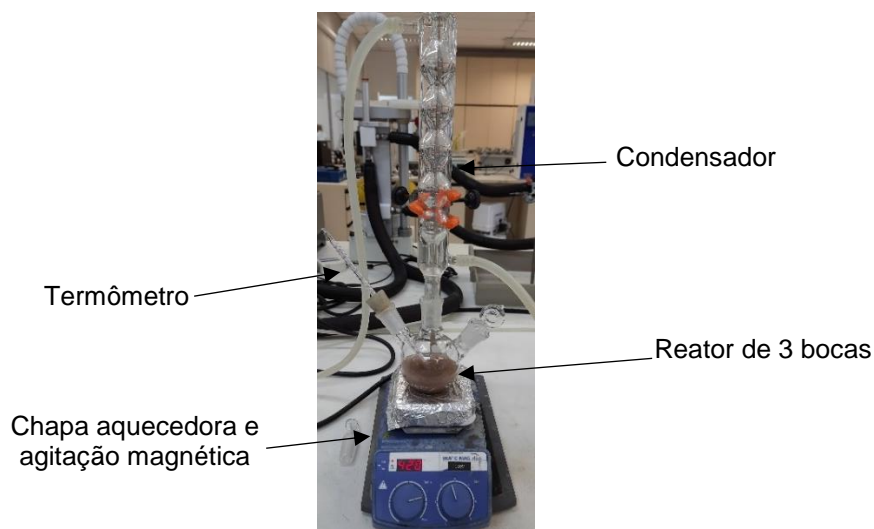


Figura 16 – Aparato experimental de lixiviação agitada, aquecida e em refluxo.

4.4 EXTRAÇÃO DO ÍTRIO: DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DE LIXIVIAÇÃO ÁCIDA

A rota composta por pré-processamento dos dispositivos LED seguido da lixiviação ácida foi determinada com base nos resultados obtidos nos estudos preliminares para extração do ítrio. Determinou-se o ácido nítrico como agente lixiviante, pois apresentou extração de ítrio superior a 80%. Além disso, a possível recuperação do ítrio em licor nítrico por extratantes orgânicos como o Cyanex 923 ou TBP reforçam a escolha desse ácido, tendo como referência trabalhos como o de Tunsu, Ekberg e Retegan (2014) e Reddy et al. (1998).

Os dispositivos LEDs para os estudos de lixiviação foram pré-processados pelo método da fusão alcalina, nas mesmas condições estabelecidas no tópico 4.3.4 para as etapas de fusão alcalina e lavagem do resíduo, sendo a relação LED:NaOH (1:1), com massas de LED variando de 2,5 g a 5 g. Cabe ressaltar, que a calcinação do papel de filtro nestes experimentos foi realizada a 500°C por 2h para obter o material que foi usado na lixiviação.

Sendo assim, os estudos de lixiviação foram realizados com os resíduos da fusão alcalina por meio de lixiviação em HNO₃ (ácido determinado na avaliação exploratória de pré-processamento), sendo avaliados os parâmetros: tempo de reação, relação sólido/líquido, concentração do lixiviante e temperatura para determinação da condição ótima.

Os experimentos foram realizados no mesmo aparato da Figura 16 em reatores de 200 mL. A Tabela 7 mostra as relações sólido/líquido, concentrações do lixiviante e temperatura avaliados.

Tabela 7 – Parâmetros do estudo de lixiviação do LED tratado por fusão alcalina

Lixiviante	Parâmetro	Variações			Fixos
HNO ₃	Concentração	1 mol/L	2,5 mol/L	4 mol/L	1/20, 90°C
	Temperatura	50°C	70°C	90°C	2,5 mol/L, 1/20
	S/L	-	1/15	1/20	2,5 mol/L, 90°C

Com o intuito de avaliar o tempo de reação para a lixiviação do ítrio, alíquotas de 5 mL da polpa de lixiviação foram retiradas nos seguintes intervalos de tempo: 20, 40, 60, 120, 180 e 240 min. As alíquotas foram centrifugadas para separação dos sólidos, reservando a fase líquida para análise.

Com o intuito de manter o volume de lixiviante no processo e reduzir as perdas de material na alíquotagem, os sólidos separados na centrifugação eram lavados com solução lixiviante no mesmo volume da alíquota reservada e retornavam ao reator.

No fim do experimento a polpa de lixiviação foi filtrada à vácuo, em papel de filtro quantitativo faixa azul e sistema funil de Buchner, kitassato, bomba de vácuo e uma amostra da solução final foi separada para análise.

As alíquotas foram filtradas em filtro de seringa com membrana de 0,22 µm. As tortas foram secas em estufa a 60°C e calcinadas a 500°C, por 2h, em mufla para queima do papel de filtro e então digeridas pelo método LED (Rota 1, capítulo 4.2.4). Os licores de lixiviação e de digestão da torta foram analisados por ICP-OES.

A extração de ítrio em cada alíquota de tempo foi calculada com correções, considerando a taxa de evaporação do licor (E_v), volume corrigido do licor (V_{corr_i}), e o conteúdo de ítrio no resíduo lavado da fusão alcalina do LED (Y_t).

A Equação 10 mostra o cálculo para obtenção da taxa de evaporação a partir dos dados de volume de licor inicial (V_0), final (V_f), e o tempo total de lixiviação (t_6).

A Equação 11 mostra o cálculo do volume corrigido de licor, o qual representa o volume estimado de licor no momento de retirada da alíquota.

A Equação 12 mostra o cálculo da concentração de ítrio no resíduo a ser lixiviado, obtido pelo balanço de massas do ítrio, considerando as saídas como o ítrio contido na torta somado ao ítrio no licor final e nas cinco amostras aliqüotadas com o tempo. Por fim, a Equação 13 mostra o cálculo da extração de ítrio em cada aliqüota.

$$E_v = (V_0 - V_f)/t_6 \quad \text{Equação 10}$$

$$V_{corr_i} = V_0 - E_v \cdot t_i \quad \text{Equação 11}$$

$$Y_t = m_{torta} \cdot \%Y_{torta} + V_f \cdot Y_{conc_6} + \sum_{i=1}^5 (Y_{conc_i} \cdot V_{a_i}) \quad \text{Equação 12}$$

$$\%Y_{e_i} = (Y_{conc_i} \cdot V_{corr_i} + \sum_{i=1}^i Y_{conc_{(i-1)}} \cdot V_{a_{(i-1)}}) / Y_t \cdot 100 \quad \text{Equação 13}$$

Observações:

E_v : taxa de evaporação, V_0 : volume inicial do licor, V_f : volume final do licor, t_6 : tempo total de lixiviação, V_{corr_i} : volume corrigido do licor, t_i : tempo de lixiviação, i : número da aliqüota (1 a 6), Y_t : conteúdo total de ítrio no resíduo inicial, m_{torta} : massa de torta, $\%Y_{torta}$: teor de ítrio na torta, Y_{conc_i} : concentração de ítrio na aliqüota, V_{a_i} : volume da aliqüota, $\%Y_{e_i}$: extração de ítrio.

A lixiviação do resíduo de LED pré-processado pelo método da fusão alcalina foi realizado em triplicata. Além das análises químicas dos licores e das tortas de lixiviação, foi realizada a análise FTIR-ATR de um precipitado identificado em alguns licores, em condições específicas de lixiviação (2,5 mol/L ou 4 mol/L, 50°C e 70°C, a depender do tempo de armazenamento das amostras). O precipitado gelatinoso foi lavado e filtrado em membrana (0,45 µm), seco em estufa a 60°C, e macerado para análise no FTIR-ATR.

4.5 PURIFICAÇÃO DO LICOR CONTENDO ÍTRIO POR EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

4.5.1 Preparo das fases aquosa e orgânica

4.5.1.1 Fase aquosa

O estudo de purificação do licor contendo ítrio foi realizado com base no licor da condição ótima de lixiviação, determinada na etapa anterior, através do uso de uma solução sintética representativa desse licor.

O preparo da solução sintética foi realizado a partir de nitratos e óxidos dos principais elementos presentes no licor de lixiviação ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98%; CuO , 98%; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 99%; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98%; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 96%; Y_2O_3 , 99,99%; Bi_2O_3 , 98%), com solubilização dos nitratos em água e óxidos em ácido nítrico em chapa com agitação magnética e aquecimento.

O óxido de cobre utilizado foi obtido a partir da ustulação oxidante do sulfato de cobre em mufla, na temperatura de 1000°C , por 3h, em atmosfera de ar sintético (80% N_2 , 20% O_2). Após obtenção do óxido foi realizada a análise por DRX para confirmar a formação do óxido, de 20 a 80° (2θ), em passos de $0,02^\circ$ e taxa de $2^\circ/\text{min}$.

4.5.1.2 Fase orgânica

Os extratantes orgânicos utilizados neste trabalho foram o D2EHPA (catiônico), CYANEX 923 (neutro) e ALAMINE 336 (aniônico). Para os ensaios todos os extratantes foram diluídos em querosene P.A. A Tabela 8 mostra a estrutura química dos extratantes utilizados.

Tabela 8 – Extratantes orgânicos comumente utilizados na extração de terras raras e metais de transição e respectiva estrutura química (XIE et al., 2014; SWAIN e MISHRA, 2019).

Extratante	Estrutura química	Observações
D2EHPA		Ácidos fosfóricos: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{O}-$
CYANEX 923 (TRPO)		Óxidos trialquilfosfinas: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 =$ mistura grupos n-hexil ou n-octil
ALAMINE 336		Aminas quaternárias: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 =$ mistura $\text{C}_8\text{-C}_{10}$

4.5.1.3 Preparo das soluções de controle do pH

Para o preparo das soluções foram utilizados o HNO_3 P.A. e soluções de NaOH 1 mol/L e 8 mol/L para controle de pH durante o processo de extração por

solventes. As soluções alcalinas foram preparadas a partir de micropérolas de NaOH (98%) solubilizadas em H₂O ultrapura.

4.5.2 Extração por solventes do ítrio no licor sintético

A extração por solventes foi realizada em béquer, através do contato de 20 mL de solução sintética aquosa com 20 mL de fase orgânica contendo o extratante diluído em querosene. Os extratantes avaliados preliminarmente foram o DE2HPA, CYANEX 923 e o ALAMINE 336.

A mistura das fases foi realizada por agitação magnética com contato durante 15 min. O controle do pH foi realizado com solução de NaOH 1 mol/L e 8 mol/L e ácido nítrico P.A. Após o término do ensaio a separação de fases foi realizada em funil de separação, durante 5 min. A fase aquosa após separação foi filtrada em papel de filtro Whatman 3 para retenção de eventual orgânico remanescente.

A concentração dos extratantes era de 10% em querosene e foi avaliado o efeito do pH variado entre -0,2 (pH do licor de lixiviação) e 1,5 em temperaturas de 25°C e 60°C.

Definido o extratante, foram realizados experimentos variando a concentração do extratante (5% a 25%) e a relação entre a fase aquosa e orgânica para montagem do diagrama de McCabe-Thiele (1:5; 1:4; 1:2; 1:1, 2:1; 4:1). Tais relações foram baseadas no trabalho de Aliprandini (2017).

4.5.3 Estudo da reextração de metais da fase orgânica

O estudo da reextração de metais foi realizado a partir da fase orgânica obtida na condição ótima de extração por solventes determinada nos experimentos anteriores, repetindo-se o experimento de extração em maior volume (100 mL). O objetivo desta etapa foi avaliar o comportamento de reextração dos metais da fase orgânica, quando em contato com uma fase aquosa ácida em diferentes concentrações.

Os parâmetros estudados foram os tipos de ácidos (H₂SO₄, HNO₃ e HCl) e as respectivas concentrações (0,1 mol/L; 1 mol/L; 3 mol/L e 5 mol/L). Tais concentrações foram baseadas no trabalho de Souza (2016), no qual foram estudadas concentrações inferiores a 3 mol/L para lavagem da fase orgânica e concentrações superiores para reextração de ETRs.

A partir disso, os experimentos de reextração foram realizados em béquer sob agitação magnética, similar aos experimentos de extração por solventes, com relação FA/FO = 1:1, volume de 20 mL de cada fase (fase orgânica e solução ácida), em contato por 15 minutos, temperatura de 25°C. Após contato, as fases foram separadas em funil de separação e a fase aquosa foi filtrada em papel de filtro Whatman 3 para retenção de fase orgânica remanescente.

Alíquotas das fases aquosas após reextração e as fases aquosas antes e depois da extração por solventes realizada previamente foram analisadas por ICP-OES para determinação de Y, Fe, Cu, Pb, Zn, Al e Bi.

Ao final da avaliação do reextratante, foi estudada a otimização da reextração, através da obtenção do diagrama de McCabe-Thiele do Y. Neste estudo foram realizadas re-extrações em relações FA/FO de 4:1, 2:1, 1:1 e 1:2.

4.6 RECUPERAÇÃO DE ÍTRIO: CONCENTRAÇÃO POR EVAPORAÇÃO E PRECIPITAÇÃO SELETIVA PARA OBTENÇÃO DE Y_2O_3

A precipitação seletiva é um dos processos de purificação e recuperação de metais aplicada em licores obtidos em rotas hidrometalúrgicas. Na etapa de recuperação do Y do licor de lixiviação do LED, foram avaliados diferentes processos, inicialmente por meio de simulação em *software* e depois experimentalmente.

Assim, foram realizados experimentos de precipitação seletiva a partir do licor de lixiviação para remoção do Fe (alternativa ao processo de extração por solventes) por meio da adição de solução de NaOH 8 mol/L até pH 3 e também de Na_2CO_3 em pó até pH 3. Além da precipitação seletiva no licor de reextração para remoção de impurezas remanescentes (Pb, Fe e Bi); ou alternativamente para precipitação seletiva do Y, recuperando-o na forma de oxalato, calcinando-o posteriormente ao óxido (Y_2O_3). A Figura 17 mostra a rota experimental do estudo de concentração por evaporação e precipitação seletiva.

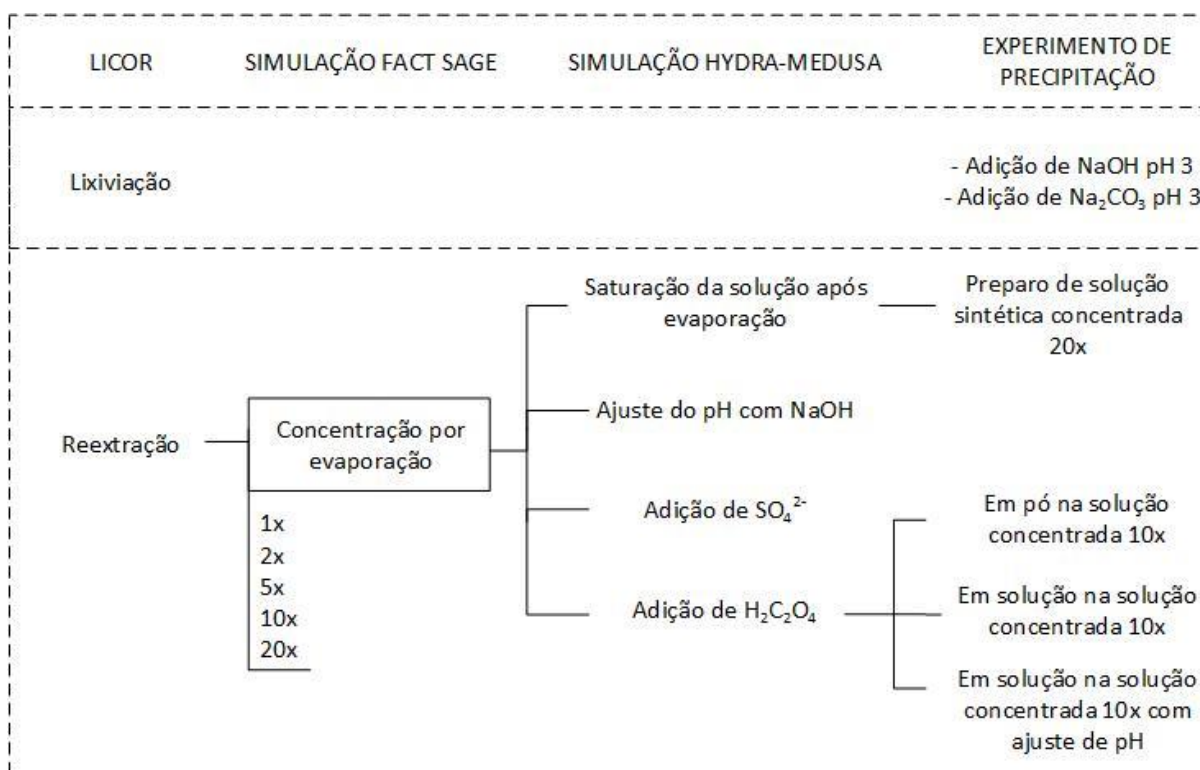


Figura 17 – Rota experimental do estudo da precipitação nos licores do processo hidrometalúrgico de obtenção do Y a partir de resíduo de lâmpadas LED.

Conforme observado na Figura 17, o processo de recuperação de ítrio foi estudado tanto a partir do licor da lixiviação, quanto do licor da reextração.

A precipitação seletiva no licor de lixiviação foi realizada por ajuste de pH com solução de NaOH 8 mol/L e Na₂CO₃ P.A. anidro em pó (99,5%) na solução sintética de lixiviação, preparada conforme descrito no tópico 4.5.1.1. A precipitação foi realizada durante 1h, após ajuste do pH da solução sintética nas condições ótimas de lixiviação para pH 3,0 em temperatura de 25°C.

Para o licor de reextração, primeiro foi estudado o processo de concentração do licor por evaporação. A concentração foi simulada nos softwares FactSage 8.1 e Hydra-Medusa, na qual o FactSage foi empregado para obtenção da composição de ácido na solução após evaporação, através do módulo de equilíbrio e banco de dados FACT PS. O Hydra-Medusa foi utilizado para simulação dos diagramas de especiação das soluções bruta e concentradas 2x, 5x, 10x e 20x para avaliação da precipitação seletiva.

A simulação no software Hydra-Medusa foi realizada com as concentrações de Y, Pb, Fe, Bi, Cl, Na, SO₄²⁻ e C₂O₄²⁻, em combinações diferentes, as quais apontam a precipitação por concentração da solução em processo de evaporação, precipitação por ajuste de pH para 2,0 com adição de NaOH,

precipitação por ajuste de composição com adição de Na_2SO_4 e a precipitação por adição de ácido oxálico. A Tabela 9 mostra as diferentes combinações de elementos inseridos nas simulações de precipitação no *software* Hydra-Medusa.

Tabela 9 – Combinações de espécies nos licores sintéticos de reextração e concentração por evaporação para simulação no *software* Hydra-Medusa.

Tipo de precipitação	Concentração do licor	Y, Fe, Pb, Bi, Cl	Na	SO_4^{2-}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
Evaporação	1x	✓			
	2x	✓			
	5x	✓			
	10x	✓			
	20x	✓			
Adição de NaOH	1x	✓	✓		
	2x	✓	✓		
	5x	✓	✓		
	10x	✓	✓		
	20x	✓	✓		
Adição de Na_2SO_4	1x	✓	✓	✓	
	2x	✓	✓	✓	
	5x	✓	✓	✓	
	10x	✓	✓	✓	
	20x	✓	✓	✓	
Adição de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1x	✓			✓
	2x	✓			✓
	5x	✓			✓
	10x	✓			✓
	20x	✓			✓

Legenda: ✓ = espécies selecionadas.

Em seguida foram realizados os experimentos de precipitação do PbCl_2 por saturação após evaporação, preparando o licor sintético concentrado 20x, e mantendo o licor em repouso por 1 dia para verificação da precipitação. Além disso, foram realizados os experimentos de precipitação seletiva do Y com ácido oxálico no licor sintético de reextração concentrado 10x. As soluções sintéticas nestes experimentos de precipitação foram obtidas pela dissolução em água ultrapura do $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97%) e da dissolução de esferas de Pb metálico (99,97%), Y_2O_3 (99,99%) e Bi_2O_3 (98%) em HCl P.A. com aquecimento em chapa e agitação magnética.

A precipitação com ácido oxálico foi realizada de três formas: com a adição de oxalato sólido em pó, adição de solução de ácido oxálico diluído sem e com correção do pH de precipitação. Nesses experimentos, foram utilizados 3,75 g de ácido oxálico para 150 mL de solução sintética, com duração da precipitação de 1h, e o precipitado foi filtrado e lavado com 100 mL de uma solução de HCl em pH próximo ao utilizado na solução sintética.

Os precipitados formados foram calcinados em mufla a 800°C por 2h e o produto calcinado foi analisado por DRX e digerido com 7 mL de HNO₃ P.A., avolumando para 10 mL, analisando-se a solução por ICP-OES para determinação da pureza do óxido formado.

Em todos os experimentos de precipitação, alíquotas das soluções antes e depois da precipitação, bem como as soluções de lavagem dos precipitados foram analisadas em ICP-OES para os balanços de massa e cálculo da % de precipitação. A Equação 14 mostra o cálculo da % de precipitação sem considerar a lavagem do precipitado e a Equação 15 considerando a lavagem, nas quais a % de precipitação de cada elemento é calculada com base nas concentrações da solução de precipitação final (C_f) e inicial (C_0), concentração da solução de lavagem (C_l) e nos volumes da solução de precipitação final (V_f) e inicial (V_0), e volume da solução de lavagem (V_l).

$$\%precipitação \text{ (sem lavar)} = 1 - \frac{C_f \cdot V_f}{C_0 \cdot V_0} \quad \text{Equação 14}$$

$$\%precipitação \text{ (lavando)} = 1 - \frac{(C_f \cdot V_f + C_l \cdot V_l)}{C_0 \cdot V_0} \quad \text{Equação 15}$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DESMANTELAMENTO DAS LÂMPADAS DE LED

Os metais críticos, principalmente o elemento terra rara ítrio, são encontrados nos dispositivos LED presentes nas lâmpadas. Portanto, o desmantelamento foi realizado para concentrar a fração rica em metais críticos, que são os dispositivos de LED, além de obter um conhecimento geral da amostra de lâmpadas coletadas, bem como os materiais presentes na carcaça, conversor elétrico e tira de suporte dos LEDs.

Essa etapa de separação dos componentes e concentração é imprescindível para viabilizar o processo de recuperação do ítrio, que se o resíduo de lâmpadas fosse triturado ou moído por completo ao invés da seleção por desmantelamento, as partes poliméricas ou até mesmo de vidro diluiria os ETRs e levaria maior massa de resíduo a ser tratada nos processos subsequentes.

A Tabela 10 mostra os dados de parâmetros característicos, como o fluxo luminoso, temperatura de cor, material do tubo, número de dispositivos LED por lâmpada e número de lâmpadas para cada marca observada no lote do resíduo coletado.

Tabela 10 – Dados do resíduo de lâmpadas de LED pós-consumo coletadas na USP.

Marca	Fluxo luminoso (lm)	Temperatura de cor (K)	Material do tubo	Quantidade de LEDs	Quantidade coletada
CTB	1500	6500	Vidro	96	611
Embuled	1850	6500	Vidro	96	180
Embuled	1500	6000	Vidro	88	4
Galaxy	1850	6500	Vidro	88	114
Galaxy	1600	6500	Vidro	76	12
Galaxy	1850	6500	Vidro	92	2
Hitec	1850	6500	Vidro	88	69
Ecolume	1980	6000	Vidro	96	21
Mokay	1700	6000	Vidro	96	14
Eklart	1850	6500	Vidro	88	2
Led Bee	1735	6000	Vidro	88	2
n.i.	n.i.	n.i.	Vidro	96	2
OL	1800	6500	Vidro	92	1
OL	2070	6500	Plástico	80	3
OL	1800	6500	Plástico	80	2
SD	-	6500	Plástico	96	2
GE	1850	3000	Plástico	96	2

Observações: Amostra total utilizada no estudo foi de 98076 dispositivos em 1041 lâmpadas, desconsiderando as lâmpadas da marca GE, que são do tipo branco quente; n.i. não identificada.

A partir dos dados da Tabela 10 pode-se observar que existem algumas variações nos parâmetros registrados das diferentes marcas de lâmpada no lote amostral coletado.

O fluxo luminoso variou de 1500 a 2070 lm, devido às marcas serem de modelos fabricados em épocas diferentes. Por exemplo, as lâmpadas da marca CTB, que foram coletadas no CEDIR e advindas do Hospital Universitário da USP são lâmpadas mais antigas que as da marca OL, coletadas pelo Departamento de Manutenção da Poli.

Cabe ressaltar, que como apontado por Teixeira, Rivera e Reiff (2016), a eficiência energética dada pela relação entre o fluxo luminoso (lm) e a potência (W) de lâmpadas de LED possui uma relação de aumento com o tempo, que pode ser observado pelo aumento no fluxo luminoso em tecnologias mais recentes.

Além disso, em lâmpadas da marca Galaxy foram observados valores de fluxo luminoso distintos, os quais também podem se relacionar com o número de dispositivos LED observados por lâmpada, que variou de 76 dispositivos/lâmpada e fluxo de 1600 lm para 92 dispositivos/lâmpada e fluxo de 1850 lm. Possivelmente as lâmpadas Galaxy com 88 dispositivos/lâmpada e 1850 lm são mais antigas que às com 92 dispositivos/lâmpadas.

A presença de duas lâmpadas tubulares de LED luz branco quente, em meio a mais de mil lâmpadas de luz branco frio, reflete o uso de luzes mais frias em ambientes como Universidades e escritórios.

Cabe ressaltar, que o foco desta pesquisa foram as lâmpadas de LED do tipo branco frio, o qual como apontado por Haitz e Tsao (2011) era o dominante no mercado, pois as lâmpadas branco quente passaram a apresentar interesse econômico após 2005.

Entretanto, não foram encontrados dados atuais da distribuição de mercado entre LEDs branco frio e branco quente, o que é ainda mais difícil devido à atual busca de produtos de iluminação centrados nas necessidades humanas, os quais variam a temperatura de cor com a necessidade de tarefas e preferências do usuário, como momentos em que é exigido foco e outros em que o descanso é priorizado. Além disso, existem as tecnologias *smart* com o controle dos LEDs e as temperaturas de cor em dispositivos automatizados (HANSEN et al., 2022).

As temperaturas de cor distintas entre lâmpadas LED também levanta o debate de o resíduo de LED ter composições distintas em metais críticos, dentre as lâmpadas LED de temperatura de cor diferente, como indicado por BUCHERT et al. (2012). As lâmpadas de branco quente, por exemplo, podem possuir európio, que é um elemento terra rara com valor econômico 6 a 7 vezes maior que o ítrio, como mostra o mercado chinês de Shanghai (SHANGHAI METALS MARKET, 2022).

Sabe-se que as lâmpadas de LED possuem diferentes formatos e aplicações, que vão desde às lâmpadas de bulbo, tubo, direcionais, refletores, decorativas, designadas à ambientes internos, externos e com estratégias de controle por sistemas conectados e automatizados (GUIDEHOUSE INC; ELLIOT; LEE, 2020).

As lâmpadas tubulares são comumente utilizadas em ambientes corporativos, Universidades e escritórios, sendo observadas variações na composição do tubo entre vidro e polímero.

As lâmpadas de tubo polimérico possuem menor risco de quebra do tubo comparando-se com o vidro, e dispunham as tiras de suporte dos LEDs em canaletas (sem a necessidade de cola); ambas as características facilitaram e reduziram o tempo do desmantelamento e deveriam ser consideradas no projeto de tais produtos como medidas de “*ecodesign*”, que são projetos de produtos visando a sustentabilidade. A Figura 18 mostra as partes da lâmpada após desmantelamento e os dispositivos LEDs.

