

Recuperação de Índio em Monitores de Cristal Líquido

Tiago Manuel Correia dos Santos

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia de Materiais

Orientadores: Prof. Fernanda Maria Ramos da Cruz Margarido
Dr. Carlos Alberto Gonçalves Nogueira

Júri:

Presidente: Prof. Maria Amélia Martins de Almeida

Orientador: Prof. Fernanda Maria Ramos da Cruz Margarido

Vogal: Prof. Carlos Alberto Alonso da Costa Guimarães

Outubro de 2016

Página intencionalmente deixada em branco

Agradecimentos

Gostaria de começar por agradecer à Professora Fernanda Margarido, orientadora desta dissertação, pela oportunidade que me deu para realizar este trabalho. Agradeço a sua disponibilidade, dedicação, ajuda e toda a orientação que me deu ao longo deste trabalho.

O meu mais sincero obrigado ao Doutor Carlos Nogueira, orientador desta dissertação, por toda a disponibilidade, interesse e ajuda na realização deste trabalho. Agradeço todo o apoio que me deu nos ensaios experimentais e por todo o conhecimento que me transmitiu.

À Li + Ion Force – Baterias e Componentes, SA por ter fornecido os monitores LCD

Ao LNEG pela disponibilização de todo o material e equipamento que permitiram a realização deste trabalho.

A todas as pessoas com quem me cruzei no LNEG por me terem acolhido tão bem e pela simpatia que sempre demonstraram para comigo.

Ao Chico, ao Salvaterra e ao Calado pelas infinitas conversas que foram acompanhando a realização desta tese.

Ao Pika e ao Bravo, um especial agradecimento pela imensa amizade. Vocês não sabem o quanto foram importantes em todo este percurso académico.

Um obrigado a toda a minha família pelo interesse, preocupação e apoio no decorrer destes últimos anos.

À minha irmã, por ser a “pucaruri” que qualquer irmão gostaria de ter.

À Mariana, minha namorada, por toda a paciência, compreensão, incentivo e carinho que teve para comigo.

E por último, e em especial, quero agradecer aos meus pais. Obrigado por todo o esforço que fizeram para que o meu percurso académico fosse uma realidade. Não há palavras que consigam exprimir o quanto vos agradeço toda a preocupação, apoio e ajuda que sempre me deram.

Página intencionalmente deixada em branco

Resumo

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de soluções versáteis e eficientes para a reciclagem de painéis LCD.

Nesse sentido, cento e treze monitores LCD de diferentes marcas foram manualmente desmontados sendo os diferentes componentes identificados, classificados e pesados com o objetivo de se realizar um balanço mássico e, de identificar possíveis diferenças entre os diferentes fabricantes de monitores LCD. Não foram observadas quaisquer diferenças entre os fabricantes.

No processo de fragmentação verificou-se que a utilização de um moinho de lâminas mostrou-se mais adequado à fragmentação de painéis LCD, ao contrário do fragmentador de garras.

O material fragmentado foi caracterizado granulometricamente por crivagem por via húmida e seca. A crivagem por via húmida não se mostrou adequada para o material resultante da fragmentação dos painéis LCD. Verificou-se que o índio se concentra principalmente nas frações mais finas, tendo ocorrido perdas de material fino rico em índio na operação de fragmentação. O teor de índio dos painéis LCD varia entre os 192 mg In/kg de painel LCD e os 217 mg In/kg de painel LCD.

Após a caracterização físico-química do resíduo, este foi lixiviado com soluções de H_2SO_4 1M (a quente e durante 2h). Neste processo, verificou-se que a granulometria do material possui uma grande influência sobre os tempos de lixiviação.

A eficiência da operação de lixiviação é dependente de vários parâmetros, nomeadamente a concentração do H_2SO_4 e pela interação entre a relação líquido/sólido e a velocidade de agitação.

Palavras-Chave: Painéis LCD, Índio, Recuperação de Índio

Página intencionalmente deixada em branco

Abstract

The goal of this work is the development of versatile and efficient solutions for the recycling of Liquid Cristal Displays (LCD) panels.

Accordingly, one hundred and thirteen LCD monitors from different manufactures were manually dismantled and different parts were identified, sorted and weighed in order to perform a mass balance and, to identify possible differences between the different LCD manufacturers. No differences were observed between the different manufactures.

In the shredding process, it was found that the cutting mill showed to be more suitable than the grab shredder.

The shredded material was granulometrically characterized by wet and dry sieving. Only the dry sieving was suitable for the sieving of the material resulting from the shredded LCD panels. It was verified that there is an increase in the indium content with size grain decrease. It was verified that loss of indium in the fragmentation operation occurred. The indium content of a LCD panel varies 192 mg In/kg of LCD panel and 217 mg In/kg of LCD panel.

After physical-chemistry characterization of the residue, this was leached with H_2SO_4 1M (at high temperatures and during 2 hours). In this process, it was verified that the granulometry of the material have a high influence in the leaching times.

The efficiency of the leaching operation is dependent of various parameters, namely, the concentration of H_2SO_4 and the interaction between the liquid/solid relation and the stirring speed.

Keywords: LCD Panels, Indium, Recovery of Indium

Índice

Agradecimentos.....	iii
Resumo	v
Abstract.....	vii
Lista de figuras	xi
Lista de tabelas	xiii
Lista de abreviaturas	xiv
Introdução.....	1
1.1 – Considerações Gerais	1
1.2 – Apresentação do Problema	1
1.3 – Objetivo e Enquadramento do Trabalho Proposto	2
Estado da Arte	5
2.1 - Matérias-Primas Críticas	5
2.2 - Índio	7
2.3 – Constituição do Monitor LCD.....	11
2.3.1 Fonte Luminosa.....	12
2.3.2 Sistema Ótico.....	13
2.3.3 Painel LCD	14
2.4 - Funcionamento dos Monitores LCD.....	17
2.5 – A diretiva REEE e os Monitores LCD	19
2.6 – Reciclagem de Monitores LCD	21
2.7 - Reciclagem e Recuperação do Índio.....	24
Metodologia Experimental	27
3.1 - Material Utilizado	27
3.2 - Processamento Físico	28
3.2.1 Desmantelamento Manual	28
3.2.2 Fragmentação	28
3.3 – Processamento Químico	30
3.3.1 Análise Química	30

3.3.2 Ensaio de Lixiviação.....	31
3.3.2.1 Ensaio de Lixiviação Preliminares.....	32
3.3.2.2 Ensaio de Lixiviação Sistemáticos	32
3.4 - Caracterização Morfológica.....	33
3.5 – Planos Fatoriais de Ensaio	34
3.5.1 Análise da Variância dos Fatores	37
3.5.2 Determinação do Modelo de Regressão Polinomial.....	38
Resultados e Discussão.....	41
4.1 – Processamento Físico dos Painéis LCD	41
4.1.1 Desmantelamento Manual	41
4.1.2 Fragmentação e Crivagem dos Painéis LCD.....	46
4.1.2.1 Crivagem a Seco	47
4.1.2.2 Crivagem por Via Úmida	48
4.1.3 Caracterização Física: Análise por Lupa Estereoscópica	49
4.2 – Processamento Químico dos Painéis LCD.....	51
4.2.1 Caracterização Química dos Painéis LCD.....	51
4.2.1.1 Determinação do Teor de Índio do Material Fragmentado	51
4.2.1.2 Teor de Índio em função da Granulometria	53
4.2.2 Avaliação da Necessidade da Redução de Calibre dos Painéis LCD por moagem	56
4.2.3 Estudo da Lixiviação do Índio - Programa Fatorial de Ensaio	59
4.2.3.1 Fatores e Níveis	60
4.2.3.2 Resultados do programa fatorial de ensaios.....	61
4.2.3.3 Influência do Tempo	65
4.2.3.4 Caracterização do Material Lixiviado e da Solução de Lixiviação	68
Conclusões e Trabalhos Futuros	71
5.1- Conclusões	71
5.2 -Trabalhos Futuros.....	72
Bibliografia	73
Anexos.....	77

Lista de figuras

Fig 2.1: Principais produtores de matérias-primas críticas [12].	7
Fig 2.2: Produção mundial de índio de 2010 a 2015 [17] [18] [19] [20] [21].	8
Fig 2.3: Distribuição do consumo mundial de índio em 2009 [16].	9
Fig 2.4: Variação do preço do Índio desde 1987 até 2014 [24].	9
Fig 2.5: Aplicações de índio [16].	10
Fig 2.6: Previsão do consumo de índio nas principais aplicações e da produção de índio primário [16].	11
Fig 2.7: Constituição típica de um monitor desktop [29].	12
Fig 2.8: Taxa de penetração de unidades backlight LED em monitores LCD de 10 polegadas [33].	13
Fig 2.9: Esquema do sistema ótico dos monitores LCD de computadores portáteis [34].	13
Fig 2.10: Funcionamento de uma placa condutora de luz [32].	14
Fig 2.11: Folhas Difusoras. a) Bulk; b) Superficial [34].	14
Fig 2.12: Estrutura de um painel LCD [36].	15
Fig 2.13: Detalhe dos Filtros Coloridos RGB [39].	15
Fig 2.14: Micrografia de um painel AM LCD [39].	16
Fig 2.15: Representação da orientação helicoidal dos cristais líquidos [39].	16
Fig 2.16: Arranjo molecular dos cristais líquidos calamíticos na fase nemática [39].	17
Fig 2.17: Influência da polarização no comportamento da luz num monitor LCD [30].	18
Fig 2.18: Funcionamento de um monitor TN LCD [6].	19
Fig 2.19: Fluxo de índio numa produção de filmes ITO [53].	24
Fig 3.1: Fluxograma.	27
Fig 3.2: A) Moinho de lâminas; B) Rotor.	28
Fig 3.3: Porções de monitor LCD.	29
Fig 3.4: Agitador Eletromagnético de Peneiros.	29
Fig 3.5: Espectrómetro de absorção atômica.	30
Fig 3.6: A) Esquema da montagem laboratorial utilizada nos ensaios de lixiviação; B) Ensaio de lixiviação.	33
Fig 4.1: Remoção de um monitor LCD de um computador portátil: a) Frente; b) Verso.	41
Fig 4.2: a) Frente de um monitor LCD; b) Verso de um monitor LCD.	41
Fig 4.3: Componentes de um monitor LCD. a) Esquadria Metálica; b) Esquadria Plástica; c) Unidade de Backlight;	42
Fig 4.4: Estrutura de um monitor LCD.	43
Fig 4.5: Diferentes tipos de fontes luminosas.	43
Fig 4.6: Rácio painel LCD / peso total do monitor LCD.	45
Fig 4.7: Distribuição dos pesos dos painéis LCD por tamanho e respetivo desvio padrão.	46

