

EXTRAÇÃO DE ÍNDIO A PARTIR DE TELAS DE LCD DE TELEFONES CELULARES ATRAVÉS DE LIXIVIAÇÃO COM CO₂ SUPERCRÍTICO

G.P. MELLO¹, C. M. REIS¹, A. B. ARGENTA¹, E. H. TANABE¹ e D. A. BERTUOL¹

¹ Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: guilhermemello119@hotmail.com

RESUMO – O crescimento de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE) tem ganhado importância mundial. Os telefones celulares ganham destaque entre os REEE pelo ciclo de vida curto e quantidade de materiais perigosos que possuem. Nas suas telas de LCD há uma mistura de óxido de estanho (10-20%) e índio (80-90%), denominada ITO. O índio (In) é um metal precioso de recursos relativamente limitados. Assim, o presente trabalho possui como objetivo a obtenção de um método eficaz para extração de In presente em telas LCDs de telefones celulares. Foram realizadas lixiviações com CO₂ supercrítico, utilizando ácido cítrico e peróxido de hidrogênio como cosolventes, variando temperatura, tempo de processo e pressão. A concentração de In extraída foi determinada por absorção atômica (AAS), sendo recuperado cerca de 85% do metal, a uma temperatura de 80°C e pressão de 150 bar.

1. INTRODUÇÃO

O rápido crescimento das inovações tecnológicas nos últimos anos vem mudando a maneira de trabalho, comunicação e interação da sociedade. Este crescimento tão rápido das inovações faz com que os EEE se tornem obsoletos em poucos anos ou até mesmo em meses (Araújo *et al.*, 2012; Townsend *et al.*, 2011). Atualmente, entre os resíduos sólidos, os REEE são os que mais crescem no mundo, sendo este crescimento até três vezes mais rápido quando comparado com outras correntes de resíduos (Herat *et al.*, 2012).

Os telefones celulares ganham destaque entre os REEE, já que no mundo atual são considerados indispensáveis devido à facilidade que proporcionam à vida cotidiana. (Nnorom *et al.*, 2009; Williams *et al.*, 2011). Telefones celulares são constituídos basicamente por teclado, bateria, display de cristal líquido (LCD), placa de circuito impresso, antena e outros acessórios. Em sua composição podem ser encontrados cerca de 40 elementos químicos, dos quais, 20 são metais (Nnorom *et al.*, 2009; Silveira *et al.*, 2010).

Nas telas de LCDs, por exemplo, há multicamadas de materiais, entre as quais uma mistura de óxido de estanho e índio (ITO), composta de 80-90% de óxido de índio (In₂O₃) e 10-20% de óxido de estanho (SnO₂), que reveste uma das camadas de vidro. A produção de telas LCDs tem se expandido, aumentando, consequentemente, a demanda por índio. (Dodbiba *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2009).

Índio (In) é um metal precioso de recursos relativamente limitados, sua extração se dá principalmente como subproduto de minérios de zinco, variando de 1 a 100 g/t, valor menor do que seu conteúdo em telas LCDs. Os métodos mais utilizados para a recuperação de índio são as rotas pirometalúrgica e hidrometalúrgica, que incluem principalmente incineração e extração por solventes, respectivamente (Dodbiba *et al.*, 2012; Virolainen *et al.*, 2011).

A extração com fluido supercrítico (EFS) tem conquistado destaque em vários ramos industriais (Perrut, 2000). A combinação da capacidade de dissolução do líquido associado à capacidade de difusão do gás como transporte resulta em fluidos com transferência de massa melhores e com menor tempo de extração. Além disso, o poder de dissolução dos fluidos supercríticos pode ser modificado alterando a pressão de extração ou temperatura (Maul, 1999).

2. OBJETIVO

O presente trabalho possui como principal objetivo a obtenção de um método eficaz e ambientalmente amigável para extração de índio presente em telas LCDs de telefones celulares. Para isso foi utilizado processamento mecânico e operação de lixiviação com CO₂ supercrítico usando ácido cítrico, visando a utilização de menos cosolventes e otimizando o tempo de operação, quando comparado a sistemas convencionais de extração a pressões reduzidas. Além de avaliar as melhores condições de processo, em altas pressões.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Desmontagem Manual

Os aparelhos celulares foram desmontados manualmente, com o uso de objetos pontiagudos, resultando em algumas partes principais, como: carcaça polimérica, placa de circuito impresso, teclado, bateria e tela de LCD. As telas de LCD, objeto de estudo do presente trabalho, foram separadas para dar continuidade aos experimentos, enquanto as outras partes foram separadas e destinadas a diferentes fins (armazenamento e reciclagem).