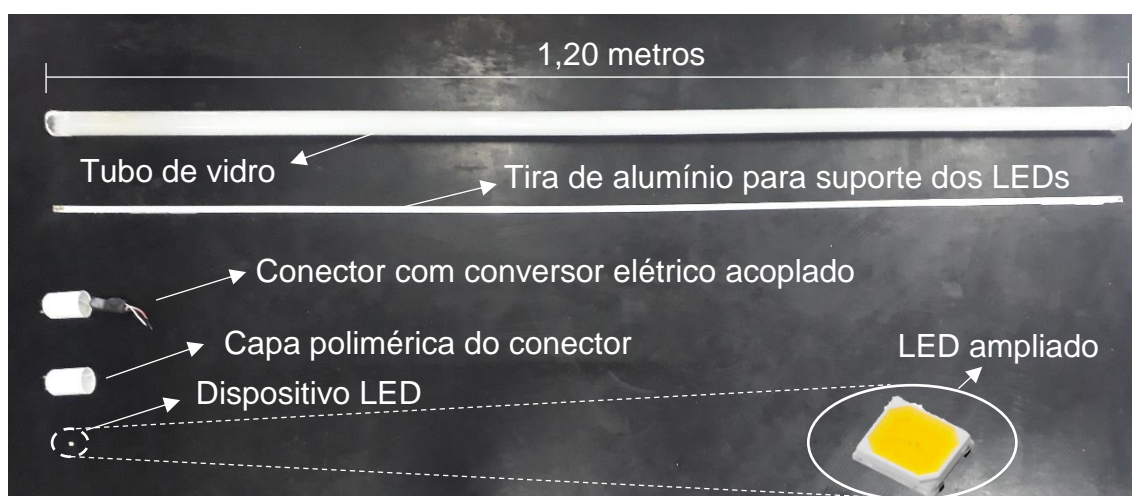


Figura 18 – Partes da lâmpada de LED desmantelada: tubo, tira de suporte dos LEDs, conectores e dispositivo LED.

Observa-se pela Figura 18, que o tubo e a tira de suporte são os componentes de maiores dimensões da lâmpada, sendo o dispositivo LED o componente de menor tamanho. Além do tubo, que como já mencionado podem ser de vidro ou polímero, as lâmpadas possuem os conectores de polímero, a tira de suporte dos dispositivos LEDs (alumínio ou compósito) e os conversores.

Todos os componentes da lâmpada possuem materiais passíveis de reciclagem. Os tubos de polímeros ou vidro, se em bom estado ainda podem ser reaproveitados para a manufatura de novas lâmpadas, sendo que o desmantelamento possibilita uma maior recuperação em comparação com a trituração da lâmpada inteira.

Os conversores elétricos da lâmpada são componentes que contêm o cobre como um metal de potencial recuperação e retorno econômico, pois são constituídos de componentes eletrônicos que se assemelham às placas de circuito impressos, que já possuem processos consolidados comercialmente de recuperação. Também há cobre na bobina do transformador que faz a conversão da voltagem de alimentação da lâmpada para os LEDs e no circuito que alimenta os dispositivos LED na tira de suporte dentro da lâmpada.

A literatura sobre a reciclagem de cobre a partir de eletroeletrônicos é bem vasta e apresenta rotas tanto pirometalúrgicas em processos já praticados pela indústria (Zhang e Xu, 2016), quanto hidrometalúrgicas (Havlik et al., 2011; Birloaga et al., 2014). No entanto, a recuperação de elementos terras raras a partir de fontes secundárias como lâmpadas de LED ainda carecem de investigação.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS LÂMPADAS DE LED TUBULARES

Com o intuito de definir o potencial de reciclagem das lâmpadas de LED visando a recuperação dos elementos terras raras foi realizado inicialmente a caracterização do lote amostral a fim de quantificar os metais presentes nos dispositivos LED e determinar o percentual em massa que representam.

5.2.1 Composição gravimétrica

É sabido que os elementos terras raras são encontrados nos dispositivos de LED, porém, conforme aponta Cenci et al. (2020b) a distribuição de massa dos materiais nas lâmpadas de LED variam em função do tipo de lâmpadas

(tubular ou bulbo), material da carcaça (polímero ou vidro), lote amostral, dentre outros. A Tabela 11 mostra a composição gravimétrica das lâmpadas de LED tubulares analisadas no presente estudo.

Tabela 11 – Composição gravimétrica das lâmpadas de LED tubulares (tubo de vidro e tubo polimérico).

Material do tubo	Unidade	Tubo	Conectores + conversor	Tira com LEDs	Massa média
Vidro	Massa (g)	168,08±5,07	20,48±3,43	23,23±6,64	211,79±7,45
	%m/m	79,36%	9,67%	10,97%	
Polímero	Massa (g)	97,17±6,56	31,92±3,79	28,68±2,41	157,77±2,45
	%m/m	61,59%	20,23%	18,18%	

Legenda: %m/m – porcentagem massa/massa.

Observa-se na Tabela 11, que o tubo representa entre 60 a 80% da massa da lâmpada, a depender do material do tubo, e a troca do vidro pelo polímero leva a redução de 53,7 g (redução de 25%). Apesar dos conectores possuírem componentes eletrônicos do conversor, que aumentariam a massa dessa fração, os conectores com conversor correspondem a aproximadamente 10% da massa nas lâmpadas de vidro e 20% nas lâmpadas de polímero, mesma fração correspondente às tiras com os LEDs.

Em uma amostra de cinco lâmpadas da marca predominante, após medir a massa das tiras com os dispositivos LEDs e subtrair da massa das tiras removendo-se os 96 LEDs (96 LEDs/lâmpada representa a maior parte das lâmpadas coletadas), foi obtida uma massa média de 2,21 g, correspondente aos 96 LEDs.

Portanto, um dispositivo LED tem em média 0,023 g, representando aproximadamente 1% da massa da lâmpada de vidro. Os elementos terras raras estão concentrados nesses dispositivos LED. Portanto, uma separação dos dispositivos LED por desmantelamento permite concentrar a fração contendo metais, possibilitando a exploração de tais elementos sem que ocorra a sua diluição em meio a massa de vidro, polímeros e outros metais presentes nos demais componentes das lâmpadas de LED.

5.2.2 Análise MEV-EDS

O resultado da análise MEV-EDS no encapsulante do dispositivo LED é apresentada na Figura 19. A Figura 19 mostra as partículas de fósforo dispersas no polímero e os respectivos EDS das partículas e do polímero encapsulante.

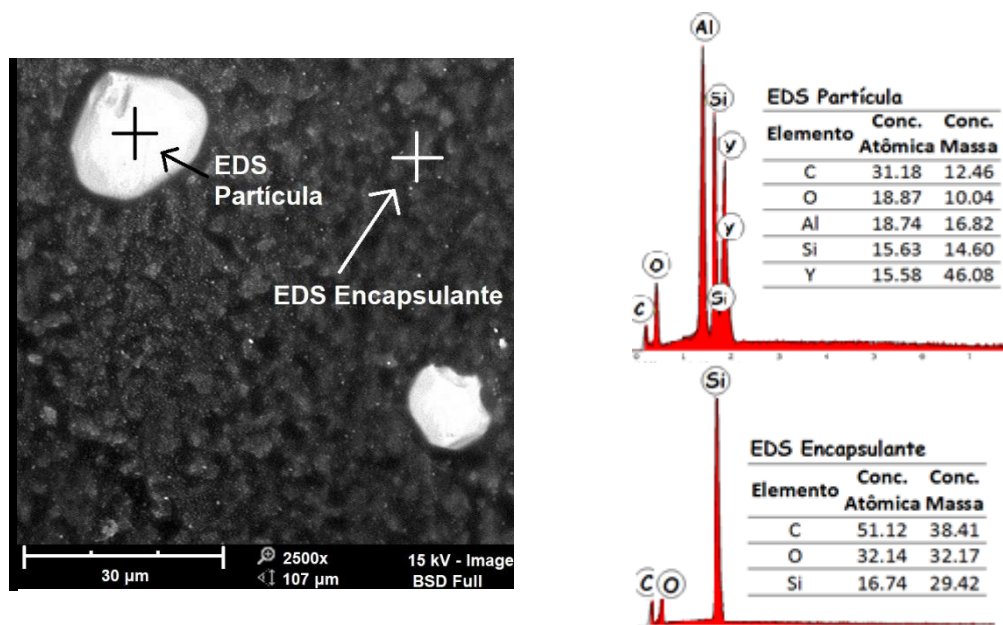


Figura 19 – Imagem de elétrons retroespalhados das partículas de fósforo de terras raras no polímero encapsulante do dispositivo LED e seus respectivos espectros EDS.

Conforme observado na Figura 19, as partículas do fósforo de terras raras estão dispersas no encapsulante polimérico e possuem diâmetro médio de 20 μm . O EDS das partículas confirma que são referentes ao YAG, como mencionado na literatura (LEE; LEE, 2006). O EDS do polímero apresenta uma composição de Si, C e O, o que possivelmente indica que o encapsulante seja de silicone, conforme reportado por Shubert (2006).

Adicionalmente, observou-se que no centro da região amarela do LED estava presente um chip semiconductor. Como já indicado por Cenci et al. (2020b), as lâmpadas LED tipo bulbo possuem de 2 a 3 chips/dispositivo, enquanto que as tubulares possuem apenas 1 chip/dispositivo.

Para análise dos chips, foi realizada uma digestão do dispositivo LED pelo método da água régia (Rota 5 do tópico 4.2.4), e conseguiu-se separar o chip do LED por filtração e analisá-lo sem a interferência do substrato. A Figura 20 mostra o chip semiconductor do LED após digestão do dispositivo e EDS do semiconductor.

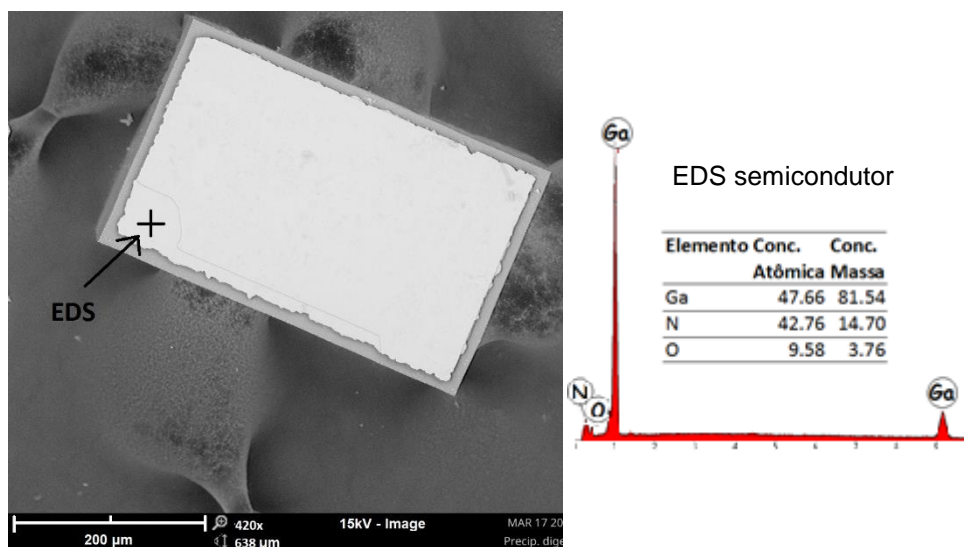


Figura 20 – Imagem de elétrons retroespalhados do chip de LED e EDS do diodo.

Observa-se que o circuito de Au presente no chip, como apresentado por Cenci (2020a), foi removido após a digestão pela água régia, como pode ser observado na Figura 20. Além disso, através do EDS na região branca do chip detectou-se o diodo semiconductor de GaN, conforme apresentou Gayral (2017). Por fim, a Figura 21 mostra a detecção de Fe e Ag no anodo/catodo do LED.

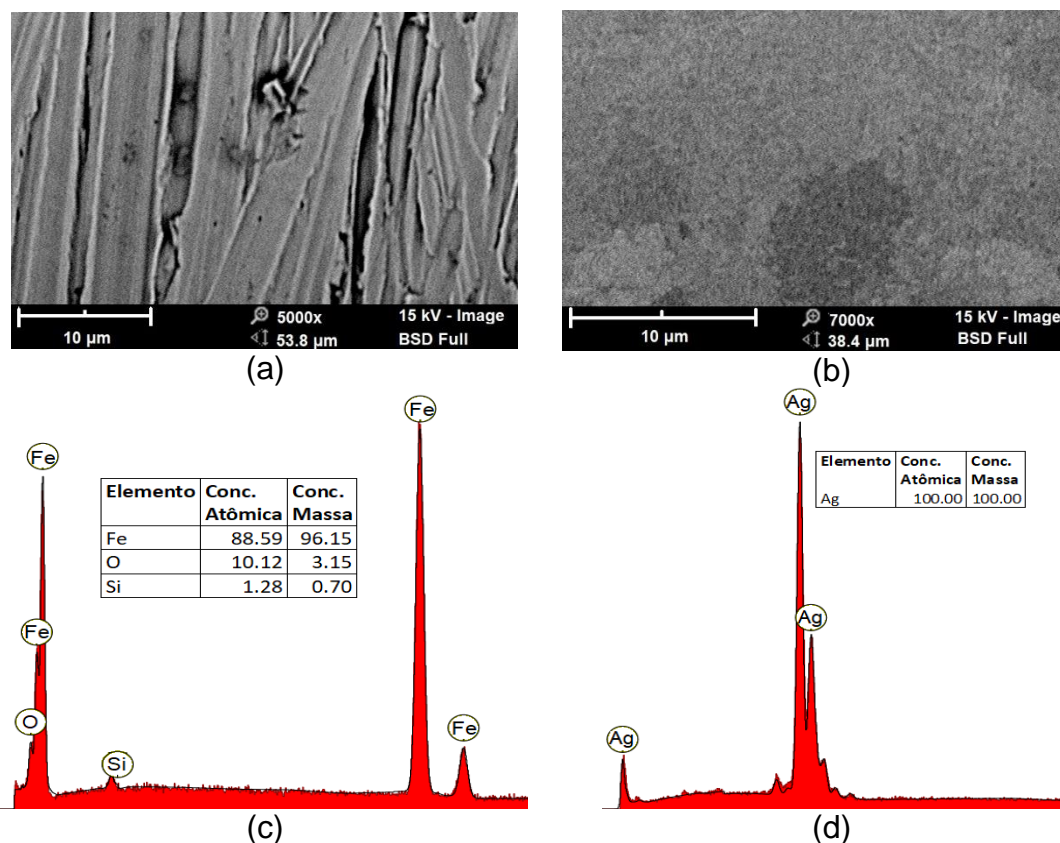


Figura 21 – Imagem de elétrons retroespalhados do anodo (a) e catodo (b) do dispositivo LED e microanálises EDS das regiões do anodo (c) e catodo (d).

A Figura 21 mostra que foram identificados a Ag e o Fe nos catodos e anodos. Tais peças são de aço recoberto por Ag nos contatos elétricos, como mostra Luo e Hu (2014), que reportam o uso da Ag como solda e metal refletor para melhorar a extração da luz de dentro do dispositivo.

Na análise de MEV/EDS na região da solda do LED, em 10 marcas diferentes, demonstrou que 50% das marcas possuíam a solda Sn-Pb, o que está em desacordo com a diretiva RoHS 2002/95/EC, e as marcas restantes possuíam somente Sn, ou substitutos para o Pb (Bi e Ag) (EUROPEAN PARLIAMENT, COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION; 2011).

Comumente a solda Sn-Pb tem composição eutética (63%Sn e 37%Pb) e em substituição ao Pb são usados metais como Sn, Bi e Ag em produtos livre de Pb (*lead free*) (DSTOOLS).

Assim como discutem Choi, Choi e Rhee (2020), as lâmpadas LED tubulares podem até apresentar concentrações de metais tóxicos abaixo dos limites permitidos, porém se consideradas as frações correspondentes aos dispositivos LED e o conversor elétrico, metais como As de diodos contendo AlGaAs, ou GaAsP e Pb do material da solda estão em concentrações acima dos limites permitidos. Portanto, a solda de Sn-Pb deve ser evitada na manufatura de eletroeletrônicos e mais cuidado deve ser empreendido na gestão dos resíduos de LED e no seu processamento de reciclagem.

5.2.3 Determinação da concentração de metais

Para determinar a fração metálica foram exploradas 6 combinações de métodos (rotas), devido à questões envolvendo a digestão de compostos presentes no LED, como: os nitretos de Ga refratários, que são convertidos em óxidos lixiviáveis em processo de fusão alcalina com Na_2CO_3 (NAGY et al.; 2017); o aluminato de ítrio do fósforo, também digerido após fusão alcalina com NaOH (LIANG et al.; 2016), a Ag de soldas e material refletor preferencialmente determinada por digestão em HNO_3 , como aponta Cenci et al. (2021), o Au de filamentos digerido em água régia e demais metais, como discutido por Zamprogno Rebello et al. (2020) e Kumar et al. (2019).

A Tabela 12 mostra resumidamente a concentração de metais na amostra de dispositivos LED nas rotas que melhor quantificaram os grupos de metais analisados.

Tabela 12 – Concentração de metais na amostra de dispositivos LED caracterizada por diferentes rotas

Elemento	Concentração (%m/m)	Rotas
Ag	0,16±0,03	6
Al	0,33±0,07	1, 5, 6
Au	0,01±0,01	4
Bi	0,63±0,08	4, 5, 6
Ce	(7,4±0,2).10 ⁻³	1
Cu	21,59±5,28	4, 5, 6
Fe	28,54±4,19	4, 5
Ga	0,02±0,01	4
Gd	(7,6±0,3).10 ⁻³	1
Ni	0,15±0,02	1, 3, 4, 5, 6
Pb	7,12±0,74	6
Si	2,84±0,11	3
Sn	11,14±1,68	1, 5
Ti	4,65±0,12	1
Y	0,49±0,05	3
Zn	6,92±0,99	5, 6

Como esperado alguns métodos caracterizaram melhor a composição de determinados metais e isto pode ser verificado pela variabilidade dos dados obtidos nas diferentes rotas, os quais são apresentados na Tabela 26 do apêndice B com detalhamento. Portanto, serão discutidos os dados em grupos de metais.

O grupo dos metais preciosos detectados nos dispositivos LED foram o Au com 0,01%±0,01% no método da Rota 4 (fusão alcalina e digestão em água régia), o qual acredita-se estar presente em proporção próxima ao limite de detecção; e a Ag detectada nos métodos de todas as rotas em que foi analisada. Sabe-se que a Ag proveniente do LED se encontra como parte do recobrimento

do catodo e anodo, como mostraram as análises de MEV-EDS, e o Au presente nos circuitos presentes no chip do LED e filamentos de conexão do chip e contatos elétricos.

Apesar da detecção em todas as rotas em que foi analisada, a Ag foi quantificada no método da Rota 6 (digestão em HNO_3), alcançando teor de $0,16\% \pm 0,03\%$, pois sabe-se que os íons Cl^- precipitam a Ag na forma de AgCl , resultando em menor quantificação deste metal nas demais rotas. A Figura 22 mostra na análise MEV-EDS do resíduo de digestão do LED pelo método da Rota 5 (tópico 4.2.4), no qual foi constatado a presença de AgCl .

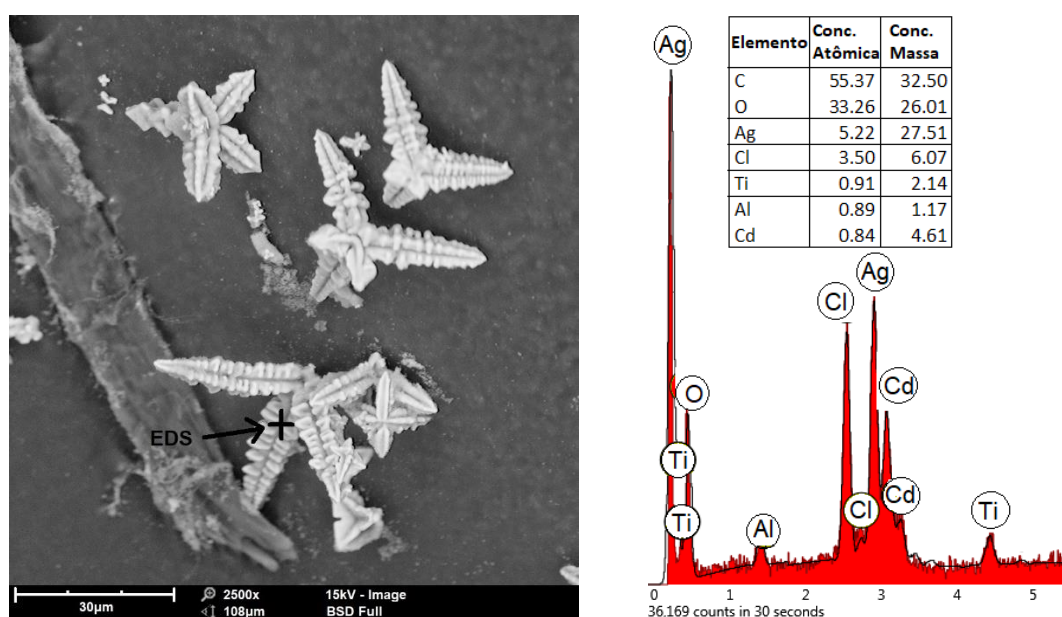


Figura 22 – Imagem de elétrons retroespalhados do precipitado de AgCl presente no resíduo da digestão do LED (Rota 5) e respectiva microanálise EDS.

No grupo dos metais críticos, o Ga foi detectado somente nos métodos das rotas 1, 3 e 4, que conforme esperado é um metal presente na forma de GaN refratário no diodo semiconductor do chip de LED, como apresentado no MEV/EDS da Figura 20 e reportado por Nagy et al. (2017).

Por essa razão, é necessária uma etapa de fusão alcalina com Na_2CO_3 para oxidar o GaN a Ga_2O_3 e então solubilizar em meio ácido para quantificação do Ga por análise química. É notável a diferença no teor de Ga no método LED da Rota 1 ($0,0051\% \pm 0,0004\%$) e o adaptado de Nagy et al. (2017) da Rota 4 ($0,02\% \pm 0,01\%$). Portanto a Rota 4 foi o método ótimo para quantificação do Ga.

No grupo dos ETR, o Ce e Gd, devido à presença em dopagem do fósforo luminescente, estão em composição próxima ao limite de detecção e foram quantificados no método da Rota 1. O Ce ainda que detectado no método da Rota 4, só foi identificado em uma das replicatas, sendo o método da Rota 1 considerado como ótimo na detecção desses metais. Com relação ao Y, a Rota 1 apresentou um teor de 0,41%, porém o Y está entranhado no YAG na forma de aluminato, como apontam Nair, Swart e Dhoble (2020).

Os ETR na estrutura de aluminato apresentam difícil dissolução desde as lâmpadas fluorescentes, como discutem Jowitt et al. (2018), Liu et al. (2014) e Van Loy et al. (2017), sendo proposta a fusão alcalina. Tal discussão corrobora com o teor crescente de Y na Rota 2 (0,458%) aplicado à análise de bauxitas e na Rota 3 (0,49±0,05%). Portanto, em específico ao Y a Rota 3 foi o método ótimo de análise, com aproximadamente 0,5% de Y nos dispositivos LED.

A Rota 3 de fusão alcalina com NaOH seguida de digestão em HCl, HNO₃ e HF também quantificou melhor o Si em 2,84%±0,11%, que está presente no encapsulante do LED de silicone, como apontou o EDS da Figura 19.

Ainda sobre a fusão alcalina, o metal Al foi superestimado pelas Rotas 3 e 4, que utilizam desse processo de preparo, pois o ataque alcalino também digere parte do alumínio presente na composição de aluminossilicatos dos cadinhos de porcelana, não sendo advindo do LED (SAWADOGO et al., 2020). Com isso, a Rota 5 foi escolhida para quantificação de Al no dispositivo LED, com resultado de 0,33%±0,07% de Al, sendo as Rotas 1 e 6 passíveis de quantificação do Al, com teores de 0,29%.

O Ti foi um metal que não foi detectado por métodos das Rotas 5 e 6, mas sim pelas Rotas 1, 3 e 4. Tal fato pode ser explicado pelo Ti provavelmente estar disposto como TiO₂ presente na tinta branca do polímero estrutural do LED.

Segundo Bernardi et al. (2007) o TiO₂ é um pigmento utilizado em escala comercial, com consumo de 3 milhões de toneladas/ano para fins de recobrimento, com propriedades excelentes nessa aplicação, como a estabilidade química e a dispersão de luz branca sem absorvê-la. Além disso, o TiO₂ é um semicondutor capaz de absorver boa parte da radiação UV, e assim protege o polímero em que está disperso (LOF et al., 2020).

Segundo Ismael et al. (2020) a fusão alcalina promove a transformação do TiO₂ em compostos solúveis em meio ácido. Com isso, o processo de fusão

alcalina possibilitou uma maior digestão do TiO_2 facilitando a detecção do Ti em concentrações de aproximadamente 2%. Entretanto, Silva et al. (2022) relatam que em pigmentos contendo sílica e TiO_2 o HF é necessário para digestão desses compostos. Hu e Qi (2014) também reportam a digestão de minerais refratários, como o TiO_2 , em vasos fechados com HF. Assim, a Rota 1 de digestão direta com HCl, HNO_3 e HF em micro-ondas possibilitou a quantificação de $4,65\% \pm 0,12\%$ de Ti.

No grupo dos metais presentes na solda de eletrônicos foram detectados o Sn, Pb e Bi em todas as rotas em que esses foram analisados. Como foi discutido na análise MEV-EDS, a solda é composta por uma liga Sn-Pb, possivelmente de composição eutética (63% Sn e 37% Pb), corroborando as análises pelas Rotas 1 e 5 para o Sn (faixa de 10,5% a 11,1%) e demais rotas para o Pb (faixa de 5,9% a 8,6%).

Considerando o Sn em valor de 11% e composição da liga eutética, acredita-se que o teor de Pb seja de 7,1% da Rota 6. Além disso, o Bi como substituto ao Pb foi detectado em todas as rotas em que foi analisado, sendo considerada as Rota 4, 5 e 6 como ótimas para quantificação desse metal com teor de aproximadamente 0,63%.

No grupo de metais em maior concentração estão o Cu e o Fe. O Cu presente no LED se deve ao circuito elétrico das tiras de Al. Devido a remoção mecânica com lâmina, parte do circuito de Cu ficou nos dispositivos LED. Uma alternativa seria a remoção através de um soprador térmico.

Além disso, os teores de Cu podem variar entre as marcas de LED, como reportado por Vinhal et al. (2022), alguns dispositivos contêm catodos e anodos de latão, que é uma liga de Cu e Zn. Com isso, os diferentes métodos permitiram a detecção do Cu, porém acredita-se que os métodos das Rotas 4, 5 e 6 melhor quantificaram esse metal no lote amostral dos dispositivos LED, atingindo um teor de $19,58\% \pm 2,38\%$.

O Fe apresentou valores semelhantes pelos métodos de fusão alcalina com Na_2CO_3 (Rota 4) e sem fusão alcalina (Rota 5), ambos digeridos em água régia, com aproximadamente 28% de Fe. Na Rota 6, o uso somente de HNO_3 provavelmente culminou em um teor menor de Fe em 23,5%, visto que como relatam Hu e Qi (2014) as propriedades redutoras do HCl favorecem a digestão

de óxidos de Fe. Com isso, espera-se que o Fe esteja em teor de $27,48\% \pm 2,91\%$ pelo método da Rota 4.

Como mencionado anteriormente os catodos e anodos de algumas marcas podem ser uma possível fonte não só de Fe e Cu, mas também do Zn, sendo este quantificado nas Rotas 5 e 6, com teor de $6,92 \pm 0,99$.

Comparando-se os resultados da Tabela 12 com a literatura já apresentada no tópico 2.1.3, observa-se que a composição de Al, Au, Ag, Ni, Sn, Ga e Y do LED se aproximam da análise de Cenci et al. (2020b) apresentada na Tabela 2, que analisaram dispositivos LED de lâmpadas, incluindo as tubulares. Entretanto, valores de Cu, Fe e Pb apresentaram-se diferentes aos encontrados na presente pesquisa podendo estar relacionado aos diferentes tipos de metais utilizados nos catodos e anodos (Fe ou Cu-Zn) e na solda (com e sem Pb).