Fig 4.8: Peso relativo (%) dos componentes de um monitor LCD.	46
Fig 4.9: Fragmentos resultantes do moinho de garras.	47
Fig 4.10: Curvas cumulativas inferiores para os painéis LCD com o moinho de lâminas utilizando um crivo de 1mm.	47
Fig 4.11: Comparação das curvas cumulativas inferiores obtidas após crivagem a seco e crivagem por via húmida.	48
Fig 4.12: Crivo de 710 μm após operação de crivagem a húmido	49
Fig 4.13: Imagens obtidas com a lupa estereoscópica das frações granulométricas (ampliação de 1x): a) 1000 μm ; b) 710 μm ; c) 500 μm ; d) 355 μm ; e) 250 μm ; f) 180 μm ; g) 125 μm ; h) Inferior a 125 μm	49
Fig 4.14: Imagens obtidas com a lupa estereoscópica das frações granulométricas: a) 1000 μm (2x ampliado); b) 355 μm (2x ampliado); c) 125 μm (3x ampliado); d) Inferior a 125 μm (6,3x ampliado).	50
Fig 4.15: Imagens obtidas com a lupa estereoscópica das duas camadas de vidro LCD: a) Vidro com o filtro RGB (6x ampliado); b) Vidro com camada TFT (6,3 x ampliado)	50
Fig 4.16: Resultados das diferentes condições de ataque.	52
Fig 4.17: Teor de índio em função da granulometria do material.	54
Fig 4.18: Teor de índio em função de algumas granulometrias para outras marcas de monitores LCD.	55
Fig 4.19: Material não fragmentado utilizado nos ensaios de lixiviação preliminar.	56
Fig 4.20: Índio lixiviado em função do tempo: comparação entre amostra fragmentada em moinho e amostras cortas em pedaços de grande dimensão.	57
Fig 4.21: Curvas cumulativas inferiores do material utilizado para os ensaios de lixiviação sistemáticos.	58
Fig 4.22: Teor de índio lixiviado em função do tempo para amostras fragmentadas sem grelha e com grelha de 2, 4 e 10 mm.....	59
Fig 4.23: Efeito dos fatores e limite de significância para a lixiviação do índio (a linha horizontal vermelha corresponde ao valor do efeito a que corresponderia um valor-p de 0,05).	63
Fig 4.24: Variação do rendimento da lixiviação do Índio ao longo do tempo.....	66
Fig 4.25: Comparação do rendimento da lixiviação do índio ao longo do tempo entre os ensaios previamente realizados e o ensaio realizado no ponto central do plano.	67

Lista de tabelas

Tabela 2.1: Matérias-primas críticas para a União Europeia	6
Tabela 2.2: Quantidade típica de mercúrio nas lâmpadas CCFL de computadores portáteis.	21
Tabela 3.1: Condições operacionais utilizadas na análise de EAA.	31
Tabela 3.2: Matriz de ensaios de um plano fatorial do tipo 2^3	35
Tabela 4.1: Caracterização mássica dos componentes dos monitores LCD.	44
Tabela 4.2: Diâmetros característicos resultantes da fragmentação.	48
Tabela 4.3: Condições de ataque testados.	52
Tabela 4.4: Teor de índio por kg de fração.	55
Tabela 4.5: Fatores e níveis para o programa fatorial de ensaios de lixiviação.	61
Tabela 4.6: Matriz de ensaios do plano fatorial de ensaios da lixiviação do índio e respostas obtidas.	62
Tabela 4.7: Estimativa dos efeitos e análise de variância no plano fatorial para lixiviação com H_2SO_4	63
Tabela 4.8: Análise da variância do modelo polinomial no plano fatorial para a lixiviação dos painéis LCD.	65
Tabela 4.9: Caracterização do material lixiviado e da solução de lixiviação.	68

Lista de abreviaturas

ABS – Acrilonitrilo-butadieno-estireno

AM LCD- LCD de matriz ativa (Active Matrix LCD)

CCFL – Lâmpada Fluorescente de Cátodo Frio (Cold-Cathode Fluorescent Lamps)

EAA – Espectrometria de Absorção Atômica

EU – União Europeia

FPD – Flat Panel Displays

HIPS – Poliestireno de Elevado Impacto

ITO – Óxido de Índio e Óxido de estanho (Indium Tin Oxide)

LCD- Ecrã de Cristais Líquidos (Liquid Crystal Displays)

LED – Díodo Emissor de Luz (Light-Emitting Diode)

PC – Policarbonato

PMMA - Polimetil-metacrilato

PVD- Deposição Física em Fase de Vapor (Vapor Physical Deposition)

REEE -Resíduos provenientes de equipamentos elétricos e eletrónicos

RGB – Red Green Blue

RoHS – Restrição de Substancias Perigosas (Restriction of Hazards Substances)

TFT – Transístor de Filmes Finos (Thin Film Transistor)

TN – Twisted Nematic

Capítulo 1

Introdução

1.1 – Considerações Gerais

Os resíduos de equipamento elétrico e eletrónico (REEE) são atualmente o fluxo que apresenta maior crescimento a nível mundial, com uma taxa de crescimento estimada entre 3% e 5% ao ano [1]. Estima-se que em 2020 os REEE atinjam as 12,3 milhões de toneladas [2].

A reciclagem dos REEE é uma área extremamente importante, não só do ponto de vista económico, mas também ambiental, pelo facto de estes resíduos serem constituídos por elementos químicos críticos, valiosos e perigosos. Além disso, a reciclagem dos produtos em fim de vida fecha o ciclo de vida dos materiais, ou seja, permite atingir os objetivos da economia circular [3].

Muitos dos materiais constituintes dos REEE, pelo seu valor económico e tecnológico e pelo risco de fornecimento são considerados como críticos pela União Europeia (EU). Esta situação levou a que a UE tenha adotado para este tipo de matérias-primas uma estratégia que assegure um acesso aos mercados internacionais, nas mesmas condições que outros concorrentes industriais e que reforce a eficiência global dos recursos, promovendo a reciclagem de forma a reduzir o consumo de matérias-primas primárias na EU.

O índio é considerado uma matéria-prima crítica, sendo utilizado em filmes de revestimento finos usados em dispositivos de ecrã plano (na linguagem anglo-saxónica, Flat Panel Displays, FPD) e em painéis fotovoltaicos.

A criticalidade do índio provém da sua importância económica para a UE e do risco do seu fornecimento, pois o maior produtor mundial de índio é a China, um país que é considerado pela EU como politicamente instável e que no passado já criou restrições à exportação de índio [4].

1.2 – Apresentação do Problema

A influência dos LCD (na linguagem anglo-saxónica, Liquid Crystal Displays) na sociedade moderna é imensurável. Este tipo de equipamentos é omnipresente em equipamentos eletrónicos, variando de instrumentos de controlo (como termostatos) até monitores de computador, televisões ou telemóveis[5].

Em 2010 a indústria global dos LCDs foi avaliada em cerca de 115 mil milhões de dólares, prevendo-se um valor de 200 mil milhões para 2016 [6]. Estima-se que cerca de 2,5 mil milhões de LCDs estão próximos de atingir o seu fim de vida e, previsões mais conservadoras estimam um crescimento nas vendas de 16% a 28% a cada cinco anos [7]. Por outro lado, as previsões referem que o tempo de vida

útil destes equipamentos deverá reduzir-se nos próximos tempos, pelo que a reciclagem dos LCDs se torna imperativa [8].

Um monitor LCD é constituído por um painel LCD, uma fonte luminosa, uma placa de circuito impressa (PCI) e um sistema ótico. O componente de maior interesse é o painel LCD, pois é neste que se encontram diversos elementos valiosos, em especial, o índio sob a forma de óxido de índio dopado com óxido de estanho (ITO). Algumas substâncias perigosas, como o mercúrio, poderão estar presentes na fonte luminosa. Como tal, a colocação em aterros, ou a incineração de monitores LCD que atingiram o seu fim de vida, não são apenas um desperdício de recursos (visto que vidro, plásticos e metais preciosos podem ser recuperados) mas podem gerar impactos ambientais negativos. Assim, é necessário recorrer ao uso das melhores tecnologias para o tratamento de monitores LCD. A juntar a este facto, o constante aumento da procura de bens eletrónicos que contêm algum tipo de dispositivo LCD provocou um aumento no consumo de índio o que é um desafio para a indústria da produção de índio.

Futuramente, os REEE poderão ser uma fonte de materiais críticos, contudo, atualmente a taxa de reciclagem de índio é inferior a 1%. As maiores limitações para a reciclagem de índio são a elevada taxa de dissipação (perdas em outros fluxos de materiais e em aterros) e as práticas ineficientes de reciclagem dos REEE. [9]

1.3 – Objetivo e Enquadramento do Trabalho Proposto

Esta dissertação tem como objetivo o estudo de soluções versáteis e eficientes para a reciclagem de índio presente em painéis LCD. A investigação centrou-se no metal índio que compõe electrodo de ITO existente em painéis LCD, através de tecnologias de desmantelamento, fragmentação e hidrometalúrgicas.