3.2. Separação dos Polímeros das Telas de LCD

A etapa de remoção destes polímeros consistiu na aplicação de acetona por um período de 24 h, a temperatura ambiente, no qual as telas ficaram submersas no solvente e o recipiente permaneceu coberto para evitar a evaporação do mesmo. A proporção de telas utilizadas para o volume de acetona foi de 1:10.

3.3. Cominuição e Análise Granulométrica

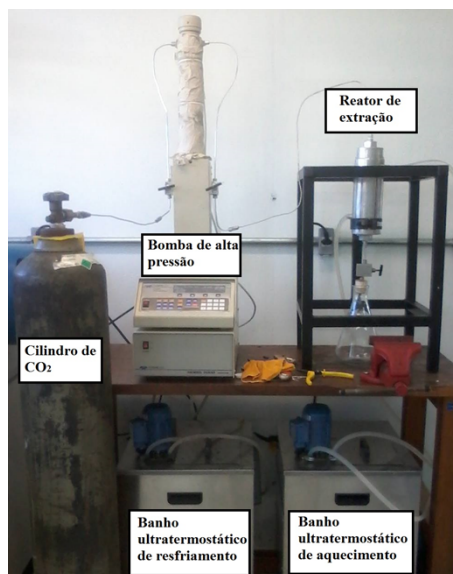
As telas de LCD passaram por uma cominuição com o objetivo de liberar os metais presentes nas mesmas. Estudos mostram que o tamanho da partícula e sua forma desempenham importante papel na extração de metais. O processo de cominuição foi realizado em um moinho de bolas, durante o período de 4 h a uma frequência de 60 Hz (rpm).

Após a etapa de cominuição, o material moído passou pela etapa de análise granulométrica. Foram utilizadas peneiras de 35, 65, 100, 200, 325 e 400 *mesh* e o fundo coletor. O processo de agitação do conjunto de peneiras foi realizado durante 30 min e após as mesmas foram pesadas para determinação da quantidade de material retido em cada fração. Após análise granulométrica, as partículas com diâmetro igual ou menor a 150 μm , das peneiras de 100, 200, 325 e 400 *mesh* foram misturadas e submetidas aos demais procedimentos realizados neste estudo.

3.4. Extração com Fluido Supercrítico

Para realização das extrações com fluido supercrítico foi utilizado o sistema mostrado na Figura 1. O reator utilizado possui volume interno de 89 mL e é constituído por aço inox 304, revestido internamente com teflon. O mesmo é encamisado, o que permite o controle de temperatura a partir de um banho ultratermostático com circulador (Quimis, modelo Q214M2). O CO_2 (99,5%) é fornecido ao sistema já pressurizado e a pressão requerida é alcançada a partir de uma bomba de alta pressão do tipo seringa (Teledyne ISCO, modelo 500D). O sistema conta também com um banho ultratermostático para resfriamento da bomba, o qual permaneceu a 4 °C durante os experimentos.

Figura 1 – Sistema utilizado para extração supercrítica.



Para todos os testes de EFS foi utilizado ácido cítrico, pois de acordo com estudos anteriores, o mesmo apresentou resultados levemente superiores a outros ácidos orgânicos em lixiviações a pressão atmosférica. A amostra de pó de LCD, a solução ácida e o peróxido de hidrogênio foram colocados no interior do reator para realização dos experimentos. Após os testes, as soluções lixiviadas foram separadas das partículas sólidas através da válvula de extração existente na saída do reator em um recipiente coletor.