5.2.4 Determinação da fração polimérica

A fração polimérica do dispositivo LED (encapsulante e polímero estrutural do dispositivo), bem como os polímeros da lâmpada (tubo e conector) foram identificados por FTIR-ATR. Determinou-se que o encapsulante do dispositivo LED era composto de silicone (PDMS - Polidimetilsiloxano), o polímero estrutural de poliamida 6 (Nylon 6).

Já os polímeros da lâmpada foram determinados como sendo o tubo de policarbonato (PC) e o conector de polietileno tereftalato (PET). Os espectros padrão dos polímeros candidatos sobrepostos com as amostras obtido no *software* Knowitall 2020 estão apresentados na Figura 23, junto às estruturas moleculares dos polímeros.

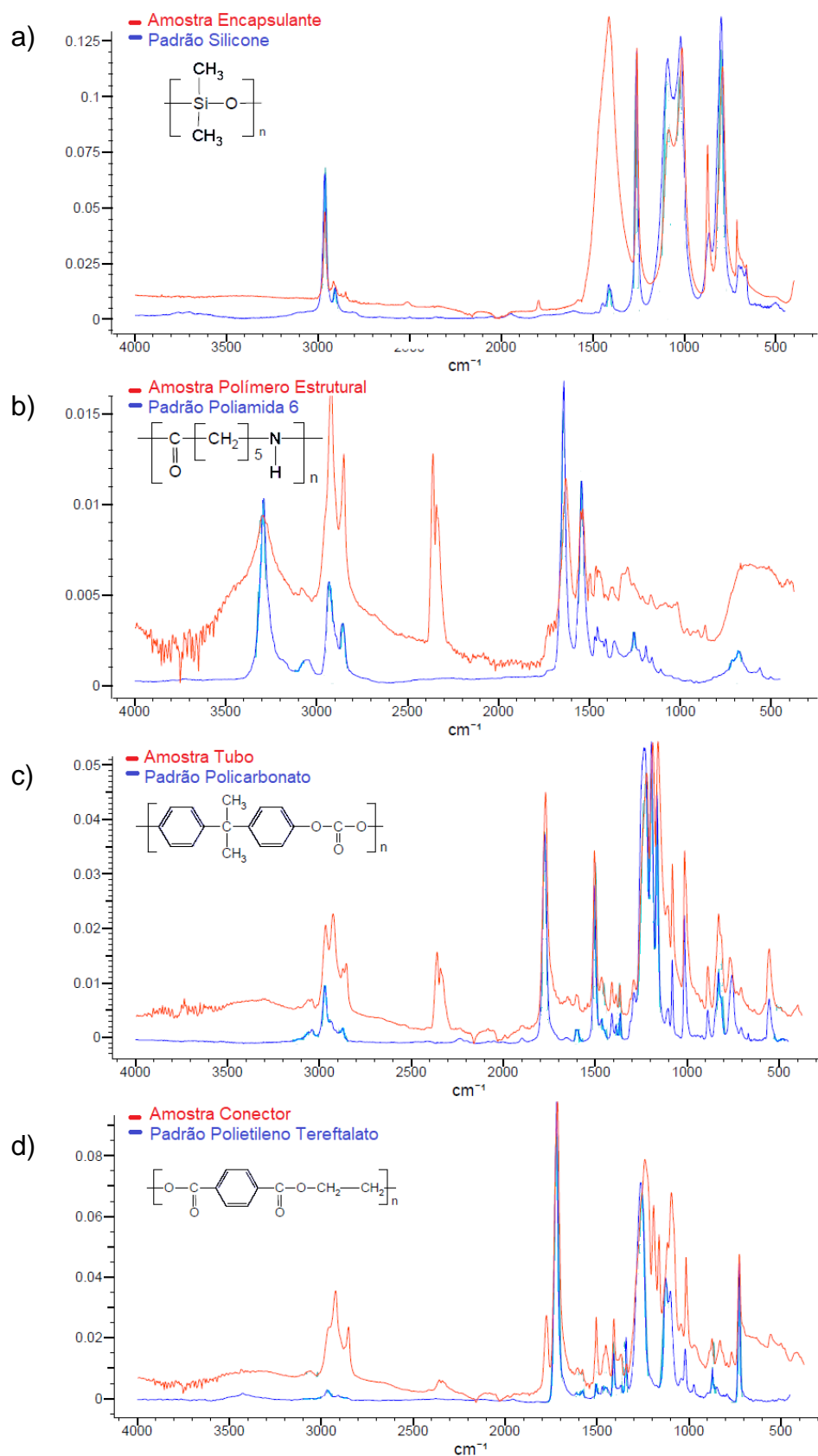


Figura 23 – Sobreposição dos espectros FTIR-ATR das amostras do encapsulante (a), polímero estrutural do dispositivo LED (b), tubo (c) e conector das lâmpadas de LED (d) com os padrões dos respectivos polímeros identificados.

A análise complementar dos espectros no *software* Knowitall 2020 para comparação com o espectro padrão dos materiais indicados resultou nas seguintes interpretações para os picos de cada material:

Silicone

Picos entre 1110 e 1000 cm^{-1} referem-se às vibrações de estiramento nas ligações entre o silício e oxigênio (Si-O-Si) características do silicone; pico em 1260 cm^{-1} , referente à deformação simétrica do grupo metil (CH_3), o qual também possui picos de estiramento antissimétrico entre 2990 e 2930 cm^{-1} . E pico em 800 cm^{-1} referente à combinação da vibração de balanço na ligação entre o grupo metil e o átomo de silício (Si-CH_3) e o estiramento da ligação silício carbono (Si-C).

Poliamida 6

Pico entre 3350 e 3250 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação nitrogênio/hidrogênio (N-H), picos do estiramento da ligação carbono/hidrogênio (C-H) entre 3000 e 2800 cm^{-1} , o pico de estiramento da ligação (C=O) do grupo amida em 1640 cm^{-1} e (N-H) em 1540 cm^{-1} , todos característicos da poliamida 6.

Cabe ressaltar, que a Poliamida 11, possui espectro parecido à Poliamida 6, porém o que diferencia tais polímeros são o dobro de grupos (CH_2) na Poliamida 11 e com isso acredita-se que a menor intensidade dos picos entre 3000-2800 cm^{-1} caracterize o espectro da amostra como Poliamida 6.

Policarbonato

Pico em 1775 cm^{-1} do grupo carbonato ($-\text{C}=\text{O}$) característico do policarbonato; picos entre 1250 e 1150 cm^{-1} referentes à vibrações de estiramento carbono/oxigênio (C-O); e picos próximo a 1505 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} , 1015 cm^{-1} e 830 cm^{-1} referentes à vibrações dos anéis aromáticos.

Polietileno tereftalato

O pico que se destaca é o 1725 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo (C=O); em 1250 cm^{-1} e 1150-1100 cm^{-1} o estiramento da ligação carbono/oxigênio (C-O); em 700-750 cm^{-1} o pico da vibração do anel aromático, que aparece em picos entre 1400-1600 cm^{-1} ; e em 2970-2940 cm^{-1} e 2900-2850 cm^{-1} referentes ao estiramento simétrico e assimétrico dos grupos (CH_2).

Apesar da composição polimérica identificada para o encapsulante de silicone e polímero estrutural do LED em poliamida 6, no trabalho de Zhu et al. (2020) foram identificados em lâmpadas de bulbo o epóxi como encapsulante e o polímero estrutural de uma mistura de óxido de polifenileno e poliestireno, mostrando que são possíveis outras composições poliméricas nos dispositivos LED. Com isso, visando reforçar os resultados de análise do encapsulante, também foi realizada a análise térmica deste componente no dispositivo LED.

5.2.5 Análise Térmica

A análise térmica foi realizada com dois objetivos: avaliar o comportamento térmico do encapsulante polimérico e do dispositivo LED em condições de aquecimento; e de corroborar os resultados da análise química do encapsulante de silicone. Tais dados, como a perda de massa com a temperatura e composição do encapsulante são base para melhor compreensão das rotas de pré-processamento térmico dos LEDs. A Figura 24 mostra as curvas DTG/TG do encapsulante.

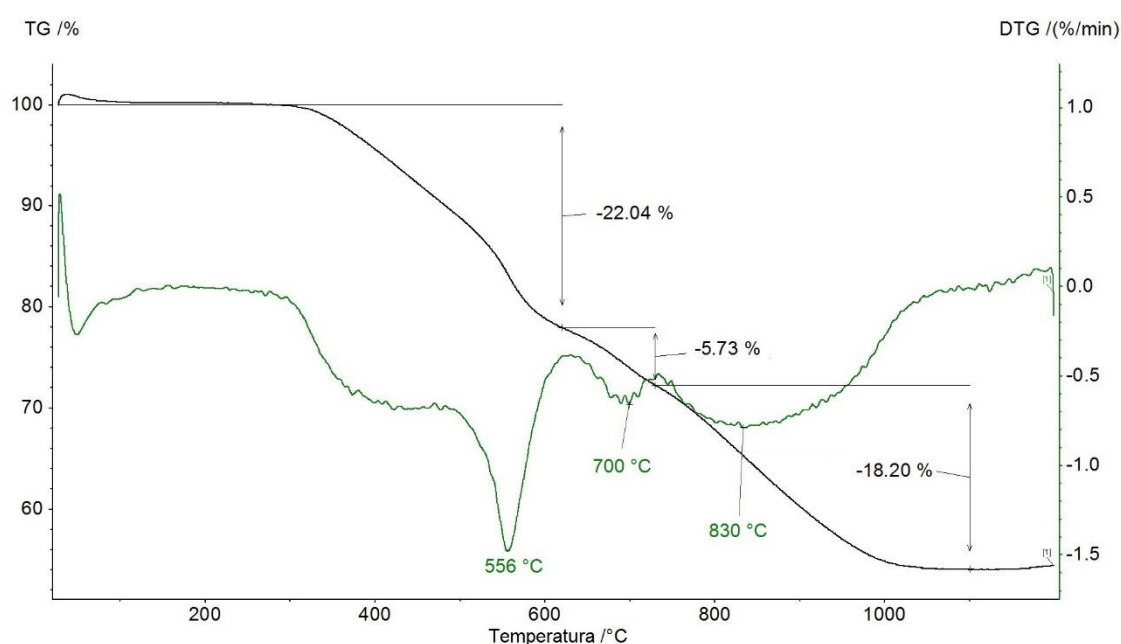


Figura 24 – Curva DTG/TG do encapsulante do dispositivo LED em ar sintético. Legenda: TG – curva de cor preta e DTG – curva de cor verde.

A TG do encapsulante compara-se à obtida por Camino, Lomakin e Lazzari (2001) para o silicone, corroborando o MEV-EDS e FTIR. Porém, observa-se nos picos da curva derivada da TG (DTG) (556°C, 700°C e 830°C) a degradação em três etapas, na faixa entre 25°C e 1100°C, com perda de massa total de 45,97%.

Tais resultados corroboram os dados de Howard Thomas e Kendrick (1969), que discutem uma primeira etapa de volatilização de siloxanos cíclicos remanescentes da síntese do silicone; uma segunda etapa de decomposição termo oxidativa dos grupos metil laterais, que favorecem a formação de ligações cruzadas; e uma terceira etapa consistindo na despolimerização térmica do polidimetilsiloxano, na qual o polímero linear se quebra em oligômeros, principalmente em hexametilciclotrisiloxano, pela interação dos orbitais 3d do silicone com átomos de oxigênio na própria cadeia. A Figura 25 mostra as curvas DTG/TG de calcinação (a) e pirólise (b) do LED inteiro.

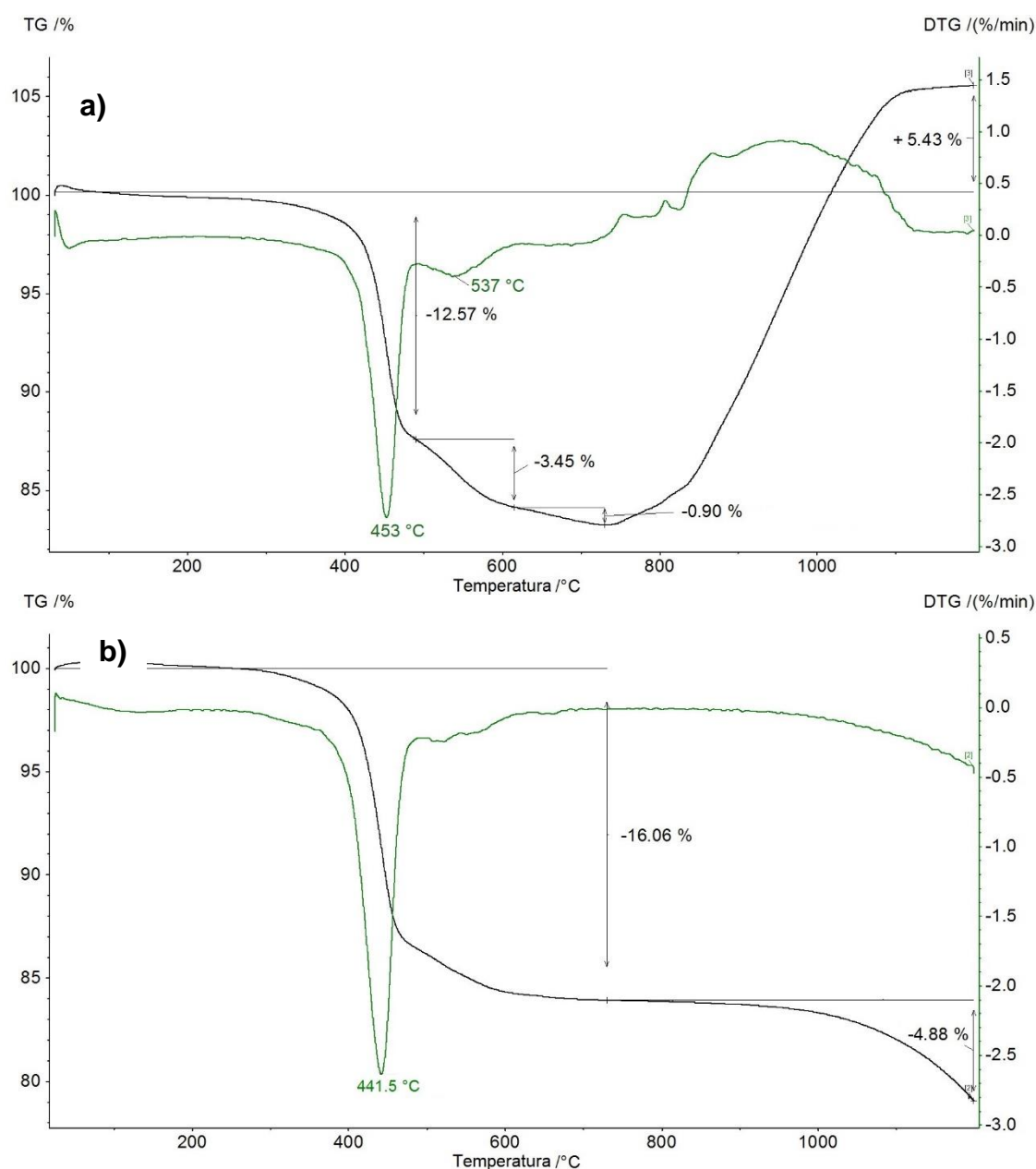
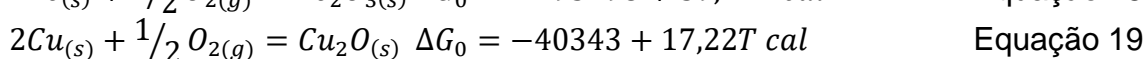
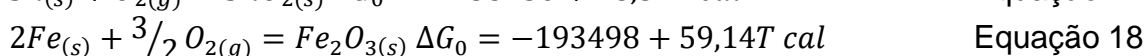
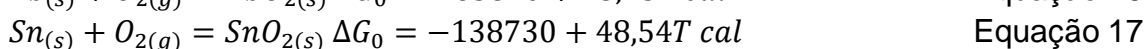
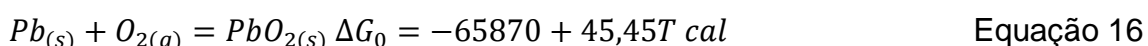


Figura 25 – Curvas termogravimétricas de calcinação (a) e pirólise do LED (b).
Legenda: TG – curva de cor preta e DTG – curva de cor verde.

Na Figura 25a a curva de calcinação do LED apresenta um mínimo de massa próximo a 730°C com perda de massa de aproximadamente 17%, devido à degradação dos polímeros. Apesar da perda de massa na calcinação há ganho de massa após o mínimo. O que sugere uma oxidação de metais, como o Pb, Sn, Fe e Cu presentes no dispositivo na forma metálica.

Termodinamicamente, existe o favorecimento das reações de oxidação nas temperaturas do experimento ($\Delta G_{25 a 1200^\circ C} < 0$), como pode ser observado nas Equações 16 a 19, obtidas de Carvalho et al. (1977) e apresentadas a seguir:



A curva termogravimétrica de pirólise do LED na Figura 25b mostra um comportamento semelhante ao da calcinação até a temperatura de 730°C. Porém o oposto é observado em temperaturas superiores, com um evento térmico de perda de massa, alcançando uma perda de aproximadamente 21% da massa inicial a 1200°C, enquanto na calcinação há um ganho de 5,4%.

Conclui-se com as análises termogravimétricas, que em atmosfera oxidante, o encapsulante polimérico do dispositivo LED apresenta comportamento térmico de perda de massa semelhante ao polidimetilsiloxano, o qual é degradado em oligômeros cíclicos, corroborando a análise FTIR e a literatura.

5.3 ENSAIOS PRELIMINARES DE PRÉ-PROCESSAMENTO DOS LEDs

As análises de caracterização mostraram que os metais presentes no LED estão no chip, no anodo e catodo, no circuito elétrico remanescente da tira, na solda e fósforo de ETR envolvido em encapsulante polimérico. A Figura 26 mostra uma representação esquemática do LED.

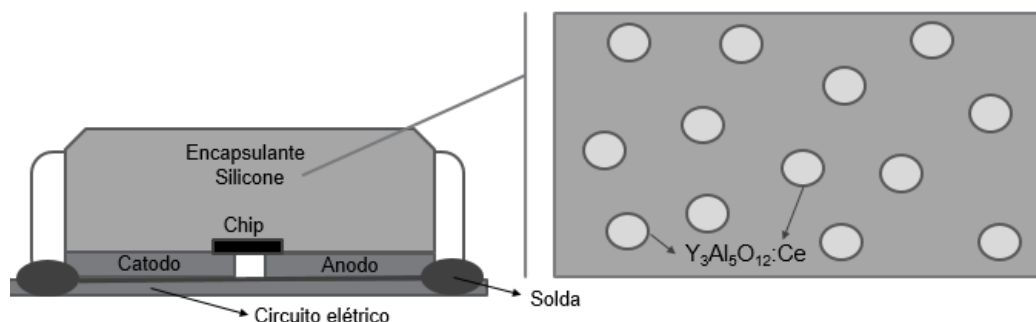


Figura 26 – Representação esquemática do dispositivo LED e do fósforo de ETR.

Tendo em vista o *gap* na literatura para extração de ETR dos LEDs e a presença desses elementos no fósforo encapsulado em silicone, foram encontrados dois desafios para extração de Y do dispositivo LED. Um é a liberação das partículas de YAG do silicone; e o outro, a dissociação do Y da estrutura do aluminato. Com isso, os ensaios preliminares avaliando diferentes rotas de processamento visaram superar tais desafios. A Tabela 13 mostra o resultado de extração nos ensaios preliminares de processamento dos LEDs por calcinação, moagem, lixiviação alcalina e fusão alcalina.

Tabela 13 – Extração de Y com o pré-processamento dos LEDs por calcinação, moagem e lixiviação alcalina.

Pré processamento	Variações	Lixiviação ácida	Extração Y
Calcinação	600°C, 3h	H ₂ SO ₄ 2M, 45°C	0%
		H ₂ SO ₄ 8M, 45°C	0%
		H ₂ SO ₄ 2M+H ₂ O ₂ , 45°C	0%
		HCl 4M+H ₂ O ₂ , 45°C	14,3%
		HNO ₃ 4M, 45°C	19,3%
		H ₃ PO ₄ 4M, 45°C	1,1%
Moagem	5 min	HNO ₃ 4M, 45°C	17,2%
	10 min		18,6%
	15 min		19,6%
	20 min		18,4%
	30 min		18,0%
	60 min		19,8%
	90 min		17,6%
Lixiviação alcalina	NaOH 1M (3h, 30°C, S/L 1:20)	HNO ₃ 4M (55°C)	19,8%
	NaOH 3M (3h, 30°C, S/L 1:20)		25,5%
	NaOH 3M (7h, 55°C, S/L 1:20)		24,6%
	NaOH 8M (7h, 55°C, S/L 1:20)		28,8%
Fusão alcalina	2NaOH:1LED (700°C, 3h)	HNO ₃ 4M, 90°C, S/L 1:60	42,6%
	1NaOH:1LED (700°C, 3h)		82,9%
	1NaOH:2LED (700°C, 3h)		69,8%

Observa-se pela Tabela 13, que somente na fusão alcalina foi extraído mais de 80% do Y presente no dispositivo LED. No pré-processamento por calcinação, era esperada a liberação do fósforo de ETRs, devido à degradação do silicone a 600°C. Tal degradação é apontada por Camino, Lomakin e Lazzari (2001), devido à volatilização de oligômeros cíclicos formados por catálise com oxigênio. Porém, as extrações com a calcinação do material a 600°C e posterior lixiviação com HNO₃ 4M não superaram 20% de extração do Y.

Também foi observado que H₂SO₄ e H₃PO₄ não lixiviaram o Y após a calcinação. As extrações do material calcinado, mesmo que liberadas as partículas de YAG pela degradação polimérica, possivelmente se devem a estrutura de aluminato.

Como já discutido no tópico 5.2.3, o aluminato de terras raras tem difícil dissolução em meio ácido. Também foi realizada uma calcinação a 1200°C para alterar a estrutura do fósforo de terras raras, porém a essa temperatura os óxidos dos metais do LED formados com a temperatura reagiram com o cadinho de porcelana, tornando o processo inviável.

Observou-se a formação de duas frações no pré-processamento por moagem: a do polímero estrutural do dispositivo cominuído (menor de 1 mm) e a do silicone do encapsulante, catodo e anodo (maior de 1 mm). Moagens maiores que 30 min mostraram maior cominuição do silicone, nas quais já não se observam o encapsulante amarelo em partículas de granulometria superior a 1 mm.

As partículas se aglomeravam na solução nas amostras moídas a partir de 1h, com repulsão entre as partículas e a solução, possivelmente por hidrofobicidade do polímero moído. A Figura 27 mostra as frações maior e menor que 1 mm dos LEDs moídos.

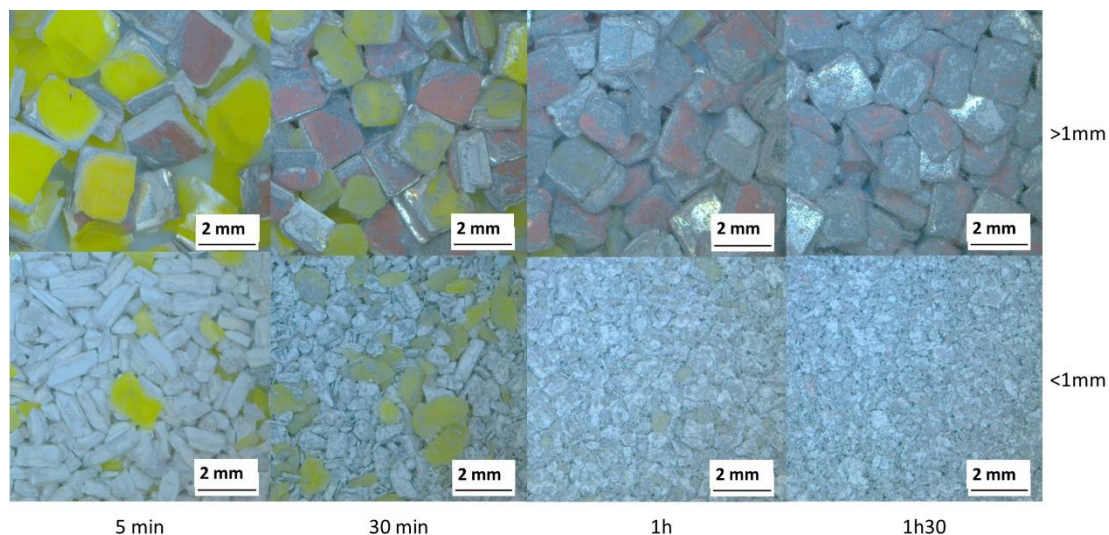


Figura 27 – Aparência dos dispositivos LEDs cominuídos em diferentes tempos de moagem.

As análises MEV-EDS das amostras de LED cominuído em tempos de 5 a 90 minutos apresentaram o fósforo de terras raras nas frações superior e inferior a 1 mm.

Na análise MEV-EDS também foi observado que nas amostras moídas por 30 minutos já havia trincas no silicone e em moagens de 60 e 90 minutos existiam partículas de fósforo liberadas do silicone e mesmo assim não houve mudanças na extração do Y.

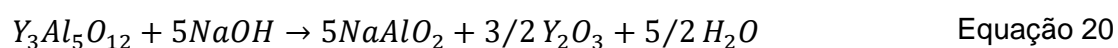
Além disso, a lixiviação do LED calcinado a 600°C (sem moagem) em HNO_3 é praticamente a mesma que no cominuído. Isso indica, que mesmo que liberadas, as partículas de fósforo de terras raras na estrutura de aluminato possuem difícil lixiviação conforme já mencionado.

No pré-processamento de lixiviação alcalina foram obtidas melhores extrações comparado com o método da cominuição e calcinação. Foi observada a deterioração do silicone pela torta da lixiviação ácida subsequente a etapa alcalina, na qual o encapsulante amarelo retido no papel filtro aparentava ter solubilizado parcialmente com sua redução de tamanho. Sendo assim, as partículas de fósforo de terras raras são liberadas da estrutura de silicone, ocorrendo também uma interação química da estrutura do aluminato de ítrio no ataque alcalino prévio à lixiviação ácida.

Porém, somente com a fusão alcalina foi possível danificar a estrutura do aluminato com o NaOH, transformando os metais presentes na estrutura de espinélio em óxidos, conforme mencionado por Wu et al. (2014) para materiais

luminescentes de lâmpadas fluorescentes. Portanto, a fusão alcalina promoveu uma extração do Y acima de 80%, sendo este pré-processamento indicado para prosseguir o estudo.

Baseado nos trabalhos de Liao et al. (2017), Wang et al. (2017), Camino, Lomakin e Lageard (2002) foi proposto um mecanismo de reação do aluminato de ítrio e do encapsulante de silicone com o NaOH no processo de fusão alcalina do LED, como apresentado nas Equações 20 a 22.



A possível formação de NaYO₂ complementando a Equação 20, como apresentado por Liao et al. (2017), poderia ser prejudicial ao processo. Apesar de Deanhardt e Stern (1982) apontarem uma menor solubilidade deste composto em ácidos diluídos, a sua solubilidade em água é prevista por Liu et al. (2014). Com isso, como o material após a fusão alcalina é lavado com água para remoção do resíduo do cadinho e do NaAlO₂ formado, parte do Y poderia ser perdida no processo.