A metodologia adotada no trabalho experimental consistiu no desmantelamento manual dos monitores, seguindo-se uma operação de triagem dos diferentes componentes que constituem um monitor LCD de modo a efetuar-se a sua caracterização e balanço mássico, no sentido de se averiguar a existência de diferenças entre os diversos produtores. Os painéis LCD foram fragmentados, tendo-se estudado o processo de crivagem para avaliar as diferenças entre as operações de crivagem por via seca e por via húmida. O material fragmentado foi depois submetido a um estudo de caracterização física e morfológica recorrendo a uma lupa estereoscópica. Os ensaios de lixiviação foram efetuados utilizando o método fatorial de ensaios, de modo a avaliar o efeito simultâneo das variáveis em estudo, nestes ensaios. Os teores de índio foram medidos através da técnica de espectrometria de absorção atómica.

Em síntese, no capítulo 1 desta dissertação é efetuada uma introdução sobre este tema, apresentando-se uma ideia geral sobre a gestão dos resíduos, o seu mercado e uma contextualização do problema estudado.

No capítulo 2 é abordada a temática das matérias-primas críticas para a UE e é realizado um levantamento dos aspetos mais importantes do índio, nomeadamente, a sua história, aspetos mineralógicos, a sua economia e principais aplicações. Neste capítulo é também abordada a reciclagem de monitores LCD.

No capítulo 3 é apresentado o material e os equipamentos utilizados na realização desta dissertação. Estão também sumarizadas as metodologias adotadas no decorrer deste trabalho e a razão da opção tomada.

No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos e respetiva discussão. No capítulo 5 encontram-se as conclusões obtidas e são formuladas algumas propostas de trabalho futuro nesta área.

Capítulo 2

Estado da Arte

2.1 - Matérias-Primas Críticas

As matérias-primas são essenciais para a produção de bens de consumo e para o funcionamento das sociedades modernas. A economia da UE está fortemente dependente do acesso, a preços reduzidos, de matérias-primas minerais.

A Europa encontra-se numa posição vulnerável. Por um lado, é altamente dependente de importações de muitas matérias-primas, que são cada vez mais afetadas pelo aumento da procura por parte de economias emergentes, e pelo aumento do número de medidas de políticas nacionais que rompem com as operações normais dos mercados globais. Além disso, a produção de muitos materiais encontra-se concentrada num pequeno número de países. Adicionalmente, os “metais de alta tecnologia” são maioritariamente subprodutos resultantes da mineração ou da produção de metais industriais “mais tradicionais” como o cobre, zinco ou alumínio, o que significa que a sua disponibilidade está fortemente dependente da produção primária. Por este facto, no ano 2000, a EU constatou uma crise de aprovisionamento, quando o “boom” dos telemóveis levou a uma súbita procura de tântalo. Estas situações poderão ocorrer com maior frequência devido aos múltiplos usos destes elementos químicos, pelo que não serão de excluir estrangulamentos temporários no aprovisionamento [10]. Por outro lado, apesar de a UE ainda possuir depósitos valiosos e muito potencial geológico inexplorado e subaproveitado, a sua exploração e extração enfrenta um aumento de competição por outro tipo de utilização dos terrenos e, pelo facto de atualmente a exploração se realizar num ambiente altamente regulado [11].

O progresso tecnológico e a melhoria na qualidade de vida estão também intrinsecamente relacionados ao acesso a um número crescente de matérias-primas. O rápido desenvolvimento de bens de alta tecnologia ao longo das últimas décadas levou a uma alteração nos padrões de procura de matérias-primas. O crescimento do uso de “touch screens” e televisões LCD está dependente do fornecimento de índio, que há umas décadas atrás era utilizado apenas num nicho de aplicações. O aumento da complexidade e sofisticação de certos produtos, considerados atualmente indispensáveis para o estilo de vida moderno, leva a um aumento do número de materiais usados na sua produção. Por exemplo, nas últimas três décadas o número de materiais utilizados nas placas de circuito impresso aumentou 10 vezes. O aumento do desempenho ambiental está também relacionado com certas matérias-primas. Emissões de escape de motores de combustão interna são controlados através de conversores catalíticos que contêm metais do grupo da platina, muitas turbinas de vento utilizam ímanes que contêm terras raras e painéis solares dependem de metais como o silício, telúrio e índio.

Deste modo, garantir um acesso a certas matérias-primas de forma confiável, sustentável e sem distorções é uma preocupação crescente em todo o mundo, e em especial, dentro da EU. Como

consequência destas circunstâncias, dentro da estrutura de trabalho da Iniciativa de Matérias-Primas foi identificado uma lista de matérias-primas críticas ao nível da UE [12].

A criticalidade de uma matéria-prima é baseada em dois critérios: importância económica e risco de fornecimento [10]. A escassez geológica não é tida como fator de criticalidade pois não é considerada como impactante no horizonte temporal dos estudos (10 anos), e porque as projeções das reservas globais de matérias-primas não são consideradas como indicadores de confiança a longo prazo. [11]

O principal risco de fornecimento provém, segundo a UE, de problemas geopolíticos onde o fornecimento pode ser interrompido devido a agitações políticas e sociais [10]. O facto de as fontes de matérias-primas mais importantes do ponto de vista tecnológico estarem localizadas em partes do globo que não têm um sistema de mercado e/ou são politicamente e/ou economicamente instáveis comporta riscos [12].

No entanto, este critério está principalmente ligado à produção primária, visto que a existência de produção secundária reduz o risco de fornecimento, através de produtos em fim de vida. O risco de fornecimento é também afetado pela falta de matérias-primas substitutas (em preço e desempenho). Assim, os riscos de fornecimento são considerados como uma combinação dos seguintes fatores:

- Existência de matérias-primas substitutas;
- Taxa de reciclagem de produtos em fim de vida;
- Problemas geopolíticos.

Desde 2013 que 20 matérias-primas foram identificadas como sendo críticas, encontrando-se listadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Matérias-primas críticas para a União Europeia

Antimónio	Magnesite
Berílio	Magnésio
Borato	Grafite Natural
Crómio	Nióbio
Cobalto	Metais do Grupo da Platina
Carvão Metalúrgico	Fosforite
Fluorite	Terras Raras (Pesadas)
Gálio	Terras Raras (Leves)
Germânio	Silício
Índio	Tungsténio

Os principais produtores destas matérias-primas encontram-se representados na Fig 2.1, sendo notória a importância da China, como o país mais influente em termos de fornecimento global [12].

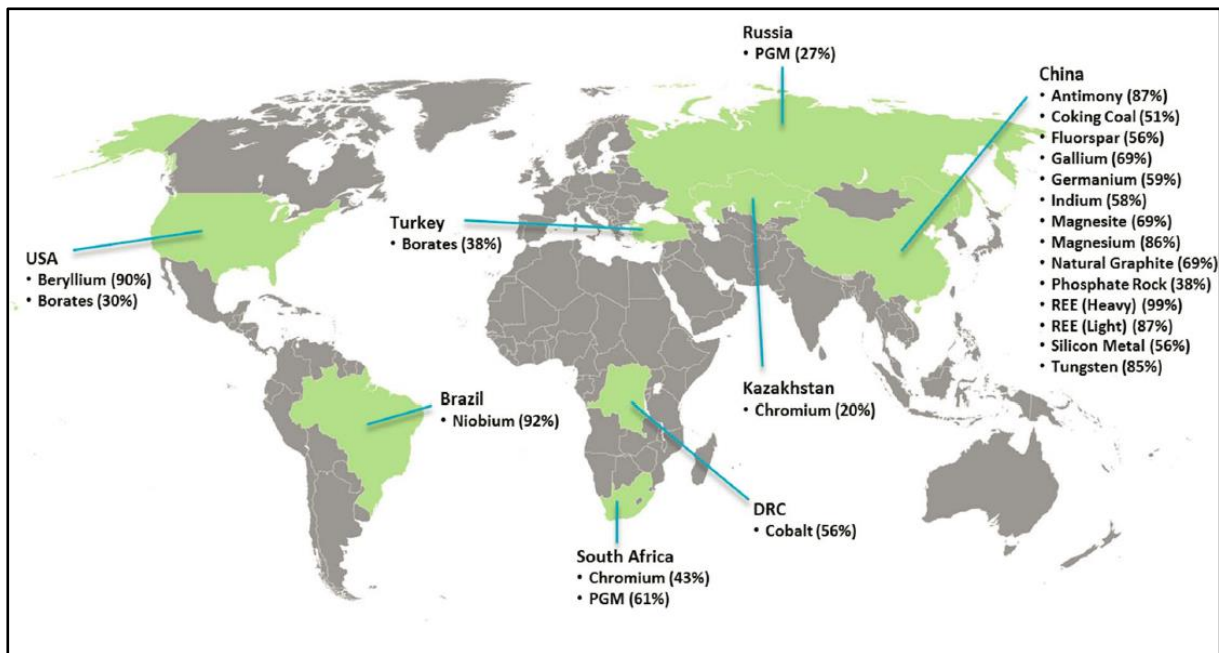


Fig 2.1: Principais produtores de matérias-primas críticas [12].

Apesar de alguns Estados-Membros da UE seguirem políticas específicas em relação às matérias-primas críticas, não existe até ao momento uma resposta política integrada, a nível comunitário, que assegure uma oferta suficiente, a preços justos e isentos de distorções. A UE propõe a adoção de uma estratégia que deve assentar nos três pilares seguintes:

- Assegurar um acesso às matérias-primas nos mercados internacionais, nas mesmas condições que outros concorrentes industriais;
- Estabelecer, na UE, as condições-quadro adequadas para promover o aprovisionamento sustentável de matérias-primas de fontes europeias;
- Reforçar a eficiência global dos recursos e promover a reciclagem, por forma a reduzir o consumo de matérias-primas primárias na UE e diminuir a dependência relativa das importações [10].

2.2 - Índio

O índio (In) foi descoberto em 1863 por Ferdinand Reich e Theodor Richter, na Escola de Minas de Freiberg na Alemanha, enquanto estes estudavam um minério de zinco (esfalerite) de um depósito de tálio. A espectroscopia de um revestimento desconhecido levou à identificação de linhas espectrais características de cor anil (em inglês índigo) em vez do espectro do tálio. A este novo elemento foi atribuído o nome de índio [13].