Quanto à temperatura e pressão, as extrações supercríticas foram realizadas a 35 °C e 80 bar, condições levemente superiores a pressão e temperatura mínimas para CO_2 se comportar como fluido supercrítico. Primeiramente, estudou-se o efeito da variação do tempo de operação na extração de In a partir de telas de LCD, utilizando-se as melhores condições de

concentração de ácido (1M), razão S:L (1:20) e volume de peróxido (10%) determinadas por estudos anteriores em lixiviação à pressão ambiente.

Após determinação do melhor tempo de extração, foram realizados testes com diferentes temperaturas e pressões supercríticas, Tabela 1. Trabalhou-se com temperaturas de 60 e 80 °C e pressões de 100 e 150 bar para definição das condições que resultam em maior extração de In. Condições experimentais semelhantes foram utilizadas por Chou e Yang (2008) enquanto estudava a extração In utilizando CO₂ como fluido supercrítico.

Tabela 1 – Condições dos experimentos de EFS variando T e P.

Experimento	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Concentração de ácido (1M)	S:L (g:mL)	Vol. H2O2 (%)
6	30	60	80	1	1:20	10
7	30	60	100	1	1:20	10
8	30	60	150	1	1:20	10
9	30	80	80	1	1:20	10
10	30	80	100	1	1:20	10
11	30	80	150	1	1:20	10

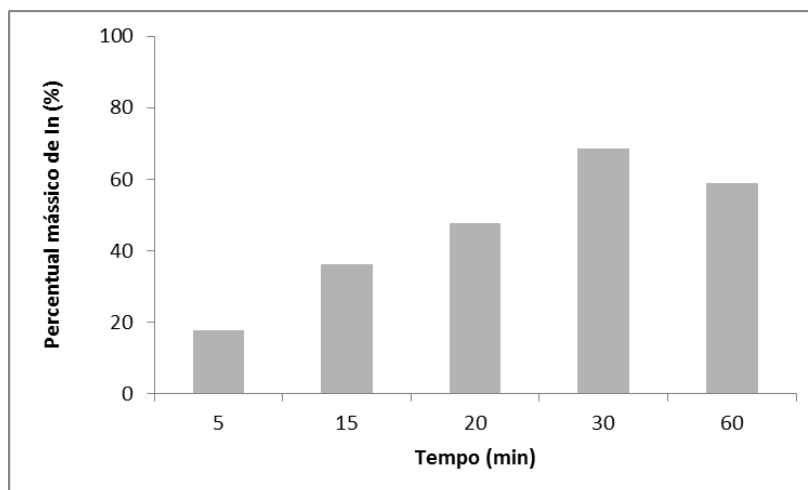
Após os experimentos, as soluções extraídas ao final das operações foram diluídas e analisadas por AAS para quantificação do In extraído.

4. RESULTADOS

Os experimentos realizados à temperatura e pressão supercrítica (T_c = 35 °C e P_c = 80 bar), onde se variou o tempo de extração entre 5 e 60 min, resultou nos dados mostrados no gráfico da Figura 2.

Como observado, a extração de In apresentou comportamento crescente à medida que o tempo de processo foi aumentando. Este comportamento seguiu até o tempo 30 min, onde se obteve a porcentagem de In extraído de 69,7%.

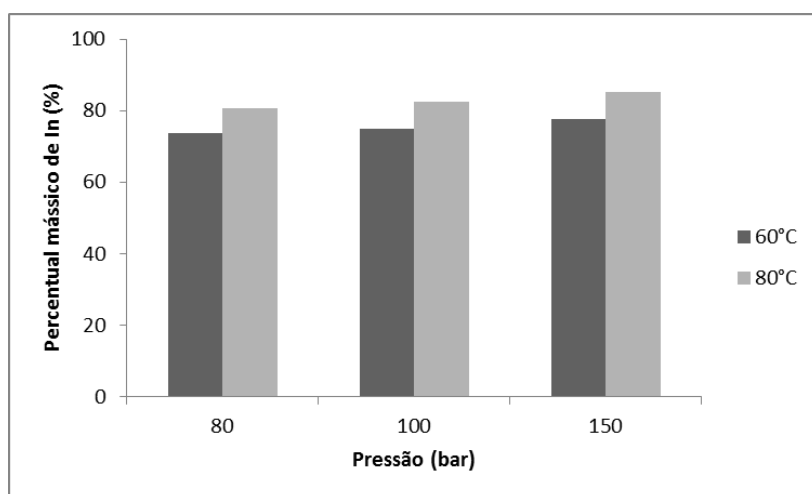
Figura 2 – Efeito do tempo no processo de EFS.