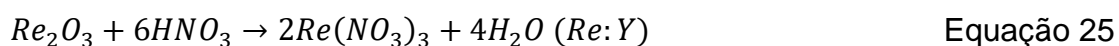
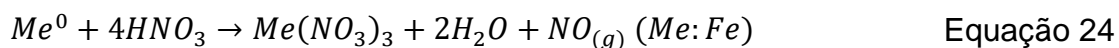
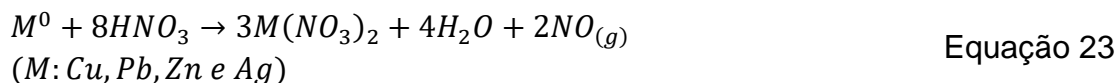
Entretanto, Liu et al. (2019) indicam que a formação de NaYO₂ ocorre a 800°C, e Liang et al. (2016) demonstraram eficiências de extração próximas a 100% para o Y, em lixiviação ácida subsequente, mesmo após a etapa de lavagem do produto da fusão alcalina em temperatura de 700°C, o que possivelmente indica que não houve perdas de Y pelo NaYO₂ com a fusão alcalina a 700°C. Tal situação apresentada na literatura foi confirmada com a análise do efluente de lavagem do produto da fusão alcalina do LED a 700°C, no qual não foi identificado Y em solução.

Além do pré-processamento por fusão alcalina foi realizado o estudo de lixiviação ácida subsequente com HNO₃, e não H₂SO₄. Essa decisão foi baseada nos resultados de extração superior a 80% do Y em HNO₃, e a possibilidade de precipitação de terras raras na forma de sais de sulfato (Y₂(SO₄)₃.8H₂O e Na₂Y₂(SO₄)₄.2H₂O), caso fosse usado o H₂SO₄ como lixiviante, principalmente pela presença do Na remanescente da fusão alcalina, o qual favorece a precipitação (Das et al., 2019; Botelho Junior, Espinosa, e Tenório, 2020).

5.4 EXTRAÇÃO DO ÍTRIO: DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DA LIXIVIAÇÃO ÁCIDA

Os resultados da rota de extração do Y por fusão alcalina seguida de lixiviação ácida foram avaliados separadamente em função do tempo, considerando: o efeito da concentração de HNO_3 , da temperatura de lixiviação e da relação sólido/líquido. Finalizando com uma discussão geral dos resultados.

De forma geral, as reações de lixiviação dos metais (Cu, Pb, Zn, Ag, Fe e Y) com HNO_3 são apresentadas nas Equações 23 a 25, baseadas nos trabalhos de Bas, Deveci e Yazici (2014), Rogozhnikov et al. (2021), Maksimov, Kovalenko e Uspenskaya (2019) e Tanvar e Dhawan (2019).



5.4.1 Efeito da concentração de HNO_3 na lixiviação do resíduo da fusão alcalina do dispositivo LED

A Figura 28 mostra a extração de Y por lixiviação do resíduo lavado da fusão alcalina do LED *versus* tempo variando-se a concentração do HNO_3 em 1 mol/L, 2,5 mol/L e 4 mol/L. Os ensaios foram realizados entre 20 min (primeira alíquota) e 4 h, na razão S/L de 1/20 e temperatura de 90°C.

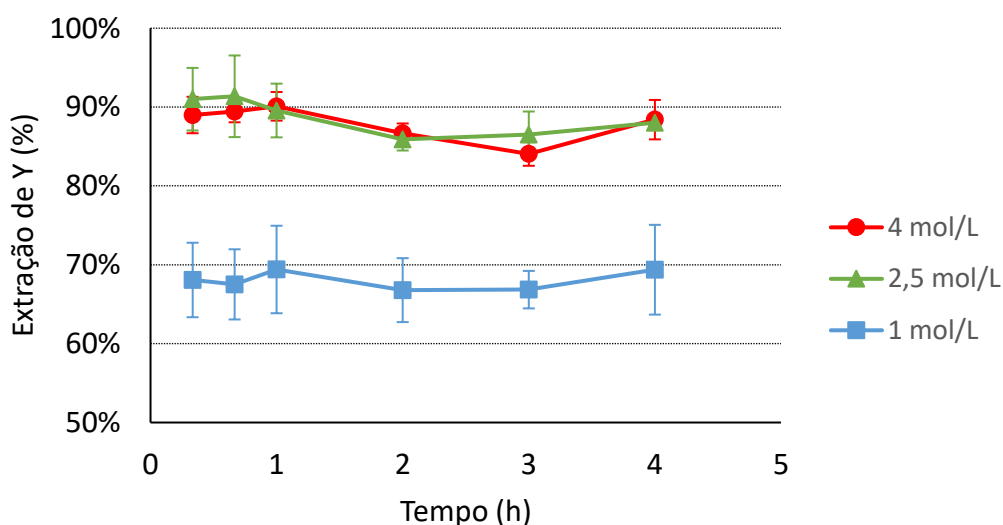


Figura 28 – Efeito da concentração de HNO_3 (solução lixiviante) na extração de Y *versus* tempo, com razão S/L 1/20 e a temperatura de 90°C.

Observa-se na Figura 28, que o tempo de lixiviação não influenciou significativamente na extração de Y, indicando que foi atingido um platô de extração máxima a partir dos 20 min iniciais.

No trabalho de De Michelis et al. (2011), também foi observada pouca influência do tempo de lixiviação na extração do ítrio em lixiviação de lâmpadas fluorescentes, variando de 68% de extração em 4h para 70% em 24h de lixiviação em HNO₃ a 90°C.

Nos estudos de Tunsu, Ekberg e Retegan (2014) a avaliação da influência da concentração de ácido na lixiviação das lâmpadas fluorescentes mostrou que soluções com concentração de 0,5 mol/L de HNO₃ permitiram uma extração de 100% das terras raras no resíduo. Contudo, cabe ressaltar que nas lâmpadas fluorescentes, o Y está presente na forma de óxido, diferentemente da estrutura de aluminato dos dispositivos LED.

Em função disso, na Figura 28, foi observado que para o resíduo da fusão alcalina do LED ocorre um aumento na extração do Y de aproximadamente 70% para valores próximos a 90% ao mudar a concentração do lixiviante de 1 mol/L para 2,5 mol/L. Nenhum aumento de extração foi observado ao aumentar a concentração do lixiviante para 4 mol/L. Portanto, a concentração de 2,5 mol/L foi fixada para os ensaios seguintes que analisaram o efeito da temperatura.

5.4.2 Efeito da temperatura de lixiviação

A Figura 29 mostra a extração de Y em função do tempo variando-se a temperatura do meio reacional. A temperatura foi o parâmetro em que se notou menor influência na extração de Y pela lixiviação do resíduo da fusão alcalina do LED.

Liang et al. (2016) mostraram em seu trabalho uma estabilização na extração do Y em temperaturas acima de 70°C na lixiviação do resíduo da fusão alcalina de fósforos de lâmpadas fluorescentes, sendo similar aos resultados obtidos no presente trabalho.

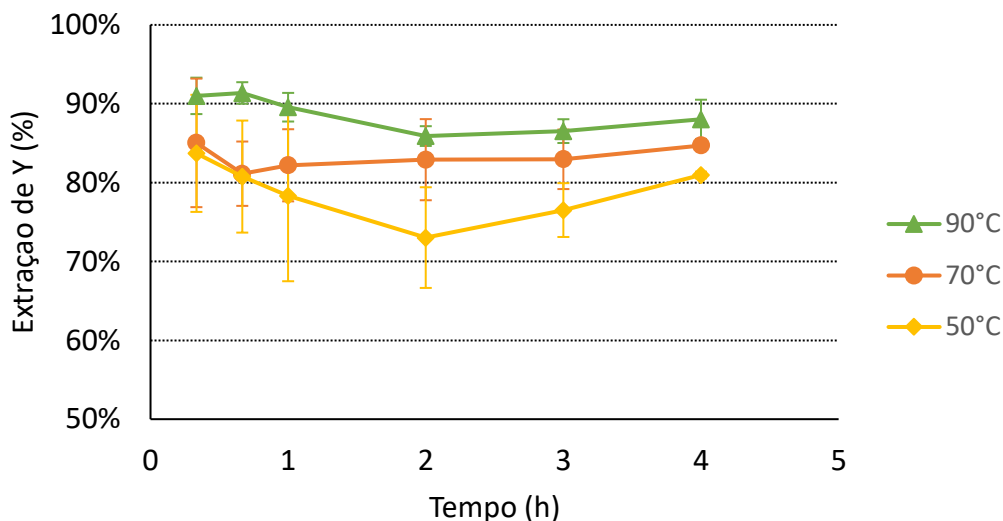


Figura 29 - Efeito da temperatura na extração de Y *versus* tempo, com razão S/L 1/20 e concentração de 2,5 mol/L HNO₃.

Apesar da menor influência na extração, foram observados dois pontos importantes na avaliação da temperatura de lixiviação: o primeiro deles é que considerando o maior desvio padrão dos resultados nas temperaturas de 50°C e 70°C e o menor desvio na temperatura de 90°C, em ambos os casos fica evidenciada uma estabilidade na extração de Y com o tempo e pouca influência da temperatura, com resultados que oscilam em torno de 80% a 50°C e 70°C para um aumento de 10%, em resultados próximos de 90% a 90°C; o segundo ponto foi a observação da formação de um precipitado gelatinoso nos licores de lixiviação a medida que a temperatura é reduzida para 50°C.

A formação dos precipitados na forma de gel interferiu no processo de lixiviação, estando diretamente relacionado com o maior desvio nos resultados de extração a 50°C.

A análise FTIR-ATR do gel formado na lixiviação a 50°C sugere uma composição em sílica, corroborando com a literatura que aponta a formação de sílica gel durante a lixiviação de concentrados e resíduos de terras raras (VOßENKAUL et al., 2017; BOTELHO JUNIOR, ESPINOSA e TENÓRIO, 2021). Possivelmente o gel foi responsável pela captura de metais em solução afetando a sua extração. A Figura 30 mostra o gel retido após lavagem e filtragem (a) e o espectro do gel por FTIR-ATR (b).

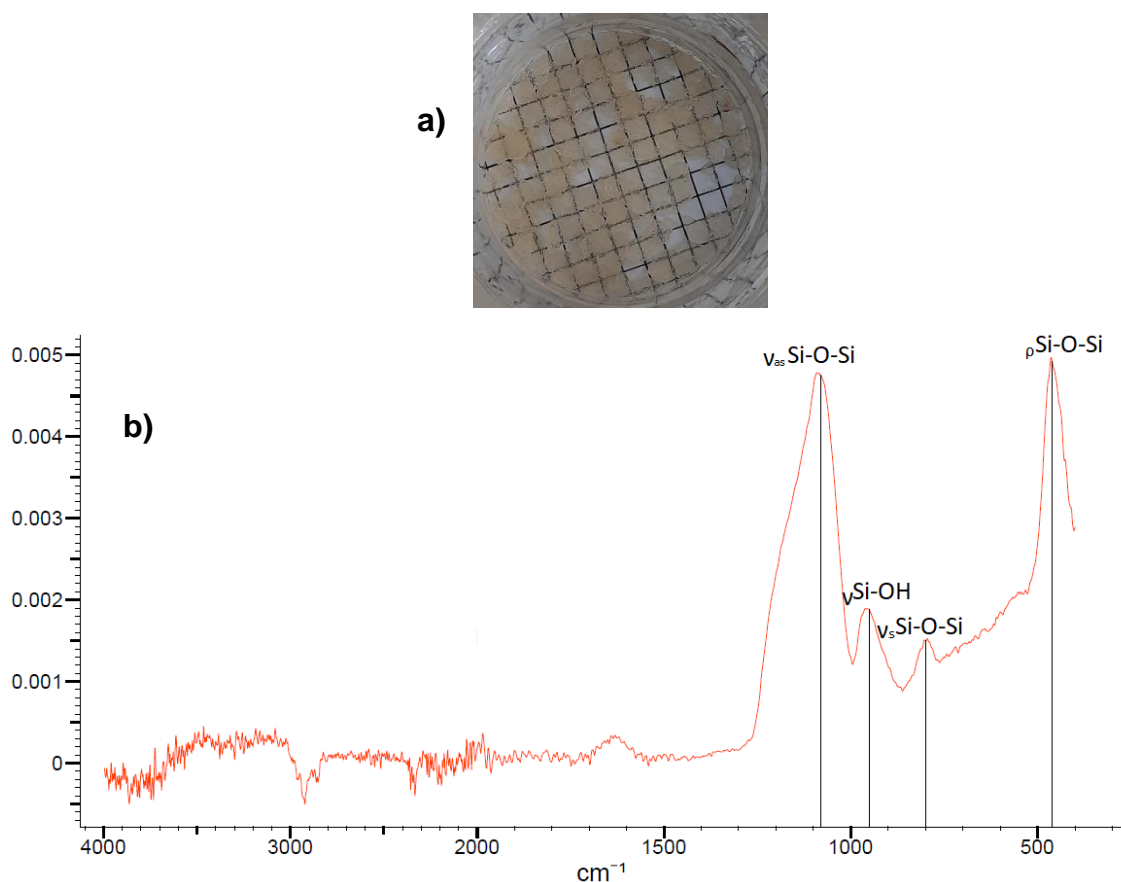


Figura 30 – Precipitado formado lavado e filtrado obtido a partir da lixiviação do resíduo da fusão alcalina do dispositivo LED em ácido nítrico 2,5 mol/L, a 50°C (a); e o espectro obtido pela análise por FTIR-ATR (b).

De acordo com Fidalgo e Ilharco (2001), os picos característicos da sílica são o próximo a 1080 cm^{-1} (vibração assimétrica Si-O-Si), 950 cm^{-1} (vibração Si-OH), 800 cm^{-1} (vibração simétrica Si-O-Si), 460 cm^{-1} (movimento de balanço dos átomos de O, perpendicularmente ao plano Si-O-Si). Tais vibrações estão presentes no espectro da Figura 30, que indica a possível composição do gel em sílica, devido à presença do silício na solução após lixiviação dos compostos silicosos formados pela dissociação do encapsulante de silicone, após processo de fusão alcalina.

Kazadi et al. (2016) explicam que a formação da sílica gel ocorre por polimerização dos monômeros de Si(OH)_4 , que reagem entre si rapidamente, formando longas cadeias de Si-O-Si. Tal mecanismo já estabelecido na literatura inicia-se com a formação dos monômeros de Si(OH)_4 a partir do Na_2SiO_3 , que reage com a água e o ácido (BRINKER e SCHERER, 1990). A Figura 31 mostra o mecanismo de formação da sílica gel em processos hidrometalúrgicos apresentado no trabalho de Botelho Junior, Espinosa e Tenório (2021).

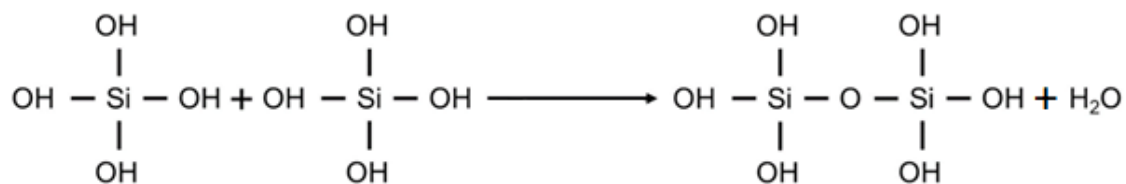


Figura 31 – Mecanismo de formação da sílica gel a partir do $\text{Si}(\text{OH})_4$ (Adaptado de Botelho Junior, Espinosa e Tenório; 2021).

A sílica gel prejudica o processo de lixiviação por dois motivos: a captura de metais e solução no emaranhado polimérico do gel, e também por dificultar o processo de filtração após lixiviação. Contudo, existem formas de evitar a formação da sílica gel, como mostrado por Davris et al. (2017) no processo de “fumagem”, no qual o minério é pré-tratado com ácido concentrado e em temperatura próximo a ebulição, sendo assim, em processo de lixiviação posterior não há formação do gel.

Além da temperatura do processo de fumagem, a lixiviação é realizada em sistema com polpa densa, como apresentado por Kazadi et al (2016), o qual explica a formação de SiO_2 filtrável, devido à não hidratação da sílica e consecutiva não polimerização à sílica gel.

Apesar do tratamento de fumagem e lixiviação em polpa densa, é possível evitar a sílica gel mesmo em lixiviação direta em polpa menos densa. De acordo com Botelho Junior, Espinosa e Tenório (2021), o aumento na temperatura de lixiviação pode reduzir a lixiviação do silício pela formação de sílica insolúvel (SiO_2), principalmente a 90°C . Porém, também foi observado que o armazenamento das amostras, por períodos acima de 4 meses, amostras lixiviadas a 70°C também formaram gel.

Complementarmente à observação do gel em temperaturas de 50°C de lixiviação, também foi observada a presença de SiO_2 , comprovada na análise de DRX da torta de lixiviação a 90°C . A Figura 32 mostra o difratograma de DRX da torta de lixiviação em HNO_3 4 mol/L, 90°C , relação sólido/líquido 1/20.

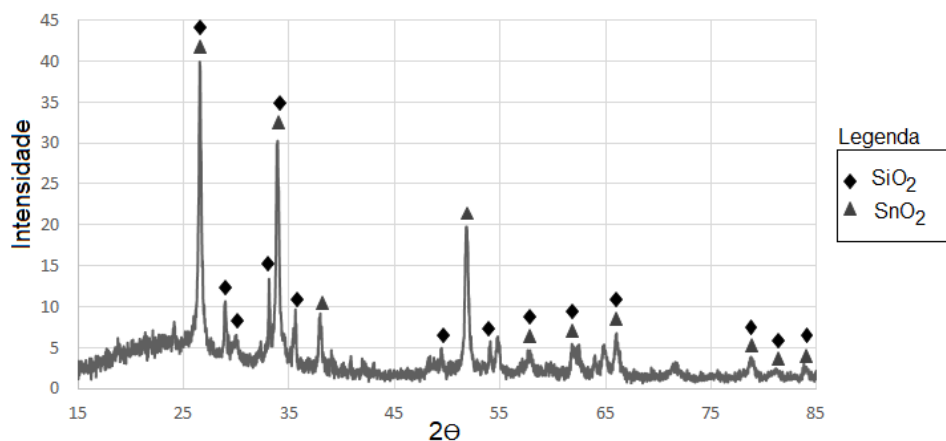


Figura 32 – Difratograma de análise DRX da torta de lixiviação em HNO₃.

O SiO₂ presente na torta é proveniente da decomposição do encapsulante de silicone do LED, que na lixiviação com HNO₃ a 90°C forma a sílica insolúvel cristalina e não o gel amorfo. Além disso, o Sn da solda provavelmente foi oxidado na etapa de fusão alcalina, mantendo-se assim em meio de HNO₃, permanecendo na torta na forma de SnO₂.

Em resumo, observou-se que nas faixas estudadas, quanto maior a concentração de ácido na lixiviação, menor a temperatura e maior o tempo de armazenamento das amostras, e conseqüentemente maior a tendência em formar a sílica gel.

A relação com a concentração do ácido, possivelmente se deve pela reação de polimerização ser favorecida em presença de íons H⁺, que reagem para formar o Si(OH)₄ (produto intermediário na formação da sílica gel) (Friedrich e Voßenkaul, 2017). Entretanto, condições de acidez extrema foram reportadas por Davris (2017), como forma de se evitar a formação do gel, sendo o gel estável em pH 1,5-3,0.

A influência da temperatura foi reportada por Botelho Junior, Espinosa e Tenório (2021) como sendo: quanto maior a temperatura, menor a formação de gel, devido à menor lixiviação do Si. E o tempo de reação, quanto mais longo, mesmo que em condições metaestáveis, tende a acontecer e formar o gel após meses de armazenamento, como foi o caso de amostras lixiviadas a 70°C, em que foi observado o gel somente após 4 meses armazenadas.

Tendo em vista o resultado de melhor extração e não formação da sílica gel a 90°C, essa foi considerada a temperatura ótima ao processo de lixiviação do resíduo da fusão alcalina do LED, sendo mantida nos experimentos

subsequentes. Ainda assim, sugere-se atenção ao período de armazenamento dos licores de lixiviação, procurando processar diretamente o licor nas etapas de recuperação subsequentes à lixiviação.

5.4.3 Efeito da relação sólido/líquido

A Figura 33 mostra a extração de Y *versus* tempo variando-se a relação sólido/líquido em 1/15 e 1/20.

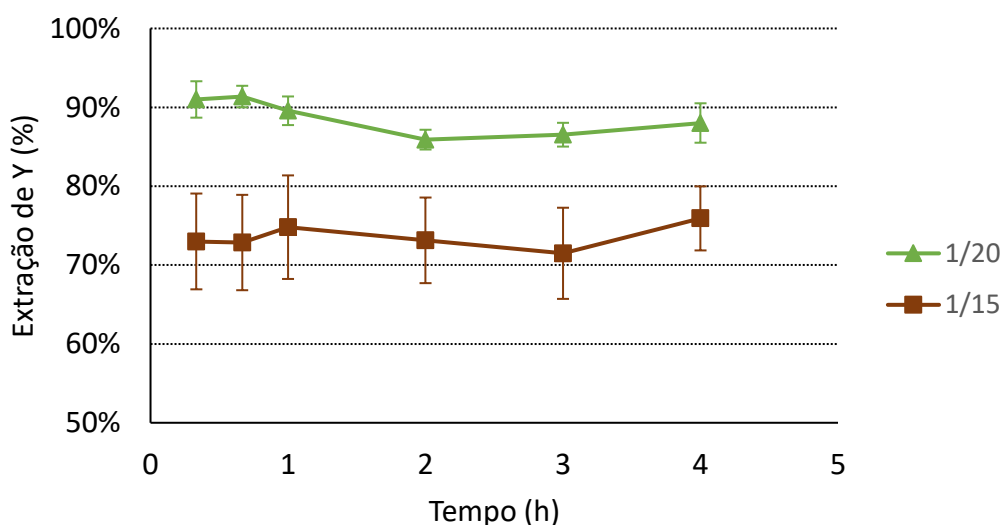


Figura 33 – Efeito da relação sólido/líquido na extração de Y *versus* tempo, à temperatura de 90°C e concentração de 2,5 mol/L de HNO₃.

É importante ressaltar que a relação sólido/líquido é também uma relação direta de sólido/ácido, na qual quanto mais líquido mais ácido está disponível a reagir com a mesma massa de sólido, favorecendo a lixiviação de metais. Além disso, em relações com maior proporção de líquido a área de contato é maior entre as partículas de sólido e o lixiviante, como mencionado por Saratale et al. (2020).

Tais observações corroboram os resultados de extração da Figura 33, no qual há um aumento na extração do Y da relação sólido/líquido de 1/15 para a condição de 1/20 de 75% para 91% aproximadamente. Além disso, foi observado precipitação no licor de lixiviação na relação 1/15, devido a concentração de metais em solução, tal fato também tornaria inviável a lixiviação em soluções de polpas mais concentradas.

5.4.4 Discussão geral da lixiviação em HNO₃

A partir dos resultados de lixiviação dos resíduos de LED pré-processados por fusão alcalina, foi determinada com meio nítrico a condição ótima de lixiviação por 20 min, ácido a 2,5 mol/L, temperatura de 90°C e relação sólido/líquido de 1/20, com extração de 91% do Y.

A cinética de lixiviação do Y em meio nítrico é favorecida, com o patamar de extração máxima alcançado em 20 min, devido também a transformação do Y₃Al₅O₁₂ em espécies lixiviáveis. Como reportado por Tunsu et al. (2016), mais de 90% do Y foi lixiviado rapidamente (15 min) em HNO₃ 3 mol/L, a partir de diferentes resíduos de lâmpadas fluorescentes.

Conforme as observações do presente trabalho, a 90°C, a torta de lixiviação contém SiO₂ insolúvel, enquanto temperaturas inferiores a 90°C e longos períodos de armazenamento do licor de lixiviação contribuem para a formação da sílica gel. Portanto, a temperatura de lixiviação de 90°C é estritamente necessária para o processamento do resíduo da fusão alcalina do LED, pois evita a formação da sílica gel.

Em sequência ao trabalho, foi realizada a análise completa do licor nas condições ótimas de lixiviação, no qual foi constatado um pH de -0,17. A Tabela 14 mostra os resultados de concentração dos metais no licor de lixiviação do resíduo lavado da fusão alcalina do LED em HNO₃ 2,5 mol/L, a 90°C, relação S/L 1/20, após 20 min.

Tabela 14 – Concentração de metais no licor de lixiviação após 20 min, em HNO₃ 2,5 mol/L, a 90°C, relação S/L 1/20 do resíduo lavado da fusão alcalina dos dispositivos LED.

Elemento	Y	Fe	Cu	Pb	Al	Zn	Bi	Ni	Ga
Concentração (mg/L)	159	5058	2927	1954	1793	1173	70	15	<1

Observa-se que as principais contaminações no licor são o Fe, Cu, Pb, Zn, Al e Bi. Conforme apresentado na caracterização dos dispositivos LED, o Fe é proveniente de alguns catodos e anodos dos dispositivos, o Cu do circuito impresso nas tiras carregado pelo desmantelamento mecânico. O Zn possivelmente de alguns dispositivos de marcas com catodo e anodo de latão, que conseqüentemente carregam também Cu.

O Al possivelmente é um contaminante de origem predominantemente do processo de fusão alcalina em cadinhos de porcelana, diferente dos demais metais que vieram em maior parte dos dispositivos LED. Por último, o Pb e Bi são metais presentes nas soldas utilizadas na junção dos dispositivos LED nas tiras. O Ni e Ga foram elementos detectados em concentrações menores que 15 mg/L.

O licor de lixiviação com o Y e demais contaminantes deve então ser purificado para recuperação do Y em um óxido puro, possível de comercialização. Segundo os trabalhos de Nawab, Yang e Honaker (2022), Saratale et al. (2020) e De Michelis et al. (2011) os ETRs são comumente recuperados de licores por meio da precipitação como oxalato, pois os oxalatos de ETRs possuem solubilidade baixa, a solubilidade do $Y_2(C_2O_4)_3$ por exemplo é de 0,9 mg/L (QI, 2018).

Entretanto, impurezas como o Fe, Cu, Pb, Bi e Al também formam oxalatos insolúveis e solúveis, consumindo oxalato disponível à reação de precipitação dos ETRs (JUDGE e AZIMI, 2020). Portanto, é necessária uma rota de purificação do licor para redução do teor de contaminantes em solução e recuperação do Y, que pode ser realizada por processo de extrações por solventes e precipitação seletiva.

5.5 PURIFICAÇÃO DO LICOR CONTENDO ÍTRIO POR EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

Neste capítulo serão apresentados os resultados da purificação do licor obtido após lixiviação do resíduo resultante da fusão alcalina dos dispositivos LED. Inicialmente, será apresentada a avaliação dos extratantes D2EHPA (catiônico), CYANEX 923 (solvatação) e ALAMINE 336 (aniônico) para recuperação seletiva do Y diante das impurezas do licor sintético de lixiviação, através da percepção da extração variando-se o pH e a temperatura.

Em seguida, serão apresentados os resultados da avaliação da concentração ótima do extratante selecionado e do número de estágios de extração pela análise do diagrama de McCabe-Thiele do Y. Além disso, serão apresentados os resultados do estudo de reextração seletiva do Y da fase orgânica carregada nas condições ótimas de extração.

5.5.1 Avaliação preliminar do extratante

O primeiro extratante avaliado foi o D2EHPA diluído a 10% (v/v) em querosene. A Tabela 15 mostra as porcentagens de extração dos metais com a variação do pH (-0,2 a 1,5), e temperatura (25°C e 60°C), com o extratante D2EHPA diluído a 10% (v/v) em querosene.

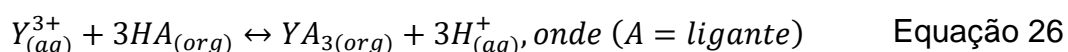
Tabela 15 – Extração de metais do licor de lixiviação com D2EHPA diluído a 10% (v/v) em querosene em pH de -0,2 a 2,0 e temperaturas de 25°C e 60°C, FA/FO = 1:1, tempo de 15 min.