O índio, de número atômico 49 e peso atômico 114,82 é um elemento metálico que faz parte do grupo 13 da tabela periódica. Macio, dúctil e com uma cor branca prateada brilhante possui uma estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado [14].

Apesar de associado a minérios de estanho, chumbo, cobre e ferro, o índio é encontrado de forma mais comum associado à esfalerite (ZnS). O índio é recuperado após o processamento de concentrados do metal base, quase exclusivamente como subproduto do processamento de zinco [15]. Como está intrinsecamente ligado à produção de zinco, a produção comercial de índio, é obtida através de resíduos de zinco, escória, poeiras e subprodutos metálicos na fundição de zinco.

A abundância de índio na crosta terrestre é estimada em 0,05 ppm para a crosta continental e 0,072 ppm para a crosta oceânica [13]. Em 2012, as reservas mundiais foram estimadas em 50000 toneladas contidas em minerais de zinco e de cobre. O teor médio de índio em depósitos de zinco varia consideravelmente com a localização, desde 1 ppm até quantidades de 100 ppm [16].

Em 2015, estimou-se que a produção mundial de índio tenha sido de 755 toneladas, sendo a China o maior produtor mundial. Nos últimos 4 anos, a Coreia do Sul tem-se destacado como segundo maior produtor mundial. O maior produtor Europeu até 2012 foi a Bélgica. No entanto, a partir de 2013 a França tornou-se o maior produtor europeu com produções de 33, 43 e 38 toneladas por ano, respetivamente, em 2013, 2014 e 2015. Outros países produtores de índio são: Rússia, Brasil, Peru e Alemanha [17]. Na Fig 2.2 encontra-se a produção de índio entre 2010 e 2015.

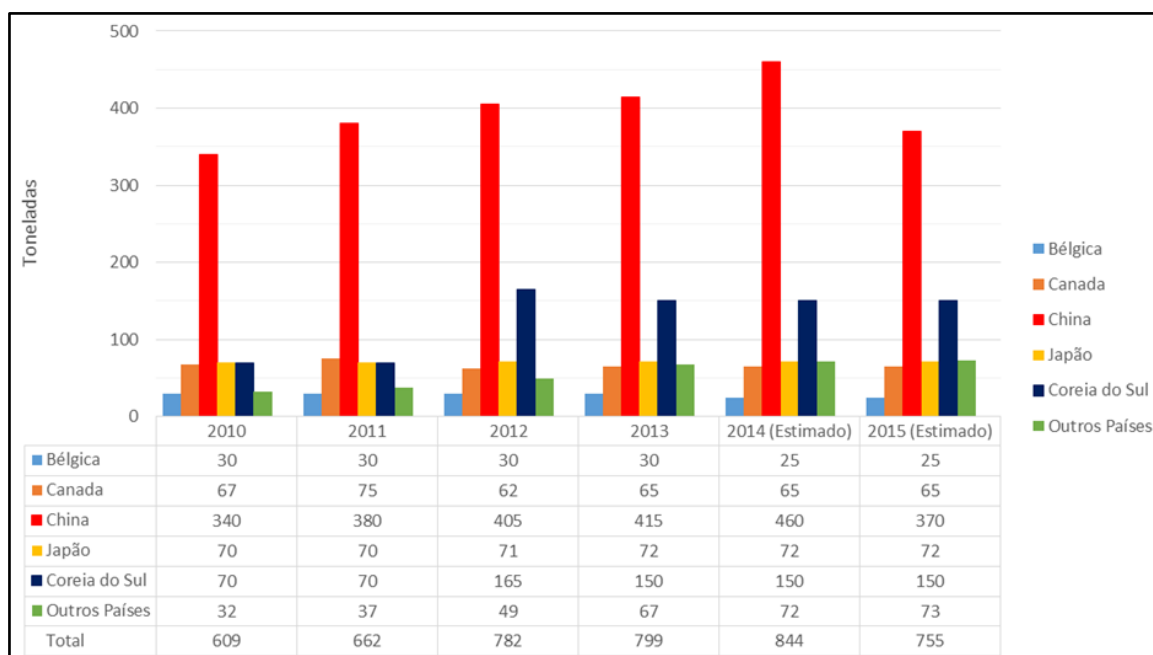


Fig 2.2: Produção mundial de índio de 2010 a 2015 [17 - 21].

Os principais consumidores de índio são países industrialmente desenvolvidos, com produção de alta tecnologia. O Japão é o maior consumidor de índio, sendo que em 2009 consumiu cerca de 602 toneladas, como se verifica na Fig 2.3. Estima-se que o consumo japonês em 2010 tenha aumentado

em 20%. Os Estados Unidos da América e a China são também grandes consumidores de índio [22]. Em 2014, o consumo global de índio rondou as 1500 toneladas [23]

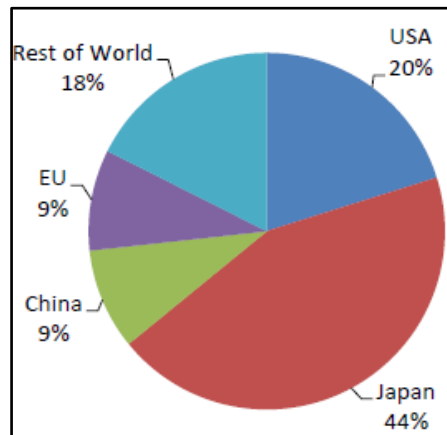


Fig 2.3: Distribuição do consumo mundial de índio em 2009 [16].

Devido à elevada dependência do fornecimento do índio em relação à indústria de produção de zinco, os preços do índio têm, historicamente, sido bastante voláteis. O aparecimento de novas aplicações leva a uma escassez de fornecimento. O maior pico de preço registado, em 2005, coincidiu com a entrada de televisões LCD no mercado, e mais recentemente, a queda de preço em 2012 deveu-se ao decréscimo do consumo japonês registado nos primeiros meses desse ano [16]. A variação do preço do índio entre 1987 e 2014 encontra-se na Fig 2.4.

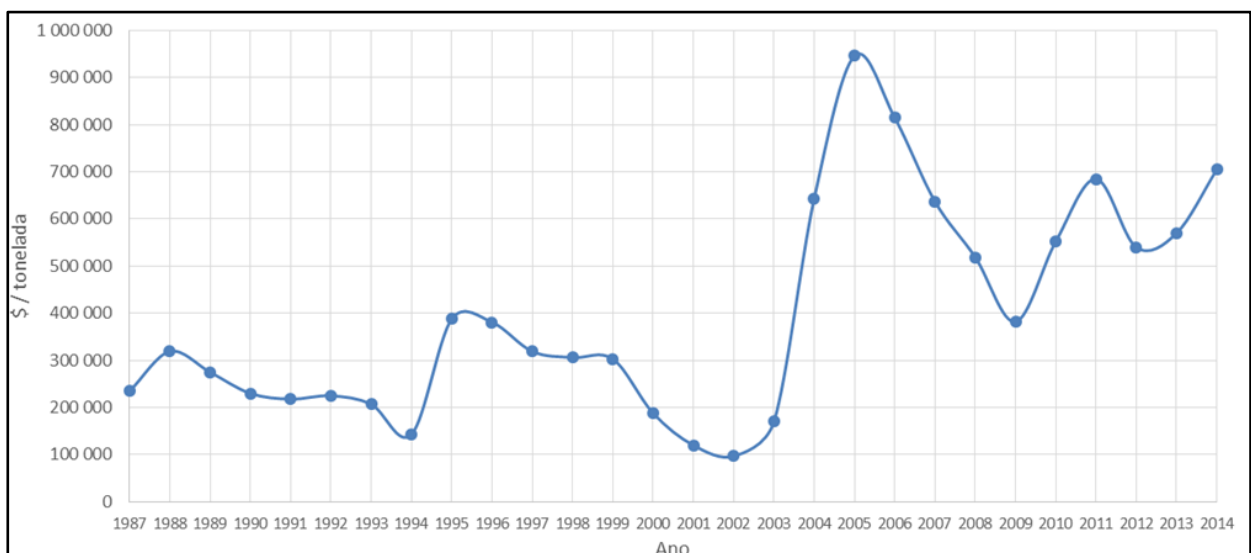


Fig 2.4: Variação do preço do Índio desde 1987 até 2014 [24].

A maior utilização de índio é na forma de óxido de índio dopado com óxido de estanho (indium tin oxide, ITO). O ITO é uma mistura de óxido de índio (III), In_2O_3 , e óxido de estanho (IV), SnO_2 , tipicamente 90 %wt In_2O_3 e 10%wt SnO_2 . É um material transparente quando depositado como um filme de espessura de 1000 a 3000 angstroms e, quando depositado como revestimento sobre um vidro, funciona como

um condutor elétrico transparente. Esta deposição é normalmente efetuada por técnicas de deposição física de vapor (PVD). Estes revestimentos de ITO são principalmente usados em FPD utilizados em televisores, telemóveis, monitores de computadores portáteis e computadores desktop, *tablets*, máquinas fotográficas e outros dispositivos eletrónicos [25].

A segunda maior utilização de índio é em ligas de baixo ponto de fusão e soldas, sendo também utilizado em painéis fotovoltaicos, materiais para interfaces térmicas, baterias, LEDs (díodos emissores de luz) e semicondutores (Fig 2.5).