Após este período, notou-se que a concentração de In extraída decresceu, possivelmente devido à degradação do H_2O_2 , sendo este fundamental para que ocorra a extração do metal, como observado quando, em estudos anteriores, realizou-se testes sem a presença do oxidante e não obteve-se resultados satisfatórios.

Os experimentos realizados a pressões de 80, 100 e 150 bar e a temperatura de 60 e 80°C, mantendo o tempo de extração fixo (30 min), resultou nos dados mostrados no gráfico da figura 3.

Figura 3 – Efeito da temperatura e da pressão no processo de EFS.



Observa-se pela Figura 3, que a temperatura e a pressão tiveram efeitos positivos na extração do metal de interesse, onde o percentual extraído de In aumentou a medida que a pressão e temperatura fossem maiores. O maior rendimento obtido foi com pressão de 150 bar e temperatura de 80°C, obtendo-se uma porcentagem de extração de 85,3%.

5. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos nas lixiviações usando CO_2 supercrítico, foi possível determinar as melhores condições de extração de índio. A extração realizada com temperatura de 80°C e pressão de 150 bar, obteve a melhor porcentagem de metal extraído, cerca de 85,3%.

Extrações em alta pressão, utilizando CO_2 como solvente, visam a diminuição do tempo do processo, o uso de um menor volume de cosolventes e, portanto, um menor custo de processo. A partir das lixiviações em altas pressões, foi possível diminuir pela metade o tempo de processo, comparando com extrações a pressão ambiente.

Portanto, a EFS se torna uma alternativa promissora para à reciclagem de LCDs e para a obtenção de índio, porém a mesma necessita ainda de estudos e otimizações, quando se diz respeito à concentração de cosolventes e proporção sólido:líquido.

6. REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, M. G. et al. A model for estimation of potential generation of waste electrical and electronic equipment in Brazil. *Waste Management*, p. 335–342, Oct. 2012.
- CHOU, W. L.; YANG, K. C. Effect of various chelating agents on supercritical carbon dioxide extraction of indium (III) ions from acidic aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 154, p. 498-505, 2008.
- DODBIBA, G. et al. Leaching of indium from obsolete liquid crystal displays: Comparing grinding with electrical disintegration in context of LCA. *Waste Management*, p. 1937–1944, June 2012.
- HERAT, S.; AGAMUTHU, P. E-waste: a problem or an opportunity? Review of issues, challenges and solutions in Asian countries. *Waste Management & Research*, p. 1113-1119, July 2012.
- LIU, H.; WU, C.; LIN, Y.; CHIANG, C. Recovery of indium from etching wastewater using supercritical carbon dioxide extraction. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 172, p. 744–748, Aug. 2009.
- MAUL, A. A. Fluidos Supercríticos: situação atual e futuro da extração supercrítica. *Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*, n.11, p.42-46, 1999.
- NNOROM, I. C.; OHAKWE, J.; OSIBANJO, O. Survey of willingness of residents to participate in electronic waste recycling in Nigeria – A case study of mobile phone recycling. *Journal of Cleaner Production*, p. 1629–1637, Aug. 2009.
- NNOROM, I. C.; OSIBANJO, O. Toxicity characterization of waste mobile phone plastics. *Journal of Hazardous Materials*, p. 183–188, Mar. 2009.
- PERRUT, M. Supercritical Fluid Applications: Industrial Developments and Economic Issues. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 39, n. 2, p. 4531-4535, 2000.
- TOWNSEND, T. G. Critical Review: Environmental Issues and Management Strategies for Waste Electronic and Electrical Equipment. *Journal of the Air & Waste Management Association*, p. 587-610, June 2011.
- VIROLAINEN, S.; IBANA, D.; PAATERO, E. Recovery of indium from indium tin oxide by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, p. 56–61, Jan. 2011.
- WILLIAMS, I. D.; OGONDO, F. O.; CHERRETT, T. J. How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes. *Waste Management*, p. 714–730, Dec. 2011.