Temperatura	pH	Y	Fe	Cu	Pb	Zn	Bi	Al
25°C	-0,2	81%	58%	28%	0%	4%	41%	7%
	0,5	98%	81%	28%	8%	15%	94%	21%
	1	100%	98%	20%	12%	23%	100%	27%
	1,5	100%	100%	31%	24%	51%	100%	46%
60°C	-0,2	61%	90%	37%	0%	9%	36%	4%
	0,5	91%	99%	30%	4%	13%	94%	18%
	1	99%	100%	31%	13%	24%	100%	26%
	1,5	100%	100%	32%	22%	49%	100%	45%

Observa-se na Tabela 15 uma extração próxima a 100% do Y em ampla faixa de pH (0,5 a 1,5) à temperatura de 25°C, porém observa-se a extração também de Bi (acima de 94%) e Fe (acima de 81%). Assim como mostra Yurramendi et al (2019), o D2EHPA é um possível extratante para ETRs, o qual extraiu 100% do Y em soluções de HCl e H₂SO₄ em licor de lixiviação de um resíduo da fusão alcalina de fósforo luminescente de lâmpadas fluorescentes.

Segundo Pusporini et al. (2021), a ordem de seletividade dos ETR em D2EHPA é La<Ce<Pr<Nd<Sm<Eu<Gd<Tb<Dy(≈Y)<Ho<Er<Tm<Yb<Lu, a qual mostra maior afinidade do extratante pelo Y, comparado ao Ce, Eu e Gd, por exemplo.

Como reportado por Soukeur et al. (2021), a eficiência de extração dos ETR em D2EHPA aumenta com a redução do raio iônico desses elementos. Portanto, o Y é bem extraído por esse extratante, devido ao seu menor raio iônico, se comportando como os ETRs pesados. Segundo Mishra, Devi e Sarangi (2019) o mecanismo de reação do Y³⁺ com o D2EHPA é por troca de cátions, segundo a reação da Equação 26.



Por se tratar de um extratante catiônico, o aumento do pH favorece a formação do complexo formado após a troca entre o íon H^+ e o Y^{3+} no ácido di-2-hexilfosfórico, deslocando o equilíbrio para a formação de produtos, como mostra a Equação 26. Tal fato pode ser observado pelo aumento da extração de Y com o aumento do pH.

Ainda na Tabela 15, com o aumento da temperatura para $60^{\circ}C$, o Y passa a ter extração próxima a 100% em menor faixa de pH (1,0 a 1,5), porém com extrações de 100% do Fe e Bi, ou seja, não houve seletividade para o Y frente ao Fe e Bi. Portanto, mesmo o D2EHPA sendo um bom extratante para ETRs como o Y, esse extratante não se apresentou seletivo para o Y frente ao Fe e Bi, os quais são impurezas presentes no resíduo de LED.

No trabalho de Judge e Azimi (2020) sobre a remoção de impurezas no processamento de ETR, os autores relatam uma preferência de extração dos ETR em D2EHPA frente ao Fe. Contudo, mencionam que o Fe pode ser co-extraído se em concentrações altas do íon Fe^{3+} , alta concentração do extratante ou relações baixas de FA/FO.

Outro extratante avaliado foi o ALAMINE 336 diluído a 10% (v/v) em querosene. A Tabela 16 mostra as porcentagens de extração dos metais com a variação do pH (-0,2 a 1,5), e temperatura ($25^{\circ}C$ e $60^{\circ}C$), com o extratante ALAMINE 336 diluído a 10% (v/v) em querosene.

Tabela 16 - Extração de metais do licor de lixiviação com ALAMINE 336 diluído a 10% (v/v) em querosene em pH de -0,2 a 1,5 e temperaturas de $25^{\circ}C$ e $60^{\circ}C$, FA/FO = 1:1, tempo de 15 min.

Temperatura	pH	Y	Fe	Cu	Pb	Zn	Bi	Al
$25^{\circ}C$	-0,2	56%	28%	27%	0%	14%	97%	25%
	0,5	33%	20%	33%	35%	27%	100%	33%
	1	33%	23%	29%	27%	36%	95%	26%
	1,5	54%	61%	52%	53%	48%	93%	51%
$60^{\circ}C$	-0,2	52%	15%	26%	0%	2%	90%	6%
	0,5	62%	24%	35%	17%	13%	96%	17%
	1	59%	12%	30%	0%	0%	91%	9%
	1,5	59%	37%	29%	6%	13%	86%	8%

O ALAMINE 336 apresentou extrações maiores que 86% em toda a faixa de pH estudado somente para o Bi. A extração de Y não ficou menor que 33% em pH 0,5 a 1,0 a $25^{\circ}C$ e abaixo dos 62% em pH 0,5 a $60^{\circ}C$. Os demais metais

mantiveram-se com extrações inferiores a 61%, que foi o máximo de Fe extraído em pH 1,5 a 25°C.

Como reportado por Botelho Junior, Espinosa e Tenório (2021) a extração do Fe em ALAMINE 336 aumenta acima de pH 1,0 e os ETR (Y, Sc, La, Nd e Ce) não são extraídos em meio sulfúrico, mostrando boa seletividade para impurezas como o Zr. Desta forma, a matriz influencia na extração de ETR, pois como mostra a Tabela 16 há extração de Y pelo extratante aniônico, enquanto em matriz sulfúrica os autores reportaram que não houve extração.

Xie et al (2014) reportaram que os ETRs leves em meio nítrico são extraídos no sal de nitrato de tri-octil metilamônio (ALAMINE 336), enquanto o Y comporta-se como os ETRs pesados mantendo-se na fase aquosa, sendo somente melhor extraído em meio aquoso de tiocianato, os quais favorecem a extração do Y.

Apesar do ALAMINE 336 ter apresentado uma maior seletividade para o Bi, o extratante também carregou, no mínimo, 33% do Y em pH de 0,5 a 1,0, a 25°C. Portanto, o ALAMINE 336 não é indicado para a purificação do licor de lixiviação do resíduo da fusão alcalina do LED.

O último extratante avaliado foi o CYANEX 923 diluído a 10% (v/v) em querosene. A Tabela 17 mostra as porcentagens de extração dos metais com a variação do pH (-0,2 a 1,5), e temperatura (25°C e 60°C), com o extratante CYANEX 923 diluído a 10% (v/v) em querosene.

Tabela 17 - Extração de metais do licor de lixiviação com CYANEX 923 diluído a 10% (v/v) em querosene em pH de -0,2 a 1,5 e temperaturas de 25°C e 60°C, FA/FO = 1:1, tempo de 15 min.

Temperatura	pH	Y	Fe	Cu	Pb	Zn	Bi	Al
25°C	-0,2	47%	37%	28%	33%	33%	97%	26%
	0,5	97%	43%	27%	24%	22%	100%	25%
	1	98%	54%	26%	22%	21%	100%	26%
	1,5	99%	61%	25%	30%	26%	98%	24%
60°C	-0,2	67%	10%	32%	5%	4%	89%	28%
	0,5	96%	39%	28%	0%	10%	100%	29%
	1	98%	40%	27%	0%	14%	100%	22%
	1,5	99%	44%	27%	8%	9%	68%	24%

O extratante CYANEX 923, dentre os três extratantes analisados foi o que apresentou maior seletividade na extração do Y frente os demais metais contaminantes.

Segundo Tunsu et al. (2014), o CYANEX 923 é um extratante amplamente comercializado, com vantagens de possibilitar a extração de ETRs em pH ácido e meio nítrico, sendo melhor extratante que os compostos organofosfóricos TBP e HDEHP.

Como pode ser observado na Tabela 17, acima de 96% do Y foi extraído na faixa de pH de 0,5 a 1,5, tanto a 25°C quanto a 60°C. Entretanto, o Bi e o Fe são co-extraídos acima de 39% para o Fe e de 68% para o Bi. A extração dos demais metais ficaram abaixo de 33%. A Figura 34 mostra o resultado dos experimentos de extração de metais na temperatura de 25°C em Cyanex 923 diluído a 10% em querosene.

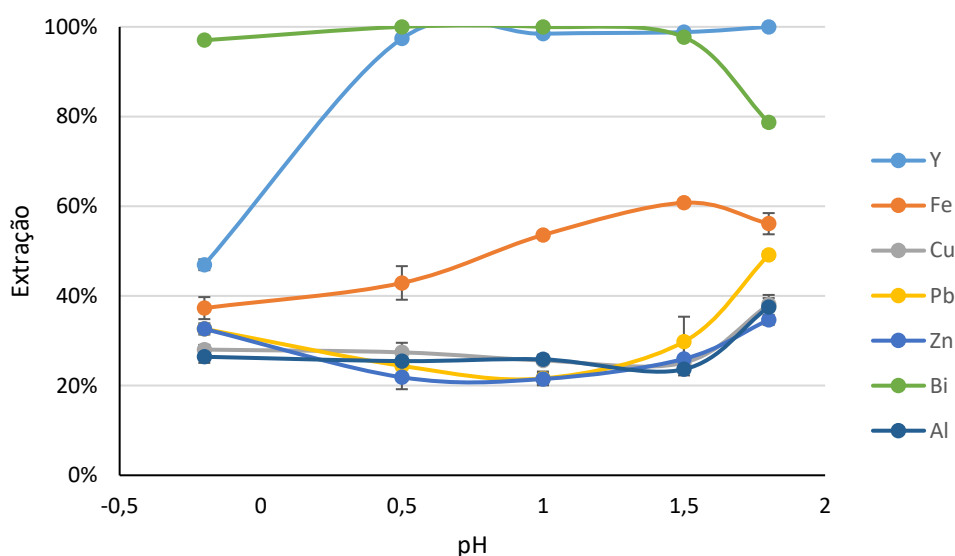


Figura 34 – Extração média de metais do licor de lixiviação com CYANEX 923 diluído a 10% (v/v) em querosene em pH de -0,2 a 1,8 e temperatura de 25°C, FA/FO = 1:1, tempo de 15 min.

Observa-se com a Figura 34, que em pH 0,5 a extração de Y possui maior diferença comparado à extração de Fe. Enquanto 97% do Y foi extraído, 43% do Fe foi co-extraído.

É importante destacar que o Fe está presente no licor inicial em concentração próxima a 5000 mg/L, sendo a principal impureza no licor. Os fatores de separação do Y comparado ao Fe na faixa de pH estudada foram 1,5 para pH (-0,2), 49,5 para pH (0,5), 55,5 para pH (1,0) e 55,3 para pH (1,5), confirmando uma tendência de estabilização desse fator em valores próximos a

50 a partir de pH (0,5). Portanto, a condição ótima de extração do Y definida foi em pH 0,5 a 25°C.

Os desvios padrão nas replicatas dos experimentos não ultrapassaram o valor de 6%, mostrando que houve uma boa reprodutibilidade dos experimentos de extração por solventes.

5.5.2 Avaliação da concentração de CYANEX 923

A avaliação da concentração de CYANEX 923 diluído em querosene foi realizada com o objetivo de somente otimizar a seletividade de extração do Y frente aos demais metais. A Figura 35 mostra o resultado de extração de metais ao variar a concentração de CYANEX 923 em querosene na faixa de 5% a 25%, em pH 0,5 e 25°C.

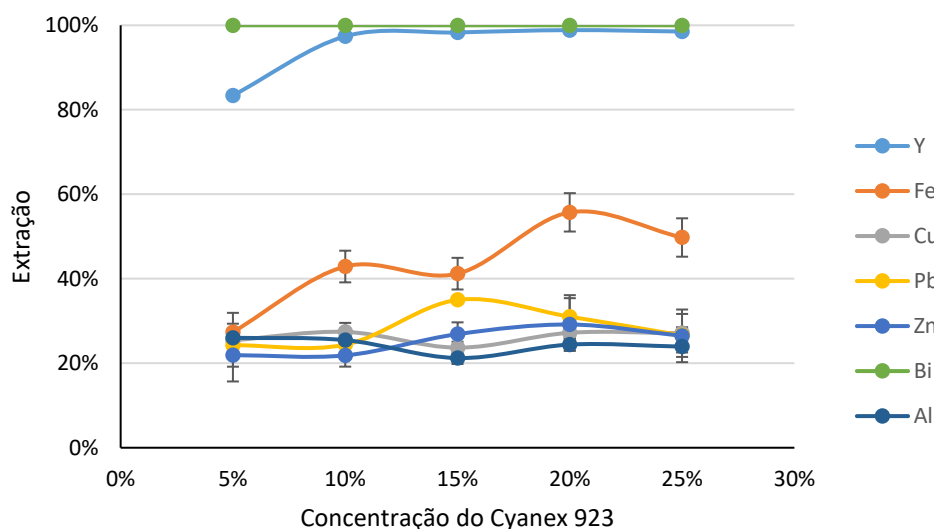


Figura 35 – Extração média de metais do licor de lixiviação com CYANEX 923 diluído em concentrações de 5% a 25% (v/v) em querosene em pH de 0,5 e temperatura de 25°C, FA/FO = 1:1, tempo de 15 min.

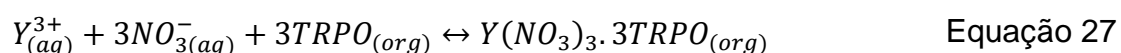
A variação da concentração do CYANEX 923 mostrou uma tendência de aumento na extração do Fe com o aumento da concentração de extratante, a qual varia de 27% de extração em concentração de 5% do extratante para 56% de extração em 20% do extratante.

O Y continuou com extrações próximas a 100% em concentrações maiores ou igual a 10%. Na concentração de 5% de CYANEX 923, a extração de Y foi de 83%. O Bi manteve-se com 100% de extração em todas as concentrações de CYANEX em querosene estudadas.

Os demais metais mantiveram-se com extrações próximas a 25% em toda a faixa, exceto pelo Pb que teve um aumento de extração para 35% na concentração de CYANEX 923 de 15%. Portanto, ficou estabelecido a concentração de CYANEX 923 diluído 10% em querosene como a condição ótima para extração do Y, sendo mantida nos experimentos seguintes. Conforme reportado por Tunsu et al. (2014) maiores concentrações de CYANEX 923 colaboram com o aumento da extração de terras raras, porém com maior coextração de impurezas.

Terras raras como o Ce, Yb em meio nítrico possuem comportamento semelhante de extração em CYANEX 923, conforme apresentado por Aly et al. (2016), com extrações acima de 80%. Contudo, em meio clorídrico o CYANEX 923 passa a ser mais seletivo ao Fe e Zn, enquanto terras raras como o Y e Eu permanecem na fase aquosa, como aponta Yang et al. (2016).

Segundo Reddy et al. (1998) em meio nítrico as moléculas da mistura de óxidos trialquilfosfinas (TRPO) extraem o Y junto com o íon NO_3^- , conforme mostrado na Equação 27.



5.5.3 Avaliação da relação FA/FO na extração com Cyanex 923

Os experimentos nos quais se variou a relação FA/FO apresentaram tendência de maior extração de metais em relações com maior proporção de fase orgânica, sendo que para o Y foi possível estabelecer uma isoterma de extração, na qual pode-se traçar o Diagrama de McCabe-Thiele, conforme descrito por Ritcey e Ashbrook (1984), Barbosa et al. (1982) e CYTEC (2010).

A isoterma foi traçada para os pares de dados de concentração de Y na fase orgânica e na fase aquosa dos respectivos equilíbrios de extração nas diferentes relações FA/FO. As linhas de operação foram traçadas consecutivamente, ligando a origem no ponto (0,0) à linha vertical de concentração inicial do licor sintético de lixiviação (130,47 mg/L), com o coeficiente angular da reta igual à relação FA/FO da operação desejada.

A Figura 36 mostra o Diagrama de McCabe-Thiele para extração do Y, com 2 opções de linhas de operação e linhas tracejadas com os possíveis estágios em operação contracorrente.

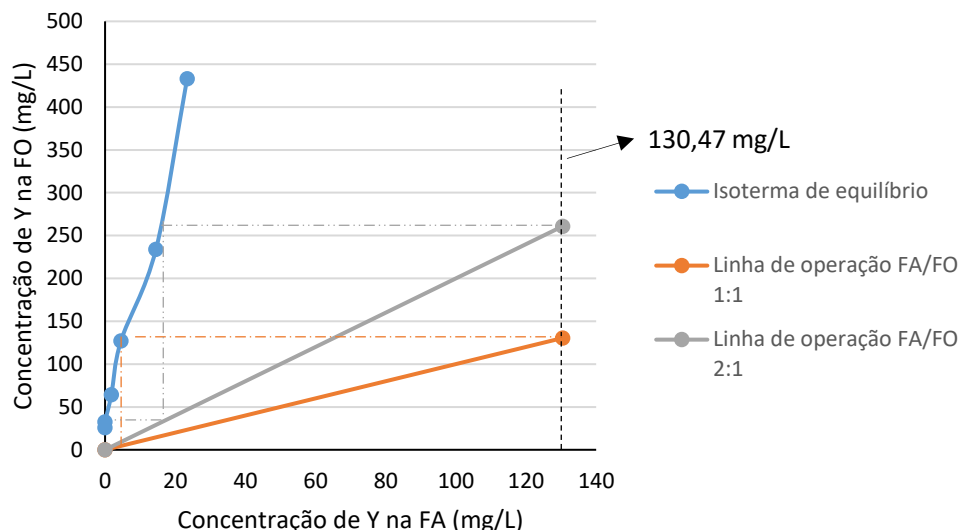


Figura 36 – Diagrama de McCabe-Thiele do Y com isoterma obtida através da variação da relação FA/FO (1:5; 1:4; 1:2; 1:1; 2:1; 4:1) em extração com Cyanex 923 10% em querosene, pH 0,5, temperatura de 25°C e tempo de 15 min.

A Figura 36 mostra 2 opções de operação para extração por solventes do Y em Cyanex 923 diluído 10% em querosene. A primeira opção consiste na extração em 2 estágios contracorrente com o licor de lixiviação em pH corrigido a 0,5, e assim com concentração de Y de 130,47 mg/L, sendo a relação FA/FO de 2:1. A Figura 37 mostra o modelo esquemático da operação em 2 estágios e contracorrente para extração por solventes.

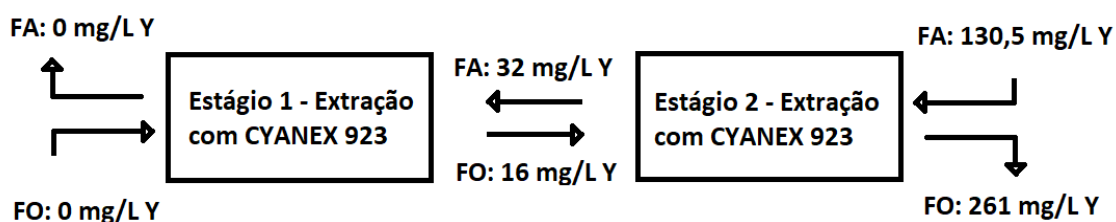


Figura 37 – Modelo esquemático do processo de extração por solventes do licor de lixiviação do LED em pH 0,5 com CYANEX 923 diluído a 10% em querosene em contracorrente, 2 estágios, relação FA/FO 2:1, 25°C.

No estágio 2, o equilíbrio é atingido com uma fase orgânica carregada com 260,94 mg/L de Y e a fase aquosa passa então a ter uma concentração de 32 mg/L de Y, que estará em contato com a fase orgânica limpa no estágio 1. Com isso, a extração de Y se aproxima de 100% e a de Fe ficaria em torno de 59%, que são os resultados de extração de Y e Fe na relação FA/FO 1:5.

A segunda opção é a extração em etapa única, na qual a relação FA/FO é de 1:1, com os resultados de extração já conhecidos das etapas anteriores (97%

Y e 43% Fe). Portanto, a extração em estágio único é a melhor alternativa para extração do Y, com menos impurezas. A Tabela 18 mostra a concentração de metais da fase orgânica após extração nas condições ótimas estabelecidas.

Tabela 18 – Concentração de metais na fase orgânica de Cyanex 923 após extração da solução sintética de lixiviação do resíduo da fusão alcalina LED em pH ajustado a 0,5, a 25°C, relação FA/FO 1:1, por 15 min.

Elemento	Y	Fe	Cu	Pb	Zn	Bi	Al
mg/L	127,05	2021,62	749,07	443,13	193,23	52,68	428,83

Observa-se que, após a extração por solventes, as impurezas estão presentes em concentração superior ao Y, sendo o Fe a principal contaminação com aproximadamente 2000 mg/L na fase orgânica, seguido do Cu, Pb, Al e Zn, porém em teores menores que no licor de lixiviação inicial, o qual possuía aproximadamente 5000 mg/L de Fe, 2900 mg/L de Cu, 1950 mg/L de Pb, 1790 mg/L de Al e 1170 mg/L de Zn na fase aquosa.

5.5.4 Avaliação da reextração do Y em H₂SO₄, HNO₃ e HCl

A contaminação ainda presente na fase orgânica com Fe, Cu, Pb e Al motivaram a avaliação da reextração seletiva em diferentes ácidos. A Tabela 19 mostra os resultados de reextração de metais da fase orgânica de Cyanex 923 diluído a 10% em querosene obtida por extração em uma etapa da solução de lixiviação do LED em pH 0,5, FA/FO 1:1, temperatura de 25°C, por 15 min.

Tabela 19 – Reextrações de metais da fase orgânica em diferentes ácidos (H₂SO₄, HNO₃ e HCl) em concentrações de 0,1 mol/L a 5 mol/L.

Ácidos	Concentração (mg/L)	Reextrações – Elementos (%)						
		Y	Fe	Cu	Pb	Zn	Bi	Al
H ₂ SO ₄	0,1	66	15	10	3	0	3	2
	1	78	38	0	2	0	37	0
	3	80	34	0	0	0	84	0
	5	78	40	0	0	0	84	0
HNO ₃	0,1	26	25	0	20	1	0	0
	1	44	51	0	19	0	2	0
	3	78	52	0	18	0	70	0
	5	79	54	0	7	0	100	0
HCl	0,1	45	29	0	9	0	0	0
	1	83	19	0	8	0	0	0
	3	84	1	0	9	0	2	0
	5	82	0	0	9	0	19	0

Observa-se que os diferentes ácidos em concentrações maiores que 3 mol/L re-extraem aproximadamente 80% do Y. Entretanto, somente em HCl as re-extrações dos demais metais são inferiores a 30% em todas as concentrações, sendo o agente de reextração mais seletivo.

A concentração de 3 mol/L de HCl possibilitou a reextração de 84% do Y, enquanto re-extraíu 1% do Fe, 9% do Pb e 2% do Bi. Como o Fe é uma impureza em teor de 2000 mg/L, 1% de reextração mantém este elemento como impureza predominante no licor (20 mg/L), junto com o Pb (18 mg/L) e Bi (1,7 mg/L).

Com isso, foi definida uma condição intermediária (4 mol/L) de HCl para estudo da variação entre fases aquosa e orgânica na reextração, na qual diminua a reextração do Fe, aumentando pouco a reextração do Bi. Tais resultados corroboram as observações de Tunsu et al. (2014), que mostraram o HCl 4 mol/L como mais seletivo para reextrair os elementos terras raras, deixando o Fe na fase orgânica. Os mesmos autores sugerem o uso do HNO₃ para regenerar o solvente posteriormente.

5.5.5 Avaliação da relação FA/FO na reextração com HCl

Os resultados da etapa anterior possibilitaram uma reextração do Y de 84% em relação FA/FO de 1:1, em único estágio com HCl 3 mol/L. A Tabela 20 mostra os resultados de reextração de metais ao se variar a relação FA/FO na reextração em HCl 4 mol/L.

Tabela 20 – Reextrações de metais da FO carregada com HCl 4 mol/L variando-se a relação FA/FO.

Elemento	Relação FA/FO			
	4:1	2:1	1:1	1:2
Y	97,6%	83,4%	83,2%	78,0%
Fe	0,2%	0,1%	0,1%	0,1%
Cu	0,0%	0,0%	0,4%	0,4%
Pb	10,4%	6,9%	7,2%	7,5%
Zn	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Bi	6,4%	5,4%	5,3%	4,6%
Al	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%

Os resultados da Tabela 20 mostram em relação FA/FO de 4:1 um aumento na reextração de Y para 97,6%, enquanto as impurezas alcançam 0,2% de Fe, 10,4% de Pb e 6,4% de Bi, sem reextrações de Cu, Zn e Al.

Com isso, espera-se aumentar a reextração do Y com o mínimo de extração de impurezas em processo com mais de um estágio em contracorrente. Com intuito de avaliar o processo de reextração em contracorrente foi obtido o diagrama de McCabe-Thiele do Y na etapa de reextração com HCl 4 mol/L. A Figura 38 mostra o diagrama McCabe-Thiele de reextração do Y em HCl 4 mol/L com 3 linhas de operação em relações FA/FO 1:2, 1:1 e 2:1.

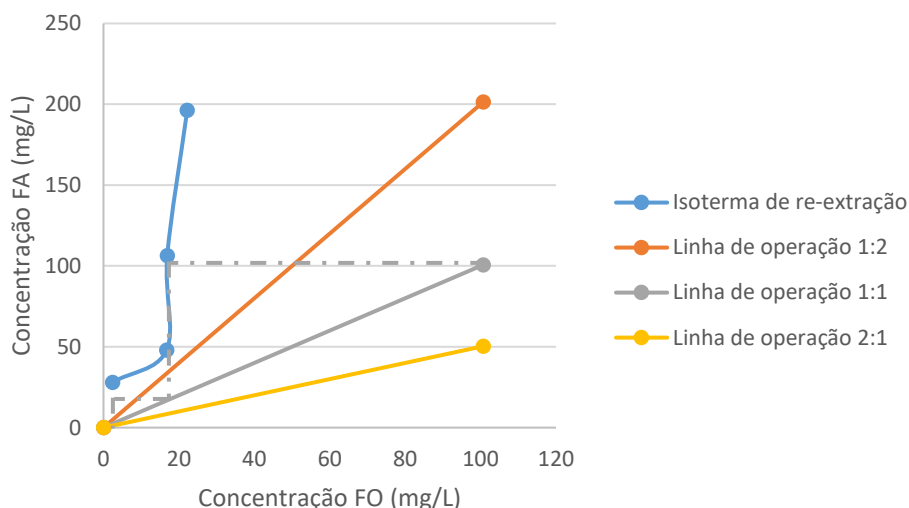


Figura 38 – Diagrama de McCabe-Thiele da reextração do Y em HCl 4 mol/L.

O diagrama de McCabe-Thiele da reextração do Y mostra que com uma linha de operação na relação FA/FO de 1:1 é possível aumentar a reextração do Y com uma operação em contracorrente e dois estágios. Na relação FA/FO de 1:2 é possível uma concentração de Y na fase aquosa para mais de 200 mg/L, porém mais estágios seriam necessários para reextrair o Y próximo ao 100%. Com isso, definiu-se para os estudos subsequentes de precipitação, o uso de uma fase aquosa da reextração em 2 estágios contracorrente em HCl 4 mol/L.

Antes da próxima etapa, foi realizada uma estimativa da concentração de metais reextraídos para a fase aquosa, considerando-se uma reextração semelhante ao obtido na relação FA/FO de 4:1 da Tabela 20, que é o ponto de relação FA/FO mais próximo do eixo das ordenadas.

Além disso, foi aplicada uma correção no volume da fase aquosa final relativo à redução de volume experimental obtido na relação FA/FO de 1:1, correspondendo após correção a uma relação de 1:1,27. A Tabela 21 mostra a concentração estimada de metais obtidos após reextração em contracorrente 2 estágios com HCl 4 mol/L.

Tabela 21 – Concentração aproximada de metais na fase aquosa após reextração em HCl 4 mol/L.

Elemento	Y	Fe	Cu	Pb	Zn	Bi	Al
mg/L	125	7	0	42	0	9	0

Observa-se que a etapa de reextração foi seletiva para o Y, sendo este o elemento majoritário na solução de reextração, com impurezas de 42 mg/L de Pb, 7 mg/L de Fe e 9 mg/L de Bi.