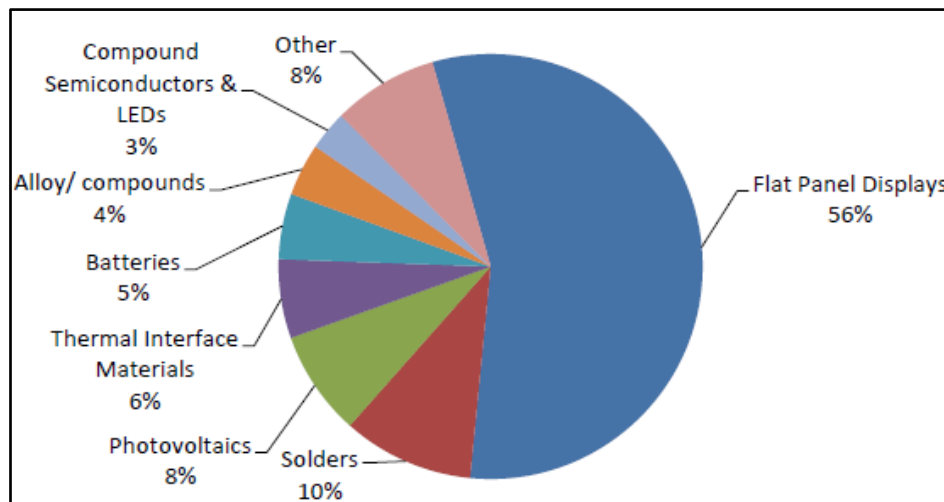


Fig 2.5: Aplicações de índio [16].

Em aplicações, como LEDs e painéis fotovoltaicos, a procura de índio irá aumentar rapidamente, estimando-se que em 2020 estas duas aplicações utilizem 20% do valor total de índio (em 2012 este valor era de 7%). Para os FPD, o crescimento esperado é de cerca de 5,5% ao ano, influenciado em grande parte pelo aumento de *smart phones* e *tablets*, assim como pela procura, que se deverá manter constante de televisores LCD ou monitores de computadores e computadores portáteis. A produção de índio primário está relacionada com a produção das refinarias de zinco interessadas em recuperar este metal. A previsão do consumo de índio nas principais aplicações e da produção de índio primário encontra-se na Fig 2.6 [16].

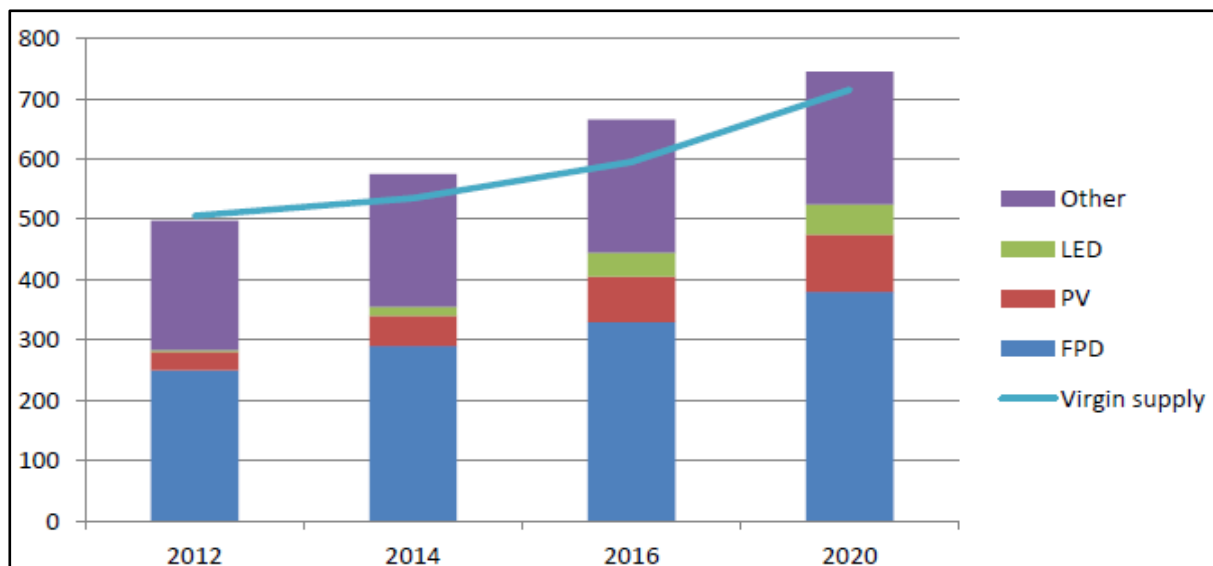


Fig 2.6: Previsão do consumo de índio nas principais aplicações e da produção de índio primário [16].

2.3 – Constituição do Monitor LCD

Os principais componentes de um monitor LCD são o painel LCD, uma fonte luminosa, um conjunto de componentes óticos que é responsável por distribuir uniformemente a luz por todo o painel LCD e uma placa de circuito impresso. Existem diferenças em outros componentes, caso o monitor LCD seja um monitor desktop ou um monitor proveniente de um computador portátil. No caso de um monitor desktop, existe uma moldura plástica frontal, uma estrutura traseira onde se encontram as placas de circuito impresso e uma base (Fig 2.7) [26]. No caso de um monitor LCD proveniente de um computador portátil, este encontra-se embutido na estrutura do próprio computador.

O painel LCD é constituído por cristais líquidos que se encontram entre dois substratos de vidro. No exterior de cada um destes substratos encontra-se um filme polarizador. O interior destes substratos é revestido, através de sputtering, por um filme fino ITO que funciona com um condutor elétrico transparente. Também nos substratos de vidro se encontra um filtro colorido e uma série de transístores (TFT, Thin Film Transistor) [27].

É no painel LCD que se encontram elementos como arsénio, chumbo, cádmio, crómio, antimónio, bário, berílio, cobalto, cobre, níquel, selénio, prata, vanádio, zinco e índio. Elementos como o mercúrio podem ser encontrados na fonte luminosa [28]

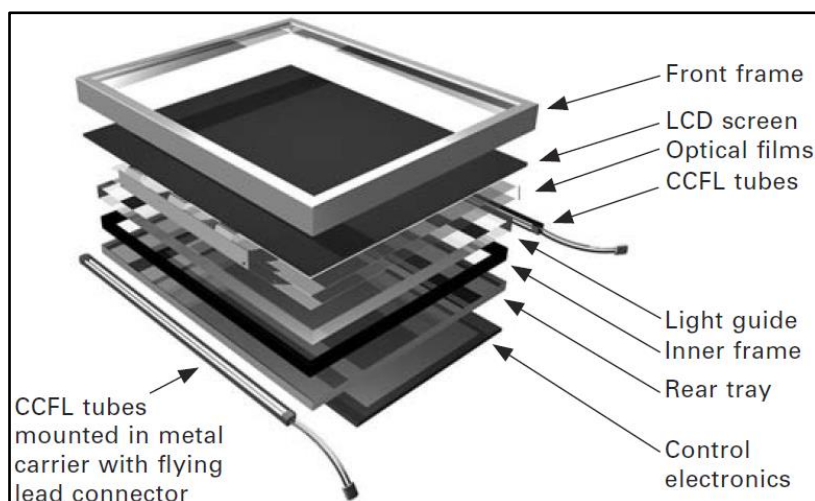


Fig 2.7: Constituição típica de um monitor desktop [29].

2.3.1 Fonte Luminosa

O monitor LCD é considerado um dispositivo passivo pois não emite luz. O funcionamento de um monitor LCD está relacionado com a alteração da luz que atravessa o monitor. Assim, de modo a produzir uma imagem visível, um monitor LCD necessita de iluminação ou de uma fonte de luz externa, que se denomina de backlight [30]. São utilizados dois tipos de fonte luminosa, uma lâmpada fluorescente de cátodo frio (cold-cathode fluorescent lamps, CCFL), ou um LED.

Uma CCFL é constituída por um tubo de vidro revestido por uma camada de fósforo inorgânico no seu interior, e contém uma mistura de mercúrio e de um gás inerte a uma pressão típica de 267-800 N/m² [31] Este tipo de iluminação foi a mais utilizada devido ao seu elevado tempo de vida e excelente desempenho, em comparação com outras fontes luminosas. No entanto, mais recentemente, LEDs começaram a ser escolhidos por parte dos fabricantes de monitores LCD. Em comparação com as CCFL, apesar de ainda ser uma tecnologia mais cara, os LEDs oferecem um melhor desempenho, e um maior tempo de vida (cerca de 5 vezes mais), sendo menos prejudiciais para o ambiente pelo facto de não possuírem mercúrio [32]. Como pode ser observado na Fig 2.8, estimou-se que em 2011 os LEDs seriam a fonte luminosa dominante em monitores LCD de 10 polegadas, e que ao longo do tempo esta situação se verificaria para todo o tipo de monitores LCD e mesmo televisores LCD [33].

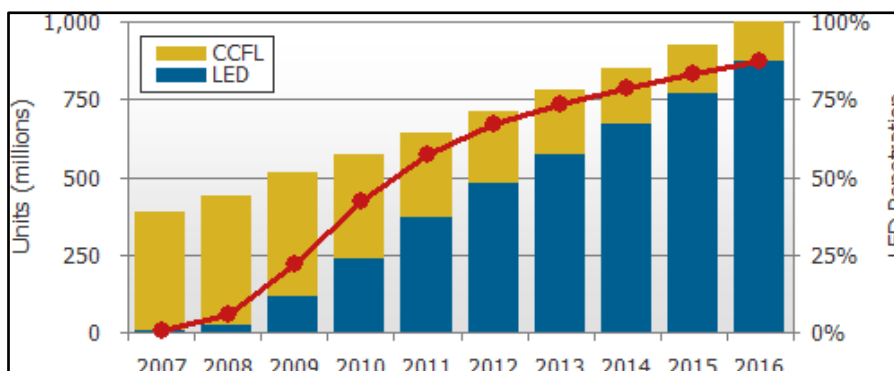


Fig 2.8: Taxa de penetração de unidades backlight LED em monitores LCD de 10 polegadas [33].

2.3.2 Sistema Ótico

No caso de computadores portáteis, existe uma fonte luminosa que se encontra numa das extremidades do monitor LCD (Edge-Lit Backlight). A função do sistema ótico é de garantir que todo o monitor se encontra igualmente iluminado. O sistema ótico é constituído por uma folha refletora, uma placa condutora de luz (Light Guide Plate), uma (ou mais) folhas difusoras de luz e um (ou mais) colimadores (também conhecidos como filmes prisma), dependendo da quantidade destes dois últimos componentes do tamanho do ecrã, sua aplicação, custo, design e requisitos de consumo [32]. Na Fig 2.9 apresenta-se um esquema do sistema ótico dos monitores LCD de computadores portáteis.