A extração por solventes em CYANEX 923 diluído 10% em querosene na solução de lixiviação do LED em pH 0,5, relação FA/FO 1:1 e 25°C em estágio único e reextração em HCl 4 mol/L em dois estágios contracorrente, FA/FO 1:1, 25°C foi a rota ótima para purificação da solução de lixiviação do LED. Tal rota de separação apresentou uma recuperação total de Y de 95%, considerando a extração de 97% do Y com o CYANEX 923 diluído a 10% e a reextração de 98% do Y em HCl 4M em processo contracorrente 2 estágios.

5.6 RECUPERAÇÃO DO ÍTRIO: CONCENTRAÇÃO POR EVAPORAÇÃO E PRECIPITAÇÃO SELETIVA PARA OBTENÇÃO DO Y_2O_3

Os resultados de concentração dos metais no licor de lixiviação apresentado na Tabela 14 mostrou o Fe como principal impureza a ser removida com aproximadamente 5000 mg/L diante de 160 mg/L de Y.

Com o intuito de remover o Fe foi realizada a precipitação seletiva direta desse metal pelo ajuste do pH da solução de -0,2 para 3,0. A Tabela 22 mostra as porcentagens de precipitação dos metais no licor sintético de lixiviação pelo ajuste de pH com Na_2CO_3 e NaOH 8 mol/L.

Tabela 22 - Precipitação de metais na solução de lixiviação por ajuste de pH.

Agente de precipitação	%Precipitação de metais						
	Y	Fe	Cu	Pb	Zn	Bi	Al
NaOH	27%	100%	25%	37%	21%	100%	29%
Na_2CO_3	23%	100%	22%	31%	19%	100%	23%

O ajuste para pH 3,0 do licor de lixiviação resultou na precipitação de todo o Fe e Bi, com adição de NaOH e Na_2CO_3 . Entretanto, a precipitação do Fe acarreta na coprecipitação do Y, além da remoção parcial de Cu, Pb, Zn e Al, não

sendo seletiva. Portanto, a rota de lixiviação seguida de extração por solventes continua como condição ótima para remoção de impurezas do licor de lixiviação.

A rota de lixiviação seguida por extração por solventes apesar de resultar em um licor livre de Cu, Zn e Al, ainda possui 42 mg/L de Pb, 7 mg/L de Fe e 9 mg/L de Bi em um licor com Y na faixa de 125 mg/L em meio clorídrico.

A presença de impurezas, como o Pb, Fe e Bi, motivaram um estudo para aumentar a concentração do licor de reextração por evaporação, através da simulação nos *softwares* FactSage 8.1 e Hydra-Medusa. Essa evaporação enriquece o licor em Y possibilitando a obtenção de maior massa de precipitado em processo de precipitação subsequente.

A Tabela 23 mostra os resultados de espécies sólidas formadas nas simulações no software Hydra-Medusa nos tipos de precipitação estudados.

Tabela 23 – Espécies sólidas formadas nos diagramas de especiação simulados no *software* Hydra-Medusa em precipitação por saturação da solução por evaporação, precipitação pela adição de NaOH, Na₂SO₄ e H₂C₂O₄ em soluções de reextração bruta e concentradas por evaporação.

Tipo de precipitação	Concentração do licor	Espécies formadas
Evaporação	1x	-
	2x	-
	5x	-
	10x	-
	20x	PbCl ₂
Ajuste do pH até 2 com NaOH	1x	Fe(OH)Cl
	2x	Fe(OH)Cl
	5x	Fe(OH)Cl
	10x	Fe(OH)Cl, BiOCl
	20x	Fe(OH)Cl, BiOCl, PbCl ₂
Adição de Na ₂ SO ₄	1x	-
	2x	-
	5x	-
	10x	-
	20x	PbSO ₄
Adição de H ₂ C ₂ O ₄	1x	Y ₂ (C ₂ O ₄) ₃
	2x	Y ₂ (C ₂ O ₄) ₃
	5x	Y ₂ (C ₂ O ₄) ₃
	10x	Y ₂ (C ₂ O ₄) ₃
	20x	Y ₂ (C ₂ O ₄) ₃ , PbCl ₂

A análise dos diagramas de especiação nas diferentes condições de precipitação mostraram que termodinamicamente é possível precipitar o Pb na forma $PbCl_2$ após evaporação e concentração da solução em 20x sem ajuste de pH; o Pb, Fe e Bi também podem ser precipitados na solução concentrada 20x com ajuste de pH pela adição de NaOH até pH 2; o Pb também pode ser precipitado na forma de $PbSO_4$ na solução concentrada 20x sem ajuste de pH; e o $Y_2(C_2O_4)_3$ pode ser formado pela adição de ácido oxálico nas soluções concentradas 1x, 2x, 5x e 10x, sem que ocorra precipitação de outros metais como é o caso do $PbCl_2$ na solução concentrada 20x.

Diante dos resultados simulados nas condições de precipitação e nos diagramas de especiação foi definido realizar experimentos de precipitação por saturação da solução por evaporação até concentrá-la 20x e então a precipitação do $Y_2(C_2O_4)_3$ na solução concentrada 10x. A solução sintética preparada nas concentrações da solução de reextração concentrada 20x e mantida em béquer por 1 dia não resultou na precipitação do $PbCl_2$ como previsto no diagrama de especiação.

Os experimentos de precipitação com $H_2C_2O_4$ possibilitaram a precipitação de mais de 88% do Y, porém com a coprecipitação de Pb, Bi e em pH -0,5 a coprecipitação do Fe. A Tabela 24 mostra as porcentagens de precipitação de metais nos experimentos de precipitação do $Y_2(C_2O_4)_3$ e a composição em óxidos dos precipitados calcinados.

Tabela 24 - Recuperação de metais na precipitação com $H_2C_2O_4$ em pó e em solução, com e sem a lavagem do precipitado, pH de precipitação e composição do óxido obtido por calcinação dos precipitados.

Adição de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$		Em pó		Em solução		Em solução	
pH		0,2		0,0		-0,5	
Lavagem		Sem	Com	Sem	Com	Sem	Com
%Recuperação de metais	Y	96%	83%	94%	79%	88%	85%
	Fe	0%	0%	0%	0%	16%	13%
	Pb	17%	9%	7%	2%	5%	4%
	Bi	30%	25%	32%	26%	19%	17%
%Óxidos no precipitado lavado calcinado	Y_2O_3	94,6%		94,6%		99,75%	
	Fe_2O_3	0,0%		0,0%		0,00%	
	PbO	3,3%		3,0%		0,20%	
	Bi_2O_3	2,1%		2,4%		0,05%	

A precipitação com $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ sólido em pó favoreceu a coprecipitação do Pb, alcançando 17% de precipitação, enquanto com a solução de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ somente 7% do Pb precipita. Com isso, definiu-se trabalhar com a solução de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Apesar da redução de Pb no precipitado com a adição de solução de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ a análise do óxido apontou uma variação na composição de PbO, alcançando 3% de PbO na precipitação com o ácido diluído, sendo o teor de Y_2O_3 de 94,6%. A queda na recuperação dos metais considerando o processo de lavagem do precipitado, em todos os casos, mostra que a re-solubilização de impurezas acontece concomitantemente à re-solubilização do Y.

Segundo Saratale et al. (2020), a precipitação de oxalato de ETRs com solução de ácido oxálico pode formar dois tipos de oxalato: neutro, em solução com ácido oxálico inferior a 0,15 mol/L; e ácido, em solução com ácido oxálico superior a 0,15 mol/L). Com isso, acredita-se que o oxalato de Y precipitado com solução de ácido oxálico, que ao se diluir na solução de reextração concentrada 10x estava em concentração inferior a 0,15 mol/L, seja o precipitado neutro $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Objetivando-se a obtenção de um óxido mais puro em Y, foi ajustado o pH de precipitação de 0 para -0,5, estando mais próximo do equilíbrio de precipitação do $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ e distante dos equilíbrios de precipitação dos oxalatos de Pb e Bi, como mostram os diagramas de especiação da solução de reextração concentrada 10x em meio de oxalato. A Figura 39 mostra os diagramas de especiação da solução de reextração concentrada 10x em meio de oxalato.

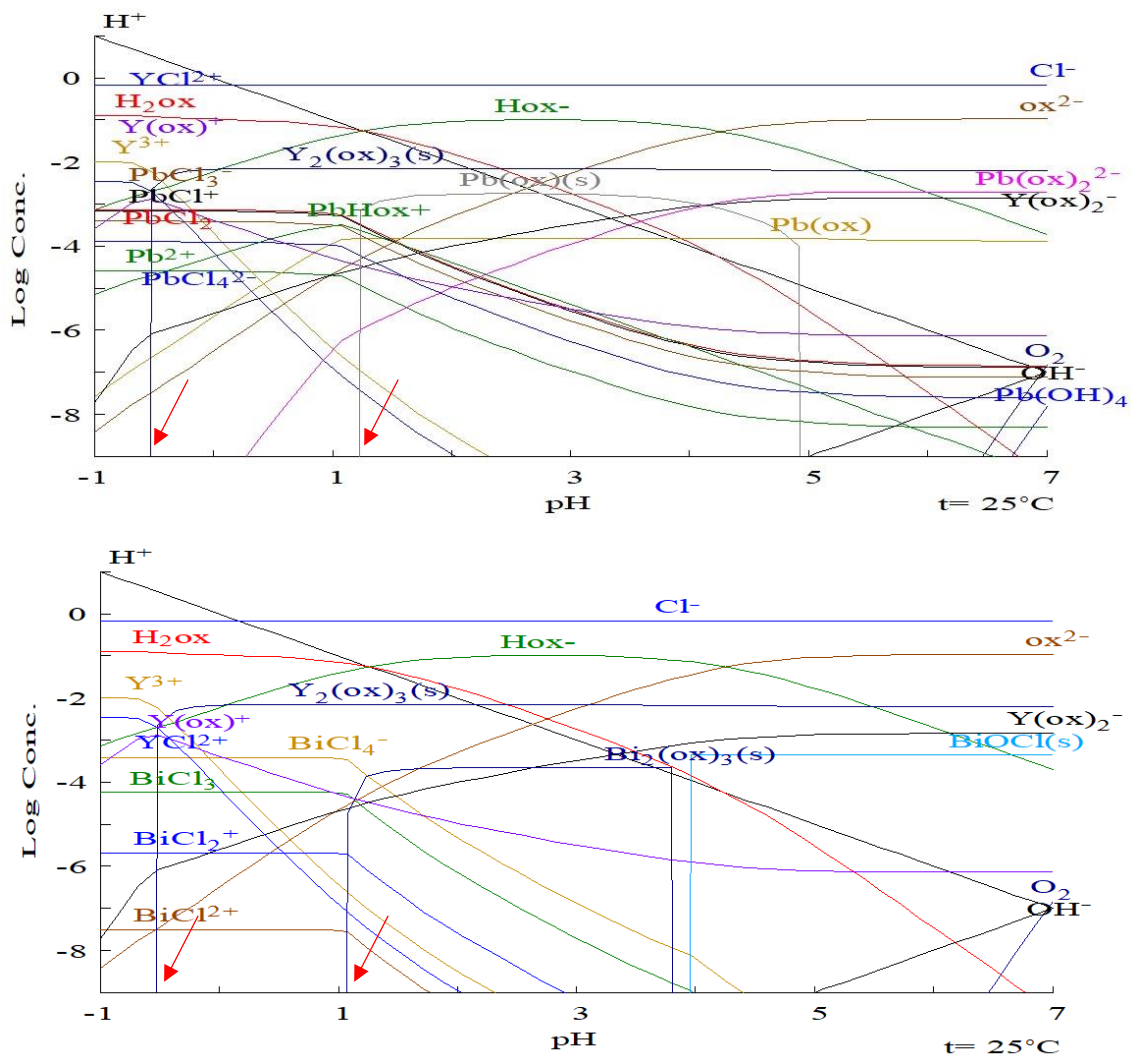


Figura 39 – Diagramas de especiação de metais na solução de reextração concentrada 10x em meio de oxalato.

A precipitação do Y na forma de oxalato está em pH -0,5, do Pb em pH 1,2 e do Bi em pH 1. Pelos resultados da Tabela 24, a precipitação realizada em pH -0,5 possibilitou a precipitação de um óxido mais puro em Y, com 99,75% de Y. Entretanto a recuperação de Y em processo sem a lavagem do precipitado foi de 88%. A Figura 40 mostra os difratogramas de raios X dos óxidos obtidos pela calcinação dos 3 oxalatos de Y precipitados.

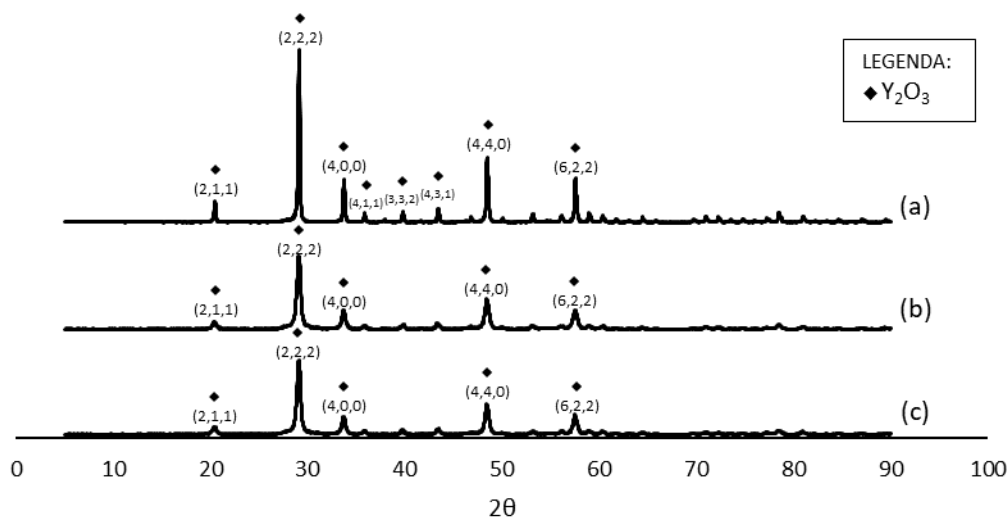


Figura 40 – Difratomogramas de raios X dos precipitados de oxalato calcinados obtidos pela adição de ácido oxálico em solução pH = -0,5 (a), em solução pH = 0 (b) e em pó (c).

Os difratogramas mostram a presença do Y na forma de óxido, como esperado devido à etapa de calcinação a 800°C por 2h, sendo o difratograma do precipitado de maior pureza com os picos de maiores intensidades.

Segundo boletim do Departamento de Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS), o Y_2O_3 é usado em catalisadores, refratários, abrasivos, ferramentas de corte e eletrônicos como os LEDs e sensores, sendo vendido a 5 US\$/kg em produto de alta pureza (99,999%) (USGS, 2022).

Apesar da comercialização do óxido ser comumente aplicada à pureza de 99,99%, também podem ser vendidos os óxidos 99,9% e 99% (AMERICAN ELEMENTS, 2022; FUSHEL; MMTA, 2022). Com isso, definiu-se como rota ótima, a produção do óxido com maior pureza pela adição da solução de ácido oxálico em pH -0,5 no licor concentrado 10x da reextração.

5.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo será apresentado o fluxograma global do processo proposto de recuperação de Y no LED, envolvendo as etapas de desmantelamento, fusão alcalina, lavagem do resíduo, lixiviação, extração por solventes, evaporação, precipitação e calcinação. A Figura 41 mostra o fluxograma geral do processo de recuperação de Y a partir do resíduo de lâmpadas de LED.

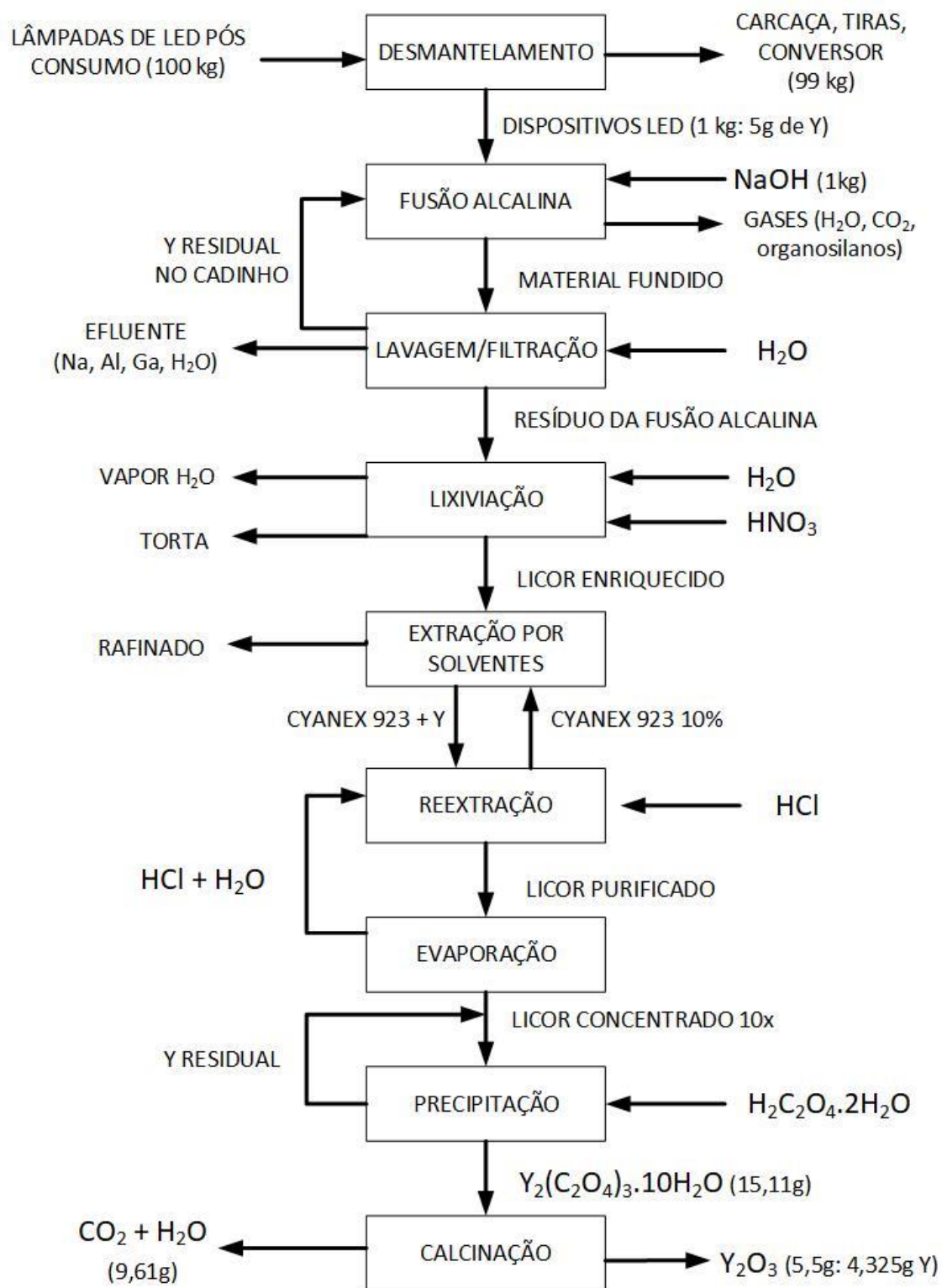


Figura 41 – Fluxograma global do processo de recuperação de Y a partir do resíduo de lâmpadas de LED.

Observa-se pelo fluxograma que o Y foi recuperado na forma do seu óxido após processamento hidrometalúrgico do resíduo de lâmpadas de LED. Foram considerados três ciclos no processo: o primeiro para retorno do ítrio residual

que seria perdido no cadinho; o segundo para recuperação do ácido clorídrico da etapa de evaporação, reinserindo-o na reextração; e o terceiro para retorno do Y residual no licor de precipitação, visto que foi definido precipitar um óxido puro (99,75%).

Portanto, considerando-se os ciclos, a extração de 91% do Y na lixiviação, a extração de 97% do Y pelo solvente CYANEX 923 e reextração de 98% do Y com HCl, a recuperação global do Y seria de 86,5% do resíduo de lâmpadas de LED.

Estipulando o processamento de 100 kg de resíduo de lâmpadas de LED com tubo de vidro pela rota hidrometalúrgica proposta, sendo 1% correspondente aos dispositivos LED (1 kg), e nestes dispositivos a composição de 0,5% de Y (5 g), seriam obtidos ao final do processo aproximadamente 5,5 g de Y_2O_3 (99,75% de pureza).

O processo tem viabilidade técnica e o óxido produzido pode ser reinserido no mercado, inclusive para produção de lâmpadas novas. O Y é um metal crítico para diversos países, à exemplo da UE, e sua obtenção também por materiais secundários ameniza as questões de mercado e suprimento.

A rota hidrometalúrgica proposta na presente pesquisa aborda a recuperação somente do Y, mas aponta a possibilidade para a recuperação de outros metais críticos e também valiosos, como mostrado na caracterização dos LEDs (Ga, Au e Ag).

Além disso, as demais partes (carcaças, conversores e tiras) contendo Cu, Al e materiais poliméricos são passíveis de recuperação, como já implementado no Sul do Brasil (SANTOS et al., 2022). Com isso, em um futuro próximo a recuperação conjunta de metais e reaproveitamento de partes do resíduo de lâmpadas de LED, além da implementação de uma logística reversa, podem vir a resultar em um processo de reciclagem viável economicamente, contribuindo para o desenvolvimento sustentável.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

1. O desmantelamento das lâmpadas e separação dos dispositivos LED concentram o Y nessa fração, pois pela gravimetria foi observado que os dispositivos representam 1% da massa total da lâmpada, enquanto o tubo representa de 60% a 80%.
2. As análises de caracterização dos dispositivos LED mostraram um teor de 0,5% de Y, o qual está presente nas partículas de fósforo luminescente encapsuladas em silicone, sendo o polímero e a estrutura de aluminato do fósforo os principais obstáculos ao processo de lixiviação.
3. O pré-processamento por fusão alcalina promoveu a liberação das partículas do fósforo e a transformação da estrutura de aluminato, culminando na lixiviação de mais de 80% do Y do LED, sendo a melhor opção quando comparado à calcinação, moagem e lixiviação alcalina.
4. Na lixiviação, a temperatura de 90°C é estritamente necessária, levando o Si à torta na forma de SiO₂ insolúvel. Em temperaturas inferiores é formada a sílica gel no licor, a qual aprisiona metais em solução e dificulta a etapa de filtração da torta.
5. Na lixiviação do resíduo da fusão alcalina do LED é possível extrair 91% do Y na condição ótima de lixiviação em 20 min, com HNO₃ 2,5 mol/L, temperatura de 90°C, relação sólido/líquido de 1/20.
6. A purificação do licor de lixiviação é possível através da extração por solventes com CYANEX 923 diluído a 10% em querosene, relação FA/FO 1:1, possibilitando a extração de mais de 97% do Y em pH de 0,5, na temperatura de 25°C, possuindo maior seletividade ao Y se comparado ao D2EHPA e ALAMINE 336.
7. A reextração com HCl 4 mol/L em dois estágios contracorrente apresenta maior seletividade de reextração do Y em relação aos demais metais (Fe, Cu, Al, Zn, Pb e Bi) presentes na fase orgânica, se comparada ao uso dos ácidos H₂SO₄ e HNO₃, em concentrações de 1 mol/L a 5 mol/L.
8. Na etapa de recuperação conclui-se que frente aos resultados de precipitação experimentais norteados pelas simulações nos *softwares* de

termodinâmica computacional é possível precipitar seletivamente o Y como $Y_2(C_2O_4)_3$ no licor concentrado 10x por evaporação com adição de $H_2C_2O_4$.

9. A precipitação do Y com ácido oxálico em solução e controle de pH em -0,5 reduz a coprecipitação de impurezas se comparado ao ácido oxálico em pó, possibilitando a obtenção de um óxido com 99,75% de Y_2O_3 após lavagem e calcinação.
10. Por fim, a rota hidrometalúrgica estudada composta por lixiviação ácida do resíduo da fusão alcalina dos dispositivos LED, seguida da purificação do licor por extração por solventes e recuperação do Y por precipitação na solução concentrada 10x por evaporação permite recuperar 86,5% de Y, se mostrando viável do ponto de vista técnico.

REFERÊNCIAS

- ABILUX. **Guia LED descomplicado!** Associação Brasileira da Indústria de Iluminação, 2019.
- ALIPRANDINI, P. O uso da extração por solventes para tratamento de licor de lixiviação de minério limonítico de níquel. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2017. 116p.
- ALMEIDA, Aníbal De; SANTOS, Bruno; PAOLO, Bertoldi; QUICHERON, Michel. Solid-state lighting review – Potential and challenges in Europe. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 34, p. 30–48, 2014.
- ALY, M.I.; MASRY, B.A.; GASSER, M.S.; KHALIFA, N.A.; DAOUD, J.A. Extraction of Ce (IV), Yb (III) and Y(III) and recovery of some rare earth elements from Egyptian monazite using CYANEX 923 in kerosene. **International Journal of Mineral Processing**, v. 153, p. 71-79, 2016.
- AMATO, A.; BEOLCHINI, F.; BIRLOAGA, I.; DE MICHELIS, I.; INNOCENZI, V.; VEGLIO, F. Chapter 13: **A Successful Case Study of Critical and Rare Earth Elements Recovery from Secondary Resources: The HydroWEEE Technology**. 2019. In *Critical and Rare Earth Elements: Recovery from Secondary Resources*. CRC Press.
- AMERICAN ELEMENTS. [01 set 2022]. Disponível em: <https://www.americanelements.com/yttrium-oxide-1314-36-9>. Acesso em: 01 set. 2022.
- ANNONI, Raquel; LANGE, Liséte Celina; SANTOS AMARAL, Miriam Cristina; SILVA, André Matsumura; ASSUNÇÃO, Mariana Coimbra; FRANCO, Milton Batista; DE SOUZA, Wagner. Light emitting diode waste: Potential of metals concentration and acid reuse via the integration of leaching and membrane processes. **Journal of Cleaner Production**, v. 246:119057, 2019.
- ASSUNÇÃO, Fernando Cosme Rizzo et al. **Usos e aplicações de Terras Raras no Brasil: 2012-2030**. 2013. Disponível em: http://www.cgee.org.br/publicacoes/terras_raras.php.
- BALDÉ, C.P.; D'ANGELO, E.; LUDA, V.; DEUBZER, O.; KUERH, R. (2022), *Transboundary e-waste flows Monitor - 2022*. United Nations Institute for Training and Research (UNITAR), Bonn, Germany.
- BARBOSA, J.P.; EL-NAGAR, M.M.; VILLAS BOAS, R.C.; FERREIRA, R.C.H. **Hidrometalurgia**, São Paulo. ABM.1982.
- BAS, Ahmet Deniz; DEVECI, Haci; YAZICI, Ersin Y. Treatment of manufacturing scrap TV boards by nitric acid leaching. **Separation and Purification Technology**, v. 130, p. 151-159, 2014.
- BATTSENGEL, Ariuntuya; BATNASAN, Altansukh; NARANKHUU, Ariunbolor; HAGA, Kazutoshi; WATANABE, Yasushi; SHIBAYAMA, Atsushi. Recovery of light and heavy rare earth elements from apatite ore using sulphuric acid leaching, solvent extraction and precipitation. **Hydrometallurgy**, v. 179, n. June 2017, p. 100–109, 2018.
- BERGAMOS, Maik; HÖLTIG, Rolf. Recycling options for LEDs and LED products. **leeeexplore.lee.org**, 2012.
- BERNARDI, M.I.B.; DE VICENTE, F.S.; SIU LI, M.; HERNANDES, A.C. Colored films produced by electron beam deposition from nanometric TiO₂ and Al₂O₃ pigment powders obtained by modified polymeric precursor method. **Dyes and Pigments**, v. 75, n. 3, p. 693-700, 2007.
- BINNEMANS, Koen; JONES, Peter Tom; BLANPAIN, Bart; VAN GERVEN, Tom; YANG, Yongxiang; WALTON, Allan; BUCHERT, Matthias. Recycling of rare earths: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 51, p. 1–22, 2013.
- BIRLOAGA, Ionela; COMAN, Vasile; KOPACEK, Bernd; VEGLIO, Francesco. An advanced study on the hydrometallurgical processing of waste computer printed circuit boards to extract their valuable content of metals. **Waste Management**, v. 34, n. 12, p. 2581-2586, 2014.
- BOTELHO JUNIOR, Amilton Barbosa; Espinosa, Denise Croce Romano; Tenório, Jorge Alberto Soares. Extraction of Scandium from Critical Elements-Bearing Mining Waste: Silica Gel Avoiding in Leaching Reaction of Bauxite Residue. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 7, p. 1627–1642, 2021.
- BOTELHO JUNIOR, Amilton Barbosa; Espinosa, Denise Croce Romano; Tenório, Jorge Alberto Soares. Selective separation of Sc(III) and Zr(IV) from the leaching of bauxite residue using trialkylphosphine acids, tertiary amine, tri-butyl phosphate and their mixtures. **Separation and Purification Technology**, v. 279: 119798, 2021.
- BOTELHO JUNIOR, Amilton Barbosa; ESPINOSA, Denise Croce Romano; TENÓRIO, Jorge Alberto Soares. The use of computational thermodynamic for yttrium recovery from rare earth elements-bearing residue. **Journal of Rare Earths**, 2020.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente – Governo Federal. Plano Nacional de Resíduos Sólidos. **MMA Publicações**, 2012.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente – Governo Federal. Plano Nacional de Resíduos Sólidos. **MMA Publicações**, 2022.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia – Governo Federal. Resolução nº2, de 18 de junho de 2021.

BRASIL. **Acordo Setorial de Lâmpadas Fluorescentes de Vapor de Sódio e Mercúrio e de Luz Mista D.O.U de 12/03/2015**, 2015. Disponível em: http://sinir.gov.br/images/sinir/Acordos_Setoriais/02 - Acordo Setorial de Lâmpadas.pdf.

BRINKER, C. Jeffrey; SCHERER, George W. **CHAPTER 3 - Hydrolysis and Condensation II: Silicates**, Sol-Gel Science, Academic Press, 1990, p. 96-233

BUCHERT, Matthias; MANHART, Andreas; BLEHER, Daniel; PINGEL, Detlef. **Recycling critical raw materials from waste electronic equipment Commissioned**. Darmstadt.

BUCKLEY, A.; UNDERWOOD, I.; YATES, C.J. 16 - The technology and manufacturing of polymer OLED on complementary metal oxide semiconductor (CMOS) microdisplays. In Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs), Woodhead Publishing, p. 459-511, 2013.

CAMINO, G.; LOMAKIN, S. M.; LAGEARD, M. Thermal polydimethylsiloxane degradation. Part 2. The degradation mechanisms. **Polymer**, v. 43, n. 7, p. 2011–2015, 2002.

CAMINO, G.; LOMAKIN, S. M.; LAZZARI, M. Polydimethylsiloxane thermal degradation. Part 1. Kinetic aspects. **Polymer**, v. 42, p. 2395–2402, 2001.

CAO, Xian-An. **III-Nitride Light-Emitting Diodes on Novel Substrates**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2007.

CARDARELLI, Francois. **Process for recovering rare earth oxides from phosphors, fluorescent lamps and light bulbs, cathode ray tubes and other industrial wastes**, WO 2014/071510 A1, 2014.

CARVALHO, J. L. R.; ASSIS, P. S.; CAMILO, R. D.; FIGUEIRA, R. M.; CAMPOS, V. F. **Dados termodinâmicos para metalurgistas**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, UFMG; 1977.

CENCI, Marcelo Pilotto; DAL BERTO, Frederico Christ; CAMARGO, Priscila Silva Silveira; VEIT, Hugo Marcelo. Separation and concentration of valuable and critical materials from wasted LEDs by physical processes. **Waste Management**, v. 120, p. 136–145, 2021.

CENCI, Marcelo Pilotto; DAL BERTO, Frederico Christ; CASTILLO, Bianca Wurlitzer; VEIT, Hugo Marcelo. Precious and critical metals from wasted LED lamps: characterization and evaluation. **Environmental Technology**, p. 1–12, 2020a.

CENCI, Marcelo Pilotto; DAL BERTO, Frederico Christ; SCHNEIDER, Eduardo Luis; VEIT, Hugo Marcelo. Assessment of LED lamps components and materials for a recycling perspective. **Waste Management**, v. 107, p. 285–293, 2020b.

CHEN, J.; CHEN, Y.; ZHENG, Y.; CHEN, W.; ZHANG, Q.; ZHAO, B.; LI, X.; PENG, J. Fabrication of wrinkle-patterned polydimethylsiloxane films as light out-coupling structure for white OLEDs. *Journal of Luminescence*, 119548, 2022.

CHEN, Wei-Sheng; HSU, Li-Lin; WANG, Li-Pang. Recycling the GaN Waste from LED Industry by Pressurized Leaching Method. **Metals**, v. 8, n. 10, p. 861, 2018.

CHEN, Wei Ting; TSAI, Lung Chang; TSAI, Fang Chang; SHU, Chi Min. Recovery of Gallium and Arsenic from Gallium Arsenide Waste in the Electronics Industry. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 40, n. 5, p. 531–537, 2012.

CHOI, Y., CHOI, H.J.; RHEE, S.W. Estimation on hazardous characteristics of the components from linear type of end-of-life light-emitting diode lamps. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 22, p. 307–314, 2020.

CHOI, Yong; JIN, Hyeong; SEUNG, Choi; RHEE, Whee. Estimation on hazardous characteristics of the components from linear type of end - of - life light - emitting diode lamps. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 22, n. 2, p. 307–314, 2020.

CHOUDHURY, Asim Kumar Roy. **1 - Characteristics of light sources. Principles of Colour and Appearance Measurement**. Woodhead Publishing, p. 1-52, 2014.

COSSU, R.; WILLIAMS, I. D. Urban mining: Concepts, terminology, challenges. **Waste Management**, v. 45, p. 1-3. 2015.

CYTEC **Mining Chemicals Handbook**. Cytec 2010. p. 334-358.

D.O.U. Decreto nº 10.240, de 13 de fevereiro de 2020. **Diário Oficial da União**, Brasil, 2020. Seção 1, p. 28.

D.O.U. Decreto nº 10.657, de 24 de março de 2021. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, ed. 57, 25 de março 2021. Seção I, p.3.

DAS, Gaurav; LENCKA, Malgorzata M.; ESLAMIMANESH, Ali; WANG, Peiming; ANDERKO, Andrzej; RIMAN, Richard E.; NAVROTSKY, Alexandra. Rare earth sulfates in aqueous systems:

- Thermodynamic modeling of binary and multicomponent systems over wide concentration and temperature ranges. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 131, p. 49–79, 2019.
- DAVRIS, P.; STOPIC, S.; BALOMENOS, E.; PANIAS, D.; PASPALIARIS, I.; FRIEDRICH, B. Leaching of rare earth elements from eudialyte concentrate by suppressing silica gel formation. **Minerals Engineering**, v. 108, p. 115–122, 2017.
- DE MICHELIS, Ida; FERELLA, Francesco; VARELLI, Ennio Fioravante; VEGLIÒ, Francesco. Treatment of exhaust fluorescent lamps to recover yttrium: Experimental and process analyses. **Waste Management**, v. 31, n. 12, p. 2559–2568, 2011.
- DEANHARDT, M. L.; STERN, Kurt H. Solubility of Yttrium Oxide in Na₂ SO₄ and NaCl Melts. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 129, n. 10, p. 2228–2232, 1982.
- DELOITTE SUSTAINABILITY; BRITISH GEOLOGICAL SURVEY; BUREAU DE RECHERCHES GÉOLOGIQUES ET MINIÈRES; NETHERLANDS ORGANIZATION FOR APPLIED SCIENTIFIC RESEARCH; DIRECTORATE-GENERAL FOR INTERNAL MARKET, INDUSTRY, ENTREPRENEURSHIP AND SMEs (EUROPEAN COMMISSION); TNO. **Study on the review of the list of Critical Raw Materials Publications Office of the European Union**. Brussels.
- DEUBZER, O.; JORDAN, R.; MARWEDE, M.; CHANCEREL, P. Categorization of LED products. cycLED (Cycling resources embedded in systems containing Light Emitting Diodes) project. Deliverable 2.1., v. 282793, p. 1–67, 2012.
- DSTOOLS**. [s.d.]. Disponível em: <https://dstools.com.br/lead-free>. Acesso em: 4 set. 2019.
- DUPONT, David; BINNEMANS, Koen. Rare-earth recycling using a functionalized ionic liquid for the selective dissolution and revalorization of Y₂O₃:Eu³⁺ from lamp phosphor waste. **Green Chemistry**, v. 17, n. 2, p. 856–868, 2015.
- EASAC. **EASAC. Priorities for critical materials for circular economy: Policy report 19**. 2016.
- EL-HADY, Saleh M.; BAKRY, Ahmed R.; AL SHAMI, Abd Allah S.; FAWZY, Mona M. Processing of the xenotime concentrate of Southwestern Sinai via alkali fusion and solvent extraction. **Hydrometallurgy**, v. 163, p. 115–119, 2016.
- EUROPEAN COMMISSION. **Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability**. p. 23, 2020.
- 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 the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment**. 2011.
- EUROPEAN PARLIAMENT; COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. **Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 08 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (recast)**. 2011.
- FANG, Sheng; YAN, Wenyi; CAO, Hongbin; SONG, Qingbin; ZHANG, Yi; SUN, Zhi. Evaluation on end-of-life LEDs by understanding the criticality and recyclability for metals recycling. **Journal of Cleaner Production**, v. 182, p. 624–633, 2018.
- FERNANDEZ, Jaqueline; ROMA, Júlio; MOURA, Adriana M. M. Caderno de diagnóstico - Resíduos cuja Logística Reversa é Obrigatória. p. 47, 2011.
- FIDALGO, Alexandra; ILHARCO, Laura M. The defect structure of sol–gel-derived silica/polytetrahydrofuran hybrid films by FTIR. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 283, n. 1–3, p. 144–154, 2001.
- FORTI, V.; BALDÉ, C.P.; KUEHR, R. 2018. **E-waste statistics: Guidelines on classifications, reporting and indicators**, second edition. United Nations University, ViE – SCYCLE, Bonn, Germany.
- FORTI, V.; BALDÉ, C.P.; KUEHR, R.; BEL, G., 2020. **The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential**. United Nations University (UNU)/United Nations Institute for Training and Research (UNITAR) – co-hosted SCYCLE Programme, International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Rotterdam.
- FUSHEL. [01 set 2022]. Disponível em: <https://www.fushel.com/metal-powder/oxide-powder/yttrium-oxide-powder/2n5-yttrium-oxide-powder.html>. Acesso em: 01 set. 2022.
- FRIEDRICH, Bernd; VOßENKAUL, Daniel; STOPIC, Srećko. Gel avoidance in leaching of high silica containing ores – a case study for eudialyte concentrates. In: European Rare Earth Resources Conference ERES. Santorini, 2017.
- GAYRAL, Bruno. Les LEDs pour l'éclairage: physique de base et perspectives pour les économies d'énergie. **Comptes Rendus Physique**, v. 18, n. 7–8, p. 453–461, 2017.
- GIGLIOTTI, Massimo; SCHMIDT-TRAUB, Guido; BASTIANONI, Simone. The Sustainable Development Goals. *Encyclopedia of Ecology*. 2nd ed., Elsevier, p. 426–431, 2019.

- GREBER, J. F. Gallium. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, v. 16, p. 67–82, 2012.
- GRIMES, S. M.; MAGUIRE, D. Assessment of priorities in critical material recovery from Waste Electrical and Electronic Equipment. **Resources Policy**, v. 68:101658, 2020.
- GU, Shuai; TOMINAKA, Takashi; DODBIBA, Gjergj; FUJITA, Toyohisa. 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.
- GUIDEHOUSE INC; ELLIOT, Clay; LEE, Kyung. **Adoption of Light-Emitting Diodes in Common Lighting Applications U.S. Department of Energy Report**. 2020.
- HAITZ, Roland; KISH, Fred; TSAO, Jeff; NELSON, Jeff. **THE CASE FOR A NATIONAL RESEARCH PROGRAM ON SEMICONDUCTOR LIGHTING**. 1999.
- HAITZ, Roland; TSAO, Jeffrey Y. Solid-state lighting: "The case" 10 years after and future prospects. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, v. 208, n. 1, p. 17–29, 2011.
- HANSEN, Monica; BARDSLEY, Norman; PATTISON, Morgan; LEE, Kyung. **2020 DOE SSL Manufacturing Status & Opportunities**. U.S. Department of Energy Report. 2022.
- HAQUE, Nawshad; HUGHES, Anthony; LIM, Seng; VERNON, Chris. Rare Earth Elements: Overview of Mining, Mineralogy, Uses, Sustainability and Environmental Impact. **Resources**, v. 3, n. 4, p. 614–635, 2014.
- HÄRLE, V.; HILLER, N.; KUGLER, S.; HAHN, B.; STATH, N. Industrial aspects of GaN/SiC blue light emitting diodes in Europe. **Materials Science and Engineering B**, v. 61–62, p. 310–313, 1999.
- HAVLIK, T.; ORAC, D.; PETRANIKOVA, M.; MISKUFOVA, A. Hydrometallurgical treatment of used printed circuit boards after thermal treatment. **Waste Management**, v. 31, n. 7, p. 1542–1546, 2011.
- HE, L.; JI, W.; YIN, Y.; SUN, W. Study on alkali mechanical activation for recovering rare earth from waste fluorescent lamps. **Journal of Rare Earths**, v. 36, p.108–112, 2018.
- HIDAYAH, Nur Nadiatul; ABIDIN, Sumaiya Zainal. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction: A review. **Minerals Engineering**, v. 121, n. July 2017, p. 146–157, 2018.
- HOWARD THOMAS, T.; KENDRICK, T.C. Thermal Analysis of Polidimethylsiloxanes. I. Thermal Degradation in Controlled Atmospheres. **Journal of Polymer Science: Part A-2**. v. 7, p.537–549, 1969.
- HU, Shao-Hua; XIE, Min-Yan; HSIEH, Ya-Min; LIOU, Ying-San; CHEN, Wei-Sheng. Resource recycling of gallium arsenide scrap using leaching-selective precipitation. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 34, n. 2, p. 471–475, 2015.
- HUANG, Yukun; GENG, Yangbo; HAN, Guihong; CAO, Yijun; PENG, Weijun; ZHU, Xiaofeng; ZHANG, Ting an; DOU, Zhihe. A perspective of stepwise utilization of hazardous zinc plant purification residue based on selective alkaline leaching of zinc. **Journal of Hazardous Materials**, v. 389:122090, 2020.
- IBGE. 2010. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, 2008. Rio de Janeiro: IBGE, 2010.
- INMETRO. **Lâmpada LED** Inmetro, 2016. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/inovacao/publicacoes/cartilhas/lampada-led/lampadaled.pdf>.
- INNOCENZI, V.; DE MICHELIS, I.; FERELLA, F.; VEGLIÒ, F. Recovery of yttrium from cathode ray tubes and lamps' fluorescent powders: Experimental results and economic simulation. **Waste Management**, v. 33, n. 11, p. 2390–2396, 2013a.
- INNOCENZI, Valentina; DE MICHELIS, Ida; FERELLA, Francesco; VEGLIO, Francesco. Secondary yttrium from spent fluorescent lamps: Recovery by leaching and solvent extraction. **International Journal of Mineral Processing**, v. 168, p. 87–94, 2017.
- INNOCENZI, V.; DE MICHELIS, Ida; FERELLA, Francesco; BEOLCHINI, Francesca; KOPACEK, Bernd; VEGLIÒ, Francesco. Recovery of yttrium from fluorescent powder of cathode ray tube, CRT: Zn removal by sulphide precipitation. **Waste Management**, v. 33, n. 11, p. 2364–2371, 2013b.
- INNOCENZI, V.; IPPOLITO, N. M.; PIETRELLI, L.; CENTOFANTI, M.; PIGA, L.; VEGLIO, F. Application of solvent extraction operation to recover rare earths from fluorescent lamps. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 2840–2852, 2018.
- IPPOLITO, Nicolò Maria; INNOCENZI, Valentina; DE MICHELIS, Ida; MEDICI, Franco; VEGLIÒ, Francesco. Rare earth elements recovery from fluorescent lamps: A new thermal pretreatment to

- improve the efficiency of the hydrometallurgical process. **Journal of Cleaner Production**, v. 153, p. 287–298, 2017.
- IŞILDAR, Arda et al. Biotechnological strategies for the recovery of valuable and critical raw materials from waste electrical and electronic equipment (WEEE) – A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 362, n. August 2018, p. 467–481, 2019.
- ISMAEL, Mohamed H.; EL HUSSAINI, Omneya M.; EL-SHAHAT, Mohamed F. New method to prepare high purity anatase TiO₂ through alkaline roasting and acid leaching from non-conventional minerals resource. **Hydrometallurgy**, v. 195, n. May, p. 105399, 2020.
- JACOBSON, D. M.; TURNER, R. K.; CHALLIS, A. A. L. A reassessment of the strategic materials question. **Resources Policy**, v. 14, n. 2, p. 74–84, 1988.
- JHA, Manis Kumar; KUMARI, Archana; PANDA, Rekha; RAJESH KUMAR, Jyothi; YOO, Kyoungkeun; LEE, Jin Young. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. **Hydrometallurgy**, v. 161, p. 77–101, 2016.
- JOWITT, Simon M.; WERNER, Timothy T.; WENG, Zhehan; MUDD, Gavin M. Recycling of the rare earth elements. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 13, p. 1–7, 2018.
- JUDGE, W.D.; AZIMI, G. Recent progress in impurity removal during rare earth element processing: A review. **Hydrometallurgy**, v. 196: 105435, 2020.
- JUN, Tian; JINGQUN, Yin; KAIHONG, Chen; GUOHUA, Rao; MINTAO, Jiang; RUAN, Chi. Extraction of rare earths from the leach liquor of the weathered crust elution-deposited rare earth ore with non-precipitation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 98, n. 3-4, p. 125–131, 2011.
- KAMBEROVIĆ, Željko; RANITOVIĆ, Milisav; KORAĆ, Marija; ANDJIĆ, Zoran; GAJIĆ, Nataša; DJOKIĆ, Jovana; JEVTIĆ, Sanja. Hydrometallurgical process for selective metals recovery from waste-printed circuit boards. **Metals**, v. 8, n. 6, 2018.
- KAZADI, D.M.; GROOT, D.R.; STEENKAMP, J.D.; POLLMANN, H. Control of silica polymerisation during ferromanganese slag sulphuric acid digestion and water leaching. **Hydrometallurgy**, v. 166, p. 214–221, 2016.
- KROOK, J.; MARTENSSON, A.; EKLUND, M. Metal contamination in recovered waste wood used as energy source in Sweden. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 41, p.1-14. 2004.
- KUMAR, Amit; KUPPUSAMY, Vinoth Kumar; HOLUSZKO, Maria; SONG, Shulei; LOSCHIAVO, Antonio. LED lamps waste in Canada: Generation and characterization. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 146, n. November 2018, p. 329–336, 2019.
- LEE, Hyo Sook; NAM, Chul Woo. A study on the extraction of gallium from gallium arsenide scrap. **Hydrometallurgy**, v. 49, n. 1–2, p. 125–133, 1998.
- LEE, Chan Gi. 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.
- LEE, K. H.; LEE, S. W. Rick. Process development for yellow phosphor coating on blue light emitting diodes (LEDs) for white light illumination. **Proceedings of the Electronic Packaging Technology Conference, EPTC**, p. 379–384, 2006.
- LIANG, Yong; LIU, Yuanxin; LIN, Rudan; GUO, Doudou; LIAO, Chunfa. 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, Chunfa; LI, Zhenyuan; ZENG, Yanliang; CHEN, Jingyuan; ZHONG, Liqin; WANG, Li. 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, Seong Rin; KANG, Daniel; OGUNSEITAN, Oladele A.; SCHOENUNG, Julie M. Potential environmental impacts of light-emitting diodes (LEDs): Metallic resources, toxicity, and hazardous waste classification. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 1, p. 320–327, 2011.
- LIM, Seong Rin; KANG, Daniel; OGUNSEITAN, Oladele A.; SCHOENUNG, Julie 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, 2013.
- LIU, Fupeng; LIU, Zhihong; LI, Yuhu; WILSON, Benjamin P.; LUNDSTRÖM, Mari. Recovery and separation of gallium(III) and germanium(IV) from zinc refinery residues: Part I: Leaching and iron(III) removal. **Hydrometallurgy**, v. 169, p. 564–570, 2017.
- LIU, Hu; LI, Shiyin; WANG, Bo; WANG, Kun; WU, R.; EKBERG, Christian; VOLINSKY, Alex A. Multiscale recycling rare earth elements from real waste trichromatic phosphors containing glass. **Journal of Cleaner Production**, v. 238:117998, 2019.

- LIU, Hu; ZHANG, Shengen; PAN, Dean; TIAN, Jianjun; YANG, Min; WU, Maolin; VOLINSKY, Alex A. Rare earth elements recycling from waste phosphor by dual hydrochloric acid dissolution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 272, p. 96–101, 2014.
- LOF, David; HAMIEAU, Guillaume; ZALICH, Michael; DUCHER, Pascal; KYNDE, Søren; MIDTGAARD, Søren R.; PARASIDA, Claire F.; ARLETH, Lise; JENSEN, Grethe V. Dispersion state of TiO₂ pigment particles studied by ultra-small-angle X-ray scattering revealing dependence on dispersant but limited change during drying of paint coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 142: 105590, 2020.
- LØVIK, Amund N.; RESTREPO, Eliette; MÜLLER, Daniel B. The global anthropogenic gallium system: Determinants of demand, supply and efficiency improvements. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 9, p. 5704–5712, 2015.
- LOY, Steff Van; BINNEMANS, Koen; GERVEN, Tom Van; VAN LOY, Steff; BINNEMANS, Koen; VAN GERVEN, Tom; LOY, Steff Van; BINNEMANS, Koen; GERVEN, Tom Van. Recycling of rare earths from lamp phosphor waste: Enhanced dissolution of LaPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺ by mechanical activation. **Journal of Cleaner Production**, v. 156, p. 226–234, 2017.
- LUMILEDS HOLDING B.V.. **LUXEON 2835 Line Assembly and Handling Information**, 2018.
- LUMILEDS HOLDING B.V.. **LUXEON 5050 High efficacy and superior robustness in a multi-die, high power package, enabling cost-effective system design** Lumileds Holding B.V., 2020.
- LUO, Xiaobing; HU, Run. **15 - Chip packaging: encapsulation of nitride LEDs**. Woodhead Publishing Limited, 2014.
- MA, L.; ZHAO, Z.; DONG, Y.; SUN, X. A synergistic extraction strategy by [N1888][SOPAA] and Cyphos IL 104 for heavy rare earth elements separation. **Separation and Purification Technology**, v. 174, p. 474-481, 2017.
- MAAREFVAND, M.; SHEIBANI, S.; RASHCHI, F. Recovery of gallium from waste LEDs by oxidation and subsequent leaching. **Hydrometallurgy**, v. 191:105230, 2020.
- MACHACEK, Erika; RICHTER, Jessika Luth; HABIB, Komal; KLOSSEK, Polina. Recycling of rare earths from fluorescent lamps: Value analysis of closing-the-loop under demand and supply uncertainties. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 104, n. 2015, p. 76–93, 2015.
- MAKSIMOV, Aleksey I.; KOVALENKO, Nikita A.; USPENSKAYA, Irina A. Thermodynamic modeling of the water – Nitric acid – Rare earth nitrate systems. **Calphad**, v. 67: 101683, 2019.
- MANEESUWANNARAT, Sirikan; TEAMKAO, Patrarat; VANGNAI, Alisa S.; YAMASHITA, Mitsuo; THIRAVETYAN, Paitip. Possible mechanism of gallium bioleaching from gallium nitride (GAN) by *Arthrobacter creatinolyticus*: Role of amino acids/peptides/proteins bindings with gallium. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 103, p. 36–45, 2016a.
- MANEESUWANNARAT, Sirikan; VANGNAI, Alisa S.; YAMASHITA, Mitsuo; THIRAVETYAN, Paitip. 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, 2016b.
- MARTINS, Thiago R.; TANABE, Eduardo H.; BERTUOL, Daniel A. Innovative method for the recycling of end-of-life LED bulbs by mechanical processing. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 161:104875, 2020.
- MAYFIELD, David B.; LEWIS, Ari S. Environmental Review of Coal Ash as a Resource for Rare Earth and Strategic Elements. **2013 World of Coal Ash (WOCA) Conference**, p. 22–25, 2013.
- MCKINSEY & COMPANY. **Lighting the way: Perspectives on the global lighting market 2^o Edition**. 2012.
- MISKUFOVA, Andrea; KOCHMANOVA, Anna; HAVLIK, Tomas; HORVATHOVA, Hedviga; KURUC, Patrik. Leaching of yttrium, europium and accompanying elements from phosphor coatings. **Hydrometallurgy**, v. 176, n. January 2018, p. 216–228, 2018.
- MISHRA, Sujata. Capítulo 7: **Comprehensive Outlook for Liquid–Liquid Separation of Rare Earth Elements**. 2019. In: *Critical and Rare Earth Elements: Recovery from Secondary Resources*. CRC Press.
- MISHRA, Bibhuti Bhusan; DEVI, Niharbala; SARANGI, Kadambini. Yttrium and europium recycling from phosphor powder of waste tube light by combined route of hydrometallurgy and chemical reduction, **Minerals Engineering**, v. 136, p. 43-49, 2019.
- MITEI; APS; MRS. Critical Elements for New Energy Technologies - An MIT Energy Initiative Workshop Report. **Energy**, 2010.
- MIZANUR RAHMAN, S. M.; ALIX, T.; POMPIDOU, S.; LARATTE, B. A review of LED lamp recycling process from 10 R strategy perspective. **Sustainable Production and Consumption**, v. 28, p. 1178-1191, 2021.