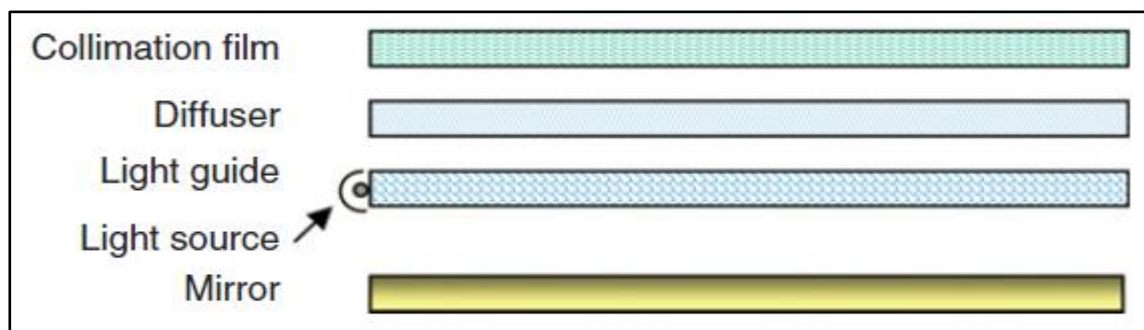


Fig 2.9: Esquema do sistema ótico dos monitores LCD de computadores portáteis [34].

A placa condutora de luz tem como objetivo expandir a luz proveniente da fonte luminosa para toda a área do painel LCD. Este mecanismo de condução de luz baseia-se no fenómeno de reflexão total interna. Na superfície da placa condutora de luz existem elementos dispersivos que ao serem incididos por raios de luz dispersam a luz em todas as direções. Os raios de luz que não cumpram o critério para a reflexão total interna e sejam refletidos num sentido descendente incidem no refletor e são refletidos no sentido do painel LCD. O material mais utilizado neste tipo de componentes é o polimetil-metacrilato (PPMA). A escolha deste material deve-se ao facto de não ser frágil, ser barato e apresentar excelente transparência ótica. O funcionamento de uma placa condutora de luz encontra-se esquematizado na Fig 2.10 [32] [34].

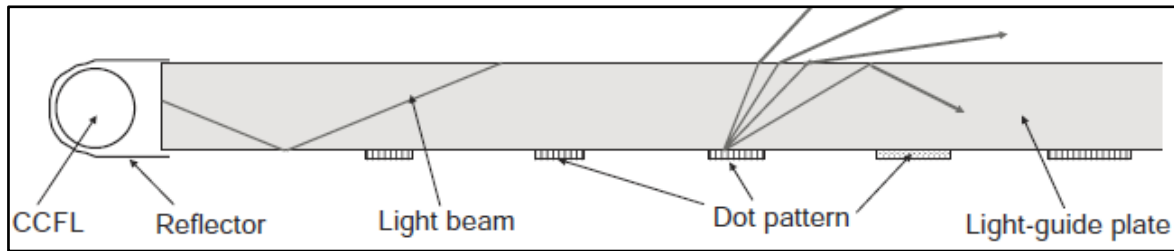


Fig 2.10: Funcionamento de uma placa condutora de luz [32].

As folhas difusoras têm como função uniformizar a distribuição de intensidade da luz. Existem dois tipos de difusores: *bulk* e superficiais (Fig 2.11). Os difusores *bulk* consistem num filme polimérico que contém partículas inorgânicas dispersas. O índice de refração das partículas e do filme polimérico é diferente, o que provoca uma dispersão da luz em diferentes direções quando esta atinge as partículas. O tamanho das partículas é ligeiramente maior que o comprimento de onda da luz visível. O difusor superficial possui uma superfície rugosa, em que as diferenças topográficas são comparadas ao comprimento de onda da luz.

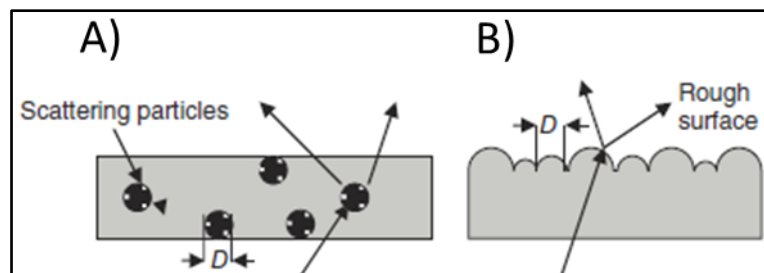


Fig 2.11: Folhas Difusoras. a) Bulk; b) Superficial [34].

A luz incidente, deve ter uma direção semelhante à normal do painel LCD por duas razões: o painel LCD não tem um bom funcionamento para luz com um elevado ângulo incidente e o utilizador de um monitor LCD, normalmente, visualiza-o na direção normal e como tal, a luz proveniente de ângulos elevados é desperdiçada. Os colimadores são utilizados para converter a luz incidente isotrópica em luz colimada [34].

2.3.3 Painel LCD

Os painéis LCD utilizados em computadores são do tipo LCD de matriz ativa (AM LCD) [35].

A estrutura deste tipo de painéis encontra-se esquematizada na Fig 2.12.

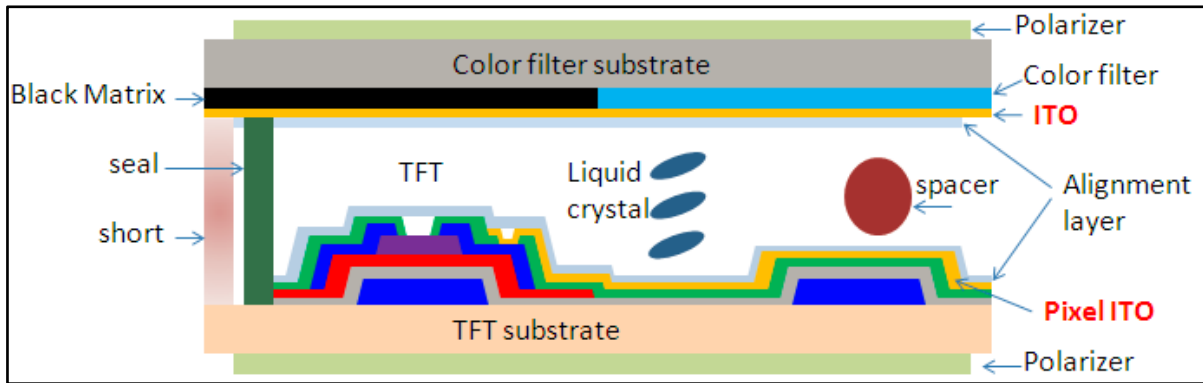


Fig 2.12: Estrutura de um painel LCD [36].

Num painel deste tipo, uma camada de cristais líquidos encontra-se comprimida entre duas camadas de vidro, sendo a distância entre as camadas de vidro controlada por uns espaçadores (spacers) de vidro ou plástico. No exterior de cada uma destas camadas de vidro encontra-se um filme polarizador [37]. Estes filmes polarizadores consistem geralmente numa camada de PVA (Acetato de Polivinilo) dopada com iodo que se encontra entre duas camadas protetoras de TAC (tracetato de celulose). Esta estrutura é colocada nos substratos de vidro através de adesivos sensíveis à pressão compostos por polímeros acrílicos [28]. A espessura destes filmes varia entre 30 a 100 nm [37]. O último polarizador encontra-se orientado perpendicularmente em relação ao primeiro polarizador. Em ambos os substratos de vidro, existe um elétrodo de ITO.

Num dos substratos, está localizada uma camada que possui filtros coloridos (Fig 2.13) responsáveis pela criação de cores. Este filtro colorido consiste numa matriz preta (normalmente feita de crómio ou de óxido de crómio) subdividida em píxeis. Cada píxel representa a menor unidade de imagem e está dividido em três elementos (sub-píxeis) de cores diferentes: vermelho, verde e azul (RGB – Red Green Blue).

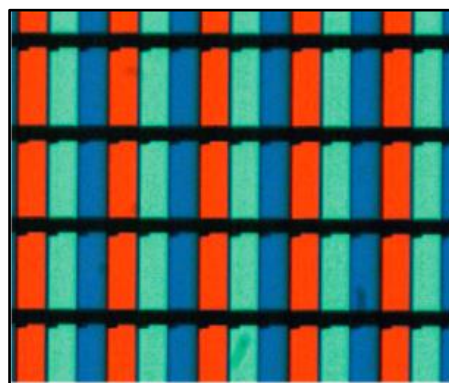


Fig 2.13: Detalhe dos Filtros Coloridos RGB [39].

No outro substrato, estão integrados TFTs, condensadores, elétrodos de ITO e sistemas de intercomunicação. Neste tipo de painéis, o elétrodo de linha é chamada de gate e o elétrodo de coluna

de source. Nos AM LCD, os TFT permitem alimentar cada pixel separadamente, o que permite ativar ou desativar cada sub-pixel de forma independente. Na Fig 2.14 encontra-se uma micrografia de um painel AM LCD.

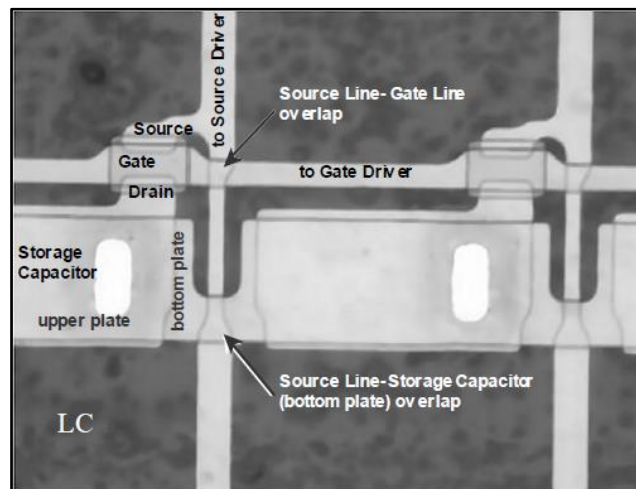


Fig 2.14: Micrografia de um painel AM LCD [39].

Nas superfícies interiores do vidro (a que está em contacto com os cristais líquidos) encontra-se uma camada de poliamida de cerca de 100 nm de espessura. Se nesta camada polimérica, estiverem gravadas micro-estrias, as moléculas de cristal líquido vão se alinhar segundo a direção das mesmas. Assim, esta camada funciona como camada de alinhamento. No entanto, estas duas camadas estão dispostas perpendicularmente em relação uma à outra, o que origina uma orientação helicoidal (torção de 90°C) por parte dos cristais líquidos. As moléculas junto às superfícies seguem a direção das estrias e, como consequência, as moléculas que se encontram entre estas são forçadas a descrever uma torção helicoidal de 90°, como representado na Fig 2.15 [39]

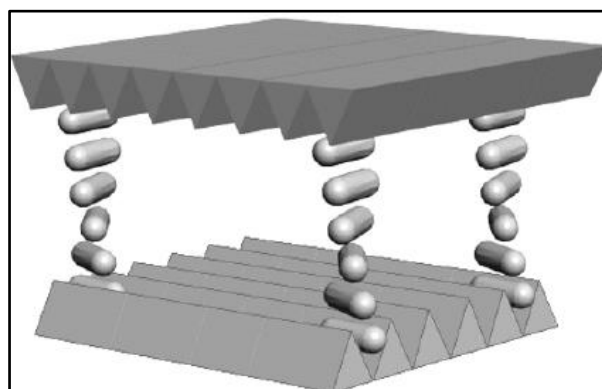


Fig 2.15: Representação da orientação helicoidal dos cristais líquidos [39].

2.4 - Funcionamento dos Monitores LCD

Descobertos em 1888, pelo botânico Freidrich Reinitzer, os cristais líquidos são absolutamente fundamentais para a tecnologia dos monitores LCD.

Os cristais líquidos são uma classe de materiais que exibem um estado de matéria intermédio entre sólidos e líquidos.

Os cristais líquidos utilizados nos monitores LCD dizem-se calamíticos (por possuírem uma forma cilíndrica e alongada) e na fase nemática. Nesta fase todas as moléculas encontram-se relativamente alinhadas de forma paralela, e a ordem posicional que as moléculas ocupam está restringida a uma vizinhança local, também chamado de curto alcance, que tal como ocorre nas fases líquidas, os centros de massa das moléculas estão aleatoriamente distribuídos. A ordem orientacional garante uma orientação preferencial segundo uma direção por parte das moléculas. Esta ordem orientacional é caracterizada pela existência de um vetor que define a orientação média das moléculas, designado por vetor diretor (representado por n na Fig 2.16). As moléculas são capazes de rodar ao longo do seu eixo maior e não existe um arranjo preferencial das duas extremidades das moléculas, pelo que, o sinal do vetor diretor não possui qualquer significado físico ($n = -n$) [39].

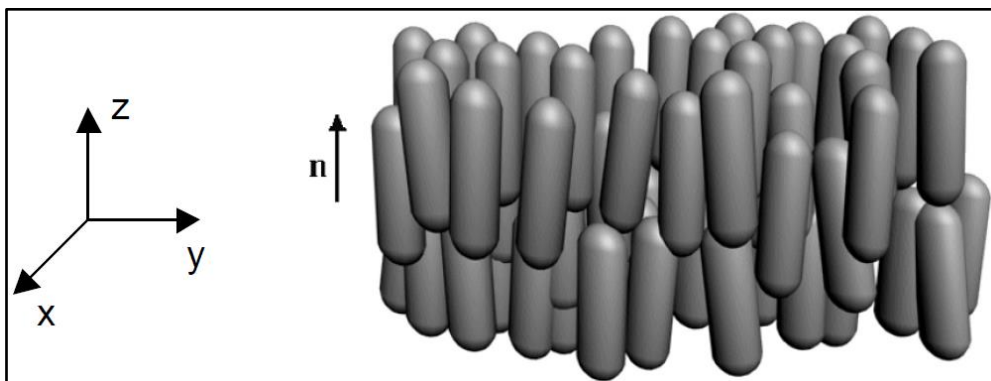


Fig 2.16: Arranjo molecular dos cristais líquidos calamíticos na fase nemática [39].

Estas moléculas anisotrópicas possuem a propriedade de alterar a direção da luz polarizada que as atravessa [40]. As moléculas dos cristais líquidos são também afetadas por campos elétricos exteriores e por campos magnéticos. A utilização de campos elétricos exteriores de modo a modular e a controlar as moléculas dos cristais líquidos, que por sua vez, irão afetar a propagação da luz, é o princípio básico do funcionamento de um monitor LCD [41].

Não existe, até à data, um único cristal líquido capaz de satisfazer todos os requisitos necessários para serem utilizados em monitores LCD, pelo que, é utilizada uma mistura de 15 a 20 materiais diferentes. A composição desta mistura é específica de cada produtor de LCD e está sujeita a confidencialidade. Dos mais de 50.000 cristais líquidos conhecidos, menos de 1% encontram-se em LCDs [6].

A polarização é o estado em que um raio de luz exhibe diferentes propriedades em diferentes direções, especialmente o estado no qual todas as vibrações ocorrem num plano. Como pode ser observado

pela Fig 2.17, se a luz é polarizada num plano ao passar por um polarizador, esta não consegue passar um segundo polarizador se este se encontrar 90° desfasado com o polarizador inicial [30].

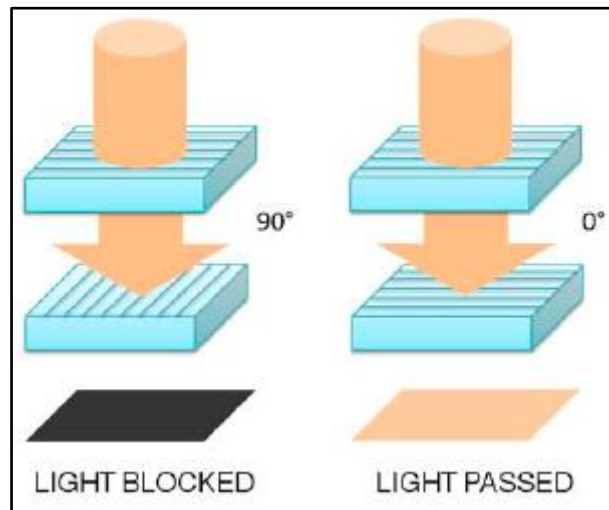


Fig 2.17: Influência da polarização no comportamento da luz num monitor LCD [30].

Como previamente referido, devido às camadas de alinhamento colocadas em cada substrato estarem orientadas perpendicularmente em relação uma à outra (e cada camada de alinhamento estar orientada de igual maneira ao polarizador), as moléculas de cristais líquidos formam uma estrutura helicoidal entre as duas camadas de vidro.

Quando luz não polarizada proveniente da fonte luminosa atravessa o primeiro polarizador torna-se linearmente polarizada, vibrando na direção do eixo longitudinal das moléculas de cristais líquidos. Assim, à medida que a luz passa através da estrutura helicoidal formada pelas moléculas dos cristais líquidos vai tendo a sua direção alterada, até entrar em contacto com o segundo polarizador. Como o plano de polarização da luz coincide com o do polarizador, a luz é capaz de o atravessar, tendo antes atravessado os filtros de cor. Quando um campo elétrico é aplicado aos cristais líquidos, as moléculas alinham-se paralelamente ao campo elétrico, desfazendo a estrutura helicoidal, e a passagem da luz é bloqueada pelo polarizador. Este funcionamento chama-se Twisted Nematic (TN) [30] [39] [42]. Encontra-se esquematizado na Fig 2.18 o funcionamento de um monitor TN LCD.

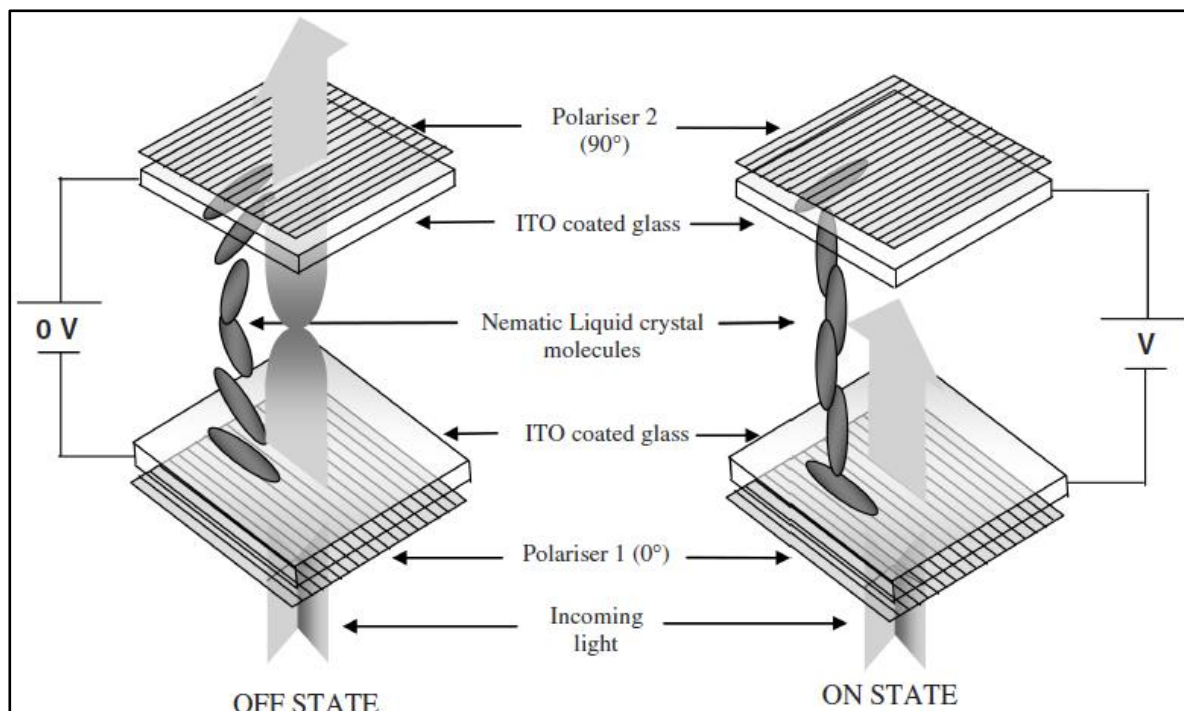


Fig 2.18: Funcionamento de um monitor TN LCD [6].