- MIZANUR RAHMAN, S. M.; KIM, Junbeum; LERONDEL, Gilles; BOUZIDI, Youcef; NOMENYO, Komla; CLERGET, Laure. Missing research focus in end-of-life management of light-emitting diode (LED) lamps. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 127, p. 256–258, 2017.
- MMA. [04 dez 2022]. Disponível em: <https://sinir.gov.br/paineis/logistica-reversa/>. Acesso em: 04 dez. 2022.
- MMTA. [01 set 2022]. Disponível em: <https://mmta.co.uk/metal-norms/yttrium-oxide/>. Acesso em: 01 set. 2022.
- MOLDOVEANU, Georgiana A.; PAPANGELAKIS, Vladimiro G. Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: II. Leaching with ammonium sulfate. **Hydrometallurgy**, v. 131–132, p. 158–166, 2013.
- MORAES, Viviane Tavares De. Recuperação de Metais a Partir do Processamento Mecânico e Hidrometalúrgico de Placas de Circuito Impressos de Celulares Obsoletos. **Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP)**, p. 119, 2011.
- MURAKAMI, Hironori; NISHIHAMA, Syouhei; YOSHIZUKA, Kazuharu. Separation and recovery of gold from waste LED using ion exchange method. **Hydrometallurgy**, v. 157, p. 194–198, 2015.
- 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. 1161–1166, 2017.
- NAIR, Govind 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. 109:100622, 2020.
- NAWAB, Ahmad; YANG, Xinbo; HONAKER, Rick. Parametric study and speciation analysis of rare earth precipitation using oxalic acid in a chloride solution system. **Minerals Engineering**, v. 176:107352, 2022.
- NISHINAKA, Kazuki; TERAOKA, Osamu; TANI, Haruki; HIRASAWA, Masahiro. Pyrometallurgical Recovery of Gallium from GaN Semiconductor through Chlorination Process Utilizing Ammonium Chloride. **Materials Transactions**, v. 58, n. 4, p. 688–691, 2017.
- OLIVEIRA, R. P. De; 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. 145:111090, 2021.
- OLIVEIRA, R. P.; BOTELHO JUNIOR, A. B.; ESPINOSA, D. C. R. (2020) Characterization of Wasted LEDs from Tubular Lamps Focused on Recycling Process by Hydrometallurgy. TMS 2020, 149th Annual Meeting & Exhibition, 2020, San Diego. **Proceedings...** San Diego: Springer, 2020. p. 317-325.
- ONGONDO, F. O.; WILLIAMS, I. D.; CHERRETT, T. J. How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes. **Waste Management**, v. 31, n. 4, p. 714–730, 2011.
- OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS;; SIEMENS CORPORATE TECHNOLOGY. **Life Cycle Assessment of Illuminants: A Comparison of Light Bulbs, Compact Fluorescent Lamps and LED Lamps**. 2009.
- OTTO, Robert; WOJTALEWICZ-KASPRZAK, Agnieszka. **Method for recovery of rare earths from fluorescent lamps**, US 2009/0162267 A1, 2009.
- PAN, Xiaoyong; PENG, Ling; CHEN, Weihua; WANG, Jie; CHEN, Zheng. Recovery of Y and Eu from waste phosphors of CRT TVs and the preparation of yttrium europium oxide. **Applied Mechanics and Materials**, v. 295–298, p. 1840–1845, 2013.
- PEELMAN, Sebastiaan; SUN, Zhi H. I.; SIETSMA, Jilt; YANG, Yongxiang. **Leaching of Rare Earth Elements: Review of Past and Present Technologies**. Elsevier Inc., 2015.
- PEKARKOVA, Z.; WILLIAMS, I. D.; EMERY, L.; BONE, R. Economic and climate impacts from the incorrect disposal of WEEE. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 168:105470, 2021.
- POROB, D. G.; SRIVISTAVA, A. M.; NAMMALWAR, P. K.; RAMACHANDRAN, G. C.; COMANZO, H. A. **Rare earth recovery from fluorescent material and associated method**, US 8,137,645 B2, 2012.
- POURHOSSEIN, Fatemeh; MOUSAVI, Seyyed Mohammad. Enhancement of copper, nickel, and gallium recovery from LED waste by adaptation of *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Waste Management**, v. 79, p. 98–108, 2018.
- POURHOSSEIN, Fatemeh; MOUSAVI, Seyyed Mohammad. A novel step-wise indirect bioleaching using biogenic ferric agent for enhancement recovery of valuable metals from waste light emitting diode (WLED). **Journal of Hazardous Materials**, v. 378, n. March, p. 120648, 2019.
- POURHOSSEIN, Fatemeh; MOUSAVI, Seyyed Mohammad; BEOLCHINI, Francesca. Innovative bio-acid leaching method for high recovery of critical metals from end-of-life light emitting diodes. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 182: 106306, 2022.

- POURHOSSEIN, Fatemeh; MOUSAVI, Seyyed Mohammad; BEOLCHINI, Francesca; LO MARTIRE, Marco. Novel green hybrid acidic-cyanide bioleaching applied for high recovery of precious and critical metals from spent light emitting diode lamps. **Journal of Cleaner Production**, v. 298:126714, 2021.
- PRADHAN, Sanghamitra; SWAIN, Nilam; PRUSTY, Susmita; SAHU, Rakesh Kumar; MISHRA, Sujata. Role of extractants and diluents in recovery of rare earths from waste materials. **Materials Today: Proceedings**. v. 30, n. 2, 2020.
- PUSPORINI, Nur Dewi; SEDIWAN, Wahyudi Budi; PUSAPARINI, Wahyu Rachmi; ARIYANTO, Teguh; SULISTYO, Hary. Equilibrium analysis of neodymium - yttrium extraction in nitric acid media with D2EHPA as solvent. **Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis**, v. 1–2: 100006, 2021.
- QI, Dezhi. **Hydrometallurgy of Rare Earths: Extraction and Separation**. Eds. Elsevier, 2018
- QIU, Yang; SUH, Sangwon. Economic feasibility of recycling rare earth oxides from end-of-life lighting technologies. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 150:104432, 2019.
- RADETZKI, M. Strategic metal markets Prospects for producer cartels. **Resources Policy**, v. 10, n. 4, p. 227–240, 1984.
- RESENDE, Luciene V.; MORAIS, Carlos A. Process development for the recovery of europium and yttrium from computer monitor screens. **Minerals Engineering**, v. 70, 2015.
- REDDY, M.L.P.; LUXMI VARMA, R.; RAMAMOHAN, T.R.; SAHU, S.K.; CHAKRAVORTTY, V. CYANEX 923 as an extractant for trivalent lanthanides and yttrium, **Solvent Extraction and Ion Exchange**, 16:3, p. 795-812, 1998.
- RICCI, Pier Carlo; MURGIA, Massimiliano; CARBONARO, Carlo Maria; SGARIOTTO, Serena; STAGI, Luigi; CORPINO, Riccardo; CHIRIU, Daniele; GRILLI, Maria Luisa. New life of recycled rare earth-oxides powders for lighting applications. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 329, n. 1, 2018.
- RICHTER, Jessika Luth; KOPPEJAN, Rob. Extended producer responsibility for lamps in Nordic countries: Best practices and challenges in closing material loops. **Journal of Cleaner Production**, v. 123, n. 2016, p. 167–179, 2016.
- RITCEY, G.M.; ASHBROOK, A.W. **Solvent Extraction: principles and applications to process metallurgy - Vol1. - Parte1**. Elsevier, 1984.
- ROGOZHNIKOV, Denis; KARIMOV, Kirill; SHOPPERT, Andrei; DIZER, Oleg; NABOICHENKO, Stanislav. Kinetics and mechanism of arsenopyrite leaching in nitric acid solutions in the presence of pyrite and Fe(III) ions. **Hydrometallurgy**, v. 199: 105525, 2021.
- RUIZ-MERCADO, Gerardo J.; GONZALEZ, Michael A.; SMITH, Raymond L.; MEYER, David E. A conceptual chemical process for the recycling of Ce, Eu, and Y from LED flat panel displays. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 126, n. July, p. 42–49, 2017.
- SADRI, Farzaneh; NAZARI, Amir Mohammadi; GHAHREMAN, Ahmad. A review on the cracking, baking and leaching processes of rare earth element concentrates. **Journal of Rare Earths**. v. 35, n. 8, p. 739-752, 2017.
- SANDERSON, Susan Walsh; SIMONS, Kenneth L. Light emitting diodes and the lighting revolution: The emergence of a solid-state lighting industry. **Research Policy**, v. 43, n. 10, p. 1730–1746, 2014.
- SANTOS, Emanuele Caroline Araujo; SILVA, José Luís Cardoso; EVALDT, Daiane Calheiro; MENDES MORAIS, Carlos Alberto. BENEFICIAMENTO DE LÂMPADAS LED PÓS-CONSUMO EM UMA COOPERATIVA DE RECICLAGEM DE RESÍDUOS ELETROELETRÔNICOS. **MIX Sustentável**, v.8(4), p. 63–76.
- SARATALE, Rijuta Ganesh; KIM, Hee Young; PARK, Yooheon; SHIN, Han Seung; GHODAKE, Gajanan; BHARAGAVA, Ram Naresh; MULLA, Sikandar I.; KIM, Dong Su; SARATALE, Ganesh Dattatraya. Hydrometallurgical process for the recovery of yttrium from spent fluorescent lamp: Leaching and crystallization experiments. **Journal of Cleaner Production**, v. 261:121009, 2020.
- SATO, M.; KIM, S. W.; SHIMOMURA, Y.; HASEGAWA, T.; TODA, K. **Rare Earth-Doped Phosphors for White Light-Emitting Diodes**. 1. ed. Elsevier B.V., 2016. v. 49
- SAWADOGO, Youssouf; ZERBO, Lamine; SAWADOGO, Moustapha; SEYNOU, Mohamed; GOMINA, Moussa; BLANCHART, Philippe. Characterization and use of raw materials from Burkina Faso in porcelain formulations. **Results in Materials**, v. 6:100085, 2020.
- SCHULZE, Rita; WEIDEMA, Bo P.; SCHEBEK, Liselotte; BUCHERT, Matthias. Recycling and its effects on joint production systems and the environment – the case of rare earth magnet recycling – Part I — Production model. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 134, n. December 2017, p. 336–346, 2018.

- SERRA, Oswaldo Antonio; FIGUEIRA, Ana Cecilia Bulhoes. **Processo de recuperação de elementos terras raras a partir de lâmpadas fluorescentes residuais utilizando resinas de troca catiônica**, BR 102014004950-9 B1, 2019.
- SHANGHAI METALS MARKET**. [20 nov 2022]. Disponível em: <https://price.metal.com/>. Acesso em: 20 nov. 2022.
- 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. **Waste Management**, v. 120, p.549-563, 2021.
- SHUBERT, E. F. **Light-emitting diodes**. 2ª Edição ed. New York: Cambridge University Press, 2006.
- SOUKEUR, Abderraouf; SZYMCZYK, Anthony; BERBAR, Yassine; AMARA, Mourad. Extraction of rare earth elements from waste products of phosphate industry. **Separation and Purification Technology**, v. 256: 117857, 2021.
- SOUZA, Ariane Gaspari Oliveira. Recuperação de óxido de escândio de alta pureza de resíduos industriais da cadeia de produção do níquel. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2016. 96p.
- STASIAK, Fábio. A Física dos LEDs. p. 74–76, 2013.
- STEP INITIATIVE. One Global Definition of e-waste. United Nations University, IAS-CYCLE, Bonn, Alemanha. 2014.
- SWAIN, Basudev; MISHRA, Chinmayee; KANG, Leeseung; PARK, Kyung Soo; LEE, Chan Gi; HONG, Hyun Seon. Recycling process for recovery of gallium from GaN an e-waste of LED industry through ball milling, annealing and leaching. **Environmental Research**, v. 138, n. 2015, p. 401–408, 2015a.
- SWAIN, Basudev; MISHRA, Chinmayee; KANG, Leeseung; PARK, Kyung Soo; LEE, Chan Gi; HONG, Hyun Seon; PARK, Jeung Jin. Recycling of metal-organic chemical vapor deposition waste of GaN based power device and LED industry by acidic leaching: Process optimization and kinetics study. **Journal of Power Sources**, v. 281, p. 265–271, 2015b.
- SWAIN, Basudev; MISHRA, Chinmayee; LEE, Chan Gi; PARK, Kyung Soo; LEE, Kun Jae. Valorization of GaN based metal-organic chemical vapor deposition dust a semiconductor power device industry waste through mechanochemical oxidation and leaching: A sustainable green process. **Environmental Research**, v. 140, p. 704–713, 2015c.
- SWAIN, Basudev; MISHRA, Chinmayee; LEE, Kun Jae; HONG, Hyun Seon; PARK, Kyung Soo; LEE, Chan Gi. Recycling of GaN, a refractory eWaste material: understanding the chemical thermodynamics. *Int J Appl Ceram Technol* 2016;13:280–8.
- SWAIN, Nilam; MISHRA, Sujata. A review on the recovery and separation of rare earths and transition metals from secondary resources. **Journal of Cleaner Production**, v. 220, p. 884-898, 2019.
- TAN, Quanyin; LI, Jinhui; ZENG, Xianlai. Rare Earth Elements Recovery from Waste Fluorescent Lamps: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 7, p. 749–776, 2015.
- TANVAR, Himanshu; DHAWAN, Nikhil. Extraction of rare earth oxides from discarded compact fluorescent lamps. **Minerals Engineering**, v. 135, p. 95-104, 2019.
- TEIXEIRA, Ingrid; LIMA, Ricardo Rivera de Sousa; REIFF, Luis Otavio de Abreu. Iluminação LED: sai Edison, entram Haitz e Moore : benefícios e oportunidades para o país. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n.43 , p. 363-412, mar. 2016.
- THAKUR, Narayan V. **Rare earth recovery from phosphor**, US 8,821,817 B2, 2014.
- THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL. Directive 2012/19/EU **Official Journal of the European Union**, European Union, 2012. Seção July, p. 38–71.
- TUNSU, Cristian; EKBERG, Christian; FOREMAN, Mark; RETEGAN, Teodora. Studies on the Solvent Extraction of Rare Earth Metals from Fluorescent Lamp Waste Using Cyanex 923. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, 32:6, p. 650-668, 2014.
- TUNSU, Cristian; EKBERG, Christian; RETEGAN, Teodora. Characterization and leaching of real fluorescent lamp waste for the recovery of rare earth metals and mercury. **Hydrometallurgy**, v. 144–145, p. 91–98, 2014.
- TUNSU, Cristian; PETRANIKOVA, Martina; EKBERG, Christian; RETEGAN, Teodora. A hydrometallurgical process for the recovery of rare earth elements from fluorescent lamp waste fractions. **Separation and Purification Technology**, v. 161, p. 172-186, 2016.
- TUNSU, Cristian; PETRANIKOVA, Martina; GERGORIĆ, Marino; EKBERG, Christian; RETEGAN, Teodora. Reclaiming rare earth elements from end-of-life products: A review of the

- perspectives for urban mining using hydrometallurgical unit operations. **Hydrometallurgy**, v. 156, p. 239–258, 2015.
- U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. 2011 Critical Materials Strategy Report. 2011.
- UEBERSCHAAR, Maximilian; OTTO, Sarah Julie; ROTTER, Vera Susanne. Challenges for critical raw material recovery from WEEE – The case study of gallium. **Waste Management**, v. 60, p. 534–545, 2017.
- USGS. **Rare Earths Statistics and Information. Mineral Commodity Summaries**; 2018.
- USGS. **Rare Earths Statistics and Information. Mineral Commodity Summaries**; 2019.
- USGS. **Rare Earths Statistics and Information. Mineral Commodity Summaries**; 2020.
- USGS. **Rare Earths Statistics and Information. Mineral Commodity Summaries**; 2021.
- USGS. **Rare Earths Statistics and Information. Mineral Commodity Summaries**; 2022.
- VAN BOMMEL, W.; ROUHANA, A. **Lighting Hardware: Lamps, gear, luminaires, controls**. Philips Electronics. Netherlands, 2014.
- VAN LOY, Steff; BINNEMANS, Koen; VAN GERVEN, Tom. Recycling of rare earths from lamp phosphor waste: Enhanced dissolution of LaPO₄:Ce³⁺, Tb³⁺ by mechanical activation. **Journal of Cleaner Production**, v. 156, p. 226–234, 2017.
- VINHAL, Jonathan Tenório; DE OLIVEIRA, Rafael Piumatti; COLETI, Jorge Luis; ESPINOSA, Denise Croce Romano. Characterization of end-of-life LEDs: Mapping critical, valuable and hazardous elements in different devices. **Waste Management**, v. 151, p. 113–122, 2022.
- VOŠENKAUL, D.; BIRICH, A.; MULLER, N.; STOLTZ, N.; FRIEDRICH, B. Hydrometallurgical Processing of Eudialyte Bearing Concentrates to Recover Rare Earth Elements Via Low-Temperature Dry Digestion to Prevent the Silica Gel Formation. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 3, p. 79–89, 2017.
- WANG, Jinyu; XU, Yang; WANG, Liangshi; ZHAO, Longsheng; WANG, Qiang; CUI, Dali; LONG, Zhiqi; HUANG, Xiaowei. Recovery of rare earths and aluminum from FCC catalysts manufacturing slag by stepwise leaching and selective precipitation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 4, p. 3711–3718, 2017.
- WEISBUCH, Claude. Historical perspective on the physics of artificial lighting. **Comptes Rendus Physique**, v. 19, n. 3, p. 89–112, 2018.
- WHITTY-LÉVEILLÉ, Laurence; REYNIER, Nicolas; LARIVIÈRE, Dominic. Rapid and selective leaching of actinides and rare earth elements from rare earth-bearing minerals and ores. **Hydrometallurgy**, v. 177, n. September 2017, p. 187–196, 2018.
- WILBURN, David R. **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**. Disponível em: <http://pubs.usgs.gov/sir/2012/5215/>.
- WU, Shengxi; ZHAO, Longsheng; WANG, Liangshi; HUANG, Xiaowei; ZHANG, Yunhan; FENG, Zongyu; CUI, Dali. Simultaneous recovery of rare earth elements and phosphorus from phosphate rock by phosphoric acid leaching and selective precipitation: Towards green process. **Journal of Rare Earths**, v. 37, n. 6, p. 652–658, 2019.
- WU, Yufeng; YIN, Xiaofei; ZHANG, Qijun; WANG, Wei; MU, Xianzhong. The recycling of rare earths from waste tricolor phosphors in fluorescent lamps: A review of processes and technologies. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 88, n. 100, p. 21–31, 2014.
- XAVIER, Lúcia Helena; OTTONI, Marianna. (org). **Mineração Urbana: Conceitos e análise do potencial dos resíduos eletroeletrônicos**. 1ª ed. Rio de Janeiro. Centro de Tecnologia Mineral, CETEM/MCTI. 2021.
- XIAO, Tangfu et al. Resources and extraction of gallium: A review. **Hydrometallurgy**, v. 174, n. September, p. 105–115, 2017.
- XIE, Feng; ZHANG, Ting An; DREISINGER, David; DOYLE, Fiona. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. **Minerals Engineering**, v. 56, p. 10–28, 2014.
- YANG, Fan; KUBOTA, Fukiko; BABA, Yuzo; KAMIYA, Noriho; GOTO, Masahiro. Selective extraction and recovery of rare earth metals from phosphor powders in waste fluorescent lamps using an ionic liquid system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 254–255, n. 1, p. 79–88, 2013.
- YANG, Jiayu; RETEGAN, Teodora; STEENARI, Britt Marie; EKBERG, Christian. Recovery of indium and yttrium from Flat Panel Display waste using solvent extraction. **Separation and Purification Technology**, v. 166, p. 117–124, 2016.
- YURRAMENDI, L.; GIJSEMANS, L.; FORTE, F.; ALDANA, J. L.; del RIO, C.; BINNEMANS, K. **Hydrometallurgy**, v. 187, p.38–44, 2019.
- ZAMPROGNO REBELLO, Rafaela; WEITZEL DIAS CARNEIRO LIMA, Maria Tereza; YAMANE, Luciana Harue; RIBEIRO SIMAN, Renato. Characterization of end-of-life LED lamps for the

- recovery of precious metals and rare earth elements. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 153:104557, 2020.
- ZHAN, Lu; LI, Jianguo; XIE, Bing; XU, Zhenming. Recycling Arsenic from Gallium Arsenide Scraps through Sulfurizing Thermal Treatment. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 4, p. 3179–3185, 2017.
- ZHAN, Lu; WANG, Zhengyu; ZHANG, Yongliang; XU, Zhenming. Recycling of metals (Ga, In, As and Ag) from waste light-emitting diodes in sub/supercritical ethanol. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 155:104695, 2020.
- ZHAN, Lu; XIA, Fafa; XIA, Yuhan; XIE, Bing. Recycle Gallium and Arsenic from GaAs-Based E-Wastes via Pyrolysis-Vacuum Metallurgy Separation: Theory and Feasibility. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1336–1342, 2018.
- ZHAN, Lu; XIA, Fafa; YE, Qiuyu; XIANG, Xishu; XIE, Bing. 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, Kuangyuan; KLEIT, Andrew N.; NIETO, Antonio. An economics strategy for criticality – Application to rare earth element Yttrium in new lighting technology and its sustainable availability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, n. March 2016, p. 899–915, 2017.
- ZHANG, Lingen; XU, Zhenming. Separating and recycling plastic, glass, and gallium from waste solar cell modules by nitrogen pyrolysis and vacuum decomposition. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 17, p. 9242–9250, 2016.
- ZHANG, Lingen; XU, Zhenming. 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, Lingen; XU, Zhenming. A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment. **Journal of Cleaner Production**, v. 127, p. 19–36, 2016.
- ZHAO, Junmei; PAN, Feng; LIU, Huizhou. An environmental friendly Na₂CO₃-roasting decomposition strategy for the mixed rare earth concentrate. **Separation and Purification Technology**, v. 168, p. 161–167, 2016.
- ZHMAKIN, A. I. Enhancement of light extraction from light emitting diodes. **Physics Reports**, v. 498, n. 4–5, p. 189–241, 2011.
- ZHOU, Jiazhi; ZHU, Nengwu; LIU, Huangrui; WU, Pingxiao; ZHANG, Xiaoping; ZHONG, Zuqi. Recovery of gallium from waste light emitting diodes by oxalic acidic leaching. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 146, n. March, p. 366–372, 2019.
- ZHU, Ping; MA, Yi; WANG, Yangjun; YANG, Yazheng; QIAN, Guangren. Separation and recovery of materials from the waste light emitting diode (LED) modules by solvent method. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, 2020.

APÊNDICE A – Revisão da literatura dos processos de recuperação de materiais em LED e resíduos correlatos

Tabela 25 – Processos de recuperação de materiais de LED e resíduos correlatos.

Material secundário	Processos	Material	Referência
LED de lâmpada	Moagem e separação eletrostática	Au, Ag, Cu, Sn, Y, Ce, Ga	(CENCI et al., 2021)
Módulo LED	Dissociação com solventes	PPO ^b , PS ^c e epoxy	(ZHU et al., 2020)
LED de LCD	Mecano-químico, calcinação e lixiviação		(NAGY et al., 2017)
	Lixiviação, extração por solvente, precipitação		(RUIZ-MERCADO et al., 2017)
LED de lâmpada	Calcinação e lixiviação ácida	Ga	(MAAREFVAND; SHEIBANI; RASHCHI, 2020)
LED automotivo	Lixiviação ácida 2 etapas e nanofiltração		(ANNONI et al., 2019)
SMD ^b LED	Pirólise, moagem, lixiviação ácido oxálico		(ZHOU et al., 2019)
	Etanol sub/supercrítico		(ZHAN et al., 2020)
LED	Pirólise, desagregação física, destilação à vácuo	Ga, In	(ZHAN et al., 2015)
	Bioliexiviação		(POURHOSSEIN; MOUSAVI, 2018)
LED tipo pin	Bioliexiviação indireta em etapas	Ga	(POURHOSSEIN; MOUSAVI, 2019)
	Bioliexiviação ácida híbrida	Au, Ag, Ni, Cu, Ga	(POURHOSSEIN et al., 2021)
Lâmpadas LED	Bioliexiviação indireta em etapas	Cu, Ni e Ga	(POURHOSSEIN; MOUSAVI; BEOLCHINI, 2022)
LED	Lixiviação ácida, troca iônica com resinas	Au	(MURAKAMI; NISHIHAMA; YOSHIZUKA, 2015)
Tela plana	Lixiviação ácida, extração por solvente	Y, In	(Yang et al., 2016)
LED e chips GaAs	Pirólise, destilação à vácuo		(ZHAN et al., 2018)
GaAs indústria LED	Lixiviação ácida e precipitação seletiva	Ga	(HU et al., 2015)
GaAs wafers de Si	Lixiviação, precipitação, calcinação e eletrólise		(Chen et al., 2012)

	Moagem, calcinação e lixiviação		(SWAIN et al., 2015c, 2015a)
Pó da indústria LED	Estudo cinético – Lixiviação ácida		(SWAIN et al., 2015b)
	Estudo termodinâmico – calcinação e lixiviação		(SWAIN et al., 2016)
GaN indústria LED	Lixiviação sob pressão, fusão alcalina e lixiviação		(Chen et al., 2018)
	Processo de cloração com NH ₄ Cl	Ga	(NISHINAKA et al., 2017)
GaN	Bioliexiviação		(MANEESUWANNARAT et al., 2016a)
GaAs	Bioliexiviação		(MANEESUWANNARAT et al., 2016b)
Células solares	Pirólise e decomposição à vácuo		(Zhang & Xu, 2016)
Óxido de Ga e In de telas	Lixiviação ácida e extração por solventes	Ga, In	(GU et al., 2018)
Pó fluorescente CRT ^a e lâmpadas	Lixiviação ácida e precipitação	Y	(INNOCENZI et al., 2013b, 2013a)
Fósforo de CRT ^a	Calcinação, lixiviação e precipitação	Y, Eu	(PAN et al., 2013)
	Lixiviação ácida		(TUNSU; EKBERG; RETEGAN, 2014)
Lâmpada fluorescente	Lixiviação ácida e extração em líquido iônico		(Yang et al., 2013)
	Lixiviação ácida e fusão alcalina		(Liu et al., 2014)
	Moagem e lixiviação ácida	ETR	(VAN LOY; BINNEMANS; VAN GERVEN, 2017)
	Estudo termodinâmico – Lixiviação ácida		(Botelho Junior et al., 2020)
	Lixiviação ácida		(SARATALE et al., 2020)
Pó lâmpada fluorescente	Lixiviação seletiva com líquido iônico		(DUPONT; BINNEMANS, 2015)
	Lixiviação e precipitação	Y	(DE MICHELIS et al., 2011)

^aCRT: *Cathode Ray Tube* (Tubo de raio catódico); PPO^b: óxido de polifenileno; PS^c: Poliestireno. Fonte: Adaptado de Oliveira, Benvenuti e Espinosa (2021).

APÊNDICE B – Determinação da concentração metálica na amostra de LED caracterizada por diferentes rotas

Tabela 26 – Concentração dos metais determinada por ICP-OES em cada rota de caracterização dos dispositivos LED.

Elemento	Rotas					
	1	2	3	4	5	6
	Concentração (%m/m)					
Ag	$(2,7\pm0,2)\times10^{-2}$	n.a.	$(1,2\pm0,1)\times10^{-2}$	$(1,2\pm0,1)\times10^{-1}$	0,07±0,01	0,16±0,03
Al	0,29±0,01	n.a.	3,09±0,38	21,64±1,20	0,33±0,07	0,29±0,05
Au	n.a.	n.a.	n.d.	0,01±0,01	n.d.	n.d.
Bi	n.a.	n.a.	0,39±0,23	0,59±0,08	0,63±0,08	0,62±0,08
Ce	(7,4±0,2) x10⁻³	n.a.	n.d.	0,01*	n.d.	n.d.
Cu	51,82±0,23	n.a.	10,44±5,47	19,58±2,38	21,59±5,28	21,06±3,71
Fe	1,04±0,01	n.a.	39,28±7,36	27,48±2,91	28,54±4,19	23,59±3,41
Ga	$(5,1\pm0,4) \times10^{-3}$	n.a.	0,015	0,02±0,01	n.d.	n.d.
Gd	(7,6±0,3) x10⁻³	n.a.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ni	(1,40±0,01)x10⁻¹	n.a.	(1,40±0,02)x10⁻¹	0,16±0,01	(1,64±0,03)x10⁻¹	0,15±0,02
Pb	8,58±0,29	n.a.	5,89±0,62	6,29±1,33	6,05±0,44	7,12±0,74
Si	$(1,10\pm0,04)\times10^{-1}$	n.a.	2,84±0,11	$(2,3\pm0,2)\times10^{-2}$	0,01±0,01	0,16±0,01
Sn	10,57±0,43	n.a.	5,29±0,73	2,24±0,49	11,14±1,68	3,02±0,27
Ti	4,65±0,12	n.a.	2,01±0,20	1,74±0,06	n.d.	n.d.
Y	0,41±0,01	0,46	0,49±0,05	0,38±0,08	n.d.	n.d.
Zn	$(4,10\pm0,01)\times10^{-1}$	n.a.	1,87±1,61	5,79±0,21	6,93±1,30	6,92±0,99

Observações: n.a.: não analisado; n.d.: não detectado; Valores em negrito correspondem à valores de concentração quantificados nas rotas adaptadas aos respectivos elementos; *As replicatas na análise do Ce apresentaram valores inferiores ao limite de detecção.