2.5 – A diretiva REEE e os Monitores LCD

A diretiva REEE foi criada pela UE em 2002 de modo a melhorar a gestão ambiental dos REEE, contribuir para uma economia circular e para aumentar a eficiência de recursos. Para tal, tem de existir um aumento da recolha, tratamento e reciclagem de equipamentos elétricos e eletrónicos [6]. A diretiva RoHS (Restrição de Substâncias Perigosas em equipamentos elétricos e eletrónicos) tem como objetivo aproximar a legislação dos Estados-Membros em matérias de restrições ao uso de substâncias perigosas em equipamentos elétricos e eletrónicos, e contribuir para a proteção da saúde humana e para uma valorização e eliminação, em boas condições ambientais, dos resíduos de equipamentos elétricos e eletrónicos [43].

Segundo a diretiva REEE, os equipamentos eletrónicos são divididos em 10 categorias [42]:

1. Grandes Eletrodomésticos
 - A. Grandes Eletrodomésticos
 - B. Equipamentos de Arrefecimento e Congelamento
 - C. Eletrodomésticos
2. Pequenos Eletrodomésticos
3. Equipamentos Informáticos e de Telecomunicações
 - A. Equipamentos Informáticos e de Telecomunicação Exceto Monitores CRT (Tubo de Raios Catódicos)
 - B. Monitores CRT
 - C. Monitores LCD
4. Equipamentos de Consumo

- A. Equipamentos de Consumo Exceto Televisores CRT
 - B. Televisores CRT
 - C. Televisores de Monitor Plano
5. Equipamentos de Iluminação
 - A. Luminárias
 - B. Lâmpadas
 6. Ferramentas Elétricas e Eletrónicas
 7. Brinquedos e Equipamentos de Desporto e Lazer
 8. Aparelhos Médicos
 9. Instrumentos de Monitorização e Controlo
 10. Distribuidores Automáticos

Destas, as categorias mais pertinentes para os monitores LCD é a 3C.

A diretiva REEE coloca os seguintes objetivos para a classe 3 e 4:

- “A taxa de valorização será aumentada, até 31 de Dezembro de 2006, para um mínimo de 75 % do peso médio por aparelho;
- A percentagem de reutilização e reciclagem de componentes, materiais e substâncias será aumentada, até 31 de Dezembro de 2006, para um mínimo de 65 % do peso médio por aparelho;”

Também nesta diretiva é referido que ecrãs de cristais líquidos (com a embalagem, sempre que adequado) com uma superfície superior a 100 centímetros quadrados e todos os ecrãs retro iluminados por lâmpadas de descarga de gás, lâmpadas de descarga de gás e componentes contendo mercúrio, como interruptores ou lâmpadas de retroiluminação devem ser retirados de todos os REEE recolhidos separadamente.

A revisão da diretiva sobre REEE de 2008, considera que [O]:

- A quantidade de cristais líquidos presentes num monitor LCD não excede os valores limite de resíduos perigosos.
- Um monitor LCD por si só não é considerado perigoso devido à quantidade de mercúrio presente nas unidades backlight, no entanto, se estas unidades forem removidas, terão de ser classificadas como perigosas.
- Um monitor LCD pode ser considerado como sendo um resíduo não perigoso, a não ser que este seja dividido nos seus componentes, o que acabará por acontecer se um monitor for desmantelado ou triturado.

O facto de os cristais líquidos utilizados em aplicações LCD serem uma mistura de mais de 20 componentes químicos diferentes e, a sua composição exata ser uma informação confidencial levou a que exista uma incerteza em relação ao seu verdadeiro impacto ambiental. No entanto, vários estudos concluíram que os cristais líquidos utilizados podem ser classificados como pouco tóxicos [45 - 47].

2.6 – Reciclagem de Monitores LCD

A partir da diretiva REEE, é notório que a maior preocupação ambiental relacionada com os monitores LCD é o controlo do mercúrio presente nas lâmpadas CCFL. A quantidade de mercúrio contido neste tipo de lâmpadas é determinada pelo diâmetro do tubo, conforme se mostra na Tabela 2.2 [46].

Tabela 2.2: Quantidade típica de mercúrio nas lâmpadas CCFL de computadores portáteis.

Diâmetro da Lâmpada (mm)	Quantidade de Mercúrio (mg)
2,2	0,96
2,6	1,44
3,2	1,44
4,1	2,70
4,8	4,50
5,6	6,00
6,5	8,40
8,0	9,00
9,0	9,00

O projeto ReLCD [45] conclui que o desmantelamento manual de monitores LCD de computadores portáteis é a melhor solução do ponto de vista económico. Segundo Jaco et al. [44], o custo de tratamento por unidade de monitor LCD será muito elevado.

O facto das lâmpadas CCFL serem muito frágeis faz com que estas se quebrem durante o desmantelamento manual, ou pelos trituradores automatizados. Para as operações de cominuição, o principal desafio é a contaminação do material cominuído com mercúrio, pelo que a recolha manual das lâmpadas antes das operações de cominuição é uma operação fundamental

Uma das mais recentes evoluções tecnológicas em relação aos monitores LCD (e também em televisores LCD) é a substituição das lâmpadas CCFL por LEDs como fonte luminosa. Esta alteração irá ao longo dos próximos anos eliminar a presença de mercúrio nos monitores LCD [45]

A produção de monitores LCD não teve em conta a facilidade no desmantelamento. Os parafusos utilizados são pequenos e muitas vezes pouco acessíveis devido à existência de diversos adesivos. Para além deste facto, o tipo, número e localização dos parafusos e de outros componentes, difere entre produtores. Estas diferenças levam a que seja difícil para os recicladores desenvolver um método de desmantelamento que possa acomodar os diferentes *designs* utilizados, quer do ponto de vista da produção, quer do ponto de vista do custo.

Devido à dificuldade de separar os diversos componentes que constituem um monitor LCD, muitos recicladores preferem exportar os monitores em fim de vida inteiros devido à dificuldade em remover estes componentes. Alguns recicladores trituram os componentes que não são facilmente separados.

Depois da remoção de alguns componentes, alguns recicladores fragmentam os restantes materiais dos LCDs que posteriormente são separados por correntes de eddy. Esta sequência de processos de reciclagem permite separar o output do fragmentador em metais ferrosos, alumínio, outros metais não ferrosos e restantes resíduos. Dependendo de quais os componentes separados antes da operação de fragmentação, os resíduos fragmentados poderão incluir placas de circuito impresso, plásticos, materiais do painel LCD, etc. Uma desvantagem da fragmentação é o facto de a mistura resultante da fragmentação tornar difícil a separação dos materiais, pois mesmo quando os separadores magnéticos ou os separadores de correntes de eddy são utilizados, cada output contém pequenas quantidades de material contaminante [48]

Painéis LCD

Segundo o relatório “Flat Panel Displays: End of Life Management Report” [48], uma empresa remove os monitores LCD dos produtos de maiores dimensões, como fotocopiadoras ou impressoras, mas não o faz para produtos de menor dimensão como câmaras de filmar. Os monitores LCD provenientes de computadores são separados do resto do computador e enviados para fundições com o intuito de recuperar metais. De acordo com o mesmo relatório, um reciclador reportou a existência de esforços para o desenvolvimento de técnicas para a recuperação de alguns materiais dos monitores LCD, no entanto, ainda não existem métodos de recuperação do vidro ou dos cristais líquidos. Assim, as lâmpadas CCFL são removidas e o painel LCD é fragmentado juntamente com o resto dos componentes. Dependendo do reciclador, estes resíduos podem ser depositados em aterro ou até mesmo por processadores que se encontram a montante da cadeia de reciclagem (por exemplo, recicladores de plásticos ou fundição de metais). No entanto, apenas uma minoria dos recicladores envia estes materiais para aterro.

Uma das primeiras tentativas de separar os cristais líquidos do painel LCD de modo a que o vidro fosse recuperado foi desenvolvido pela Vicor. Os painéis eram fragmentados mecanicamente e os cristais líquidos eram removidos sob baixa pressão. No entanto os cristais líquidos removidos não eram recuperados, mas sim destruídos a elevadas temperaturas. Cerca de 70% do vidro presente no painel LCD era recuperado segundo este processo [48].

A Merck desenvolveu duas operações tecnológicas para a recuperação do vidro nos painéis LCD. Como são utilizados dois tipos de substratos de vidro (vidro de soda-cal e vidro de borossilicato), a reciclagem de vidro de monitores LCD terá de lidar com a mistura dos dois vidros. Um processo de fundição seletivo com separação de impurezas era aparentemente possível [49].

Plásticos

Alguns recicladores separam os plásticos e depois procedem à sua fragmentação para um determinado comprador ou mercado, mas normalmente, os plásticos são mantidos em grandes volumes, sendo embalados e enviados para um comprador. Os recicladores de sucata eletrónica não possuem,

normalmente, equipamento de identificação de plásticos através do tipo de resina (ABS, PC, HIPS ...). Alguns recicladores dividem o plástico pela cor ou pelo tipo de equipamento do qual são originários. Os plásticos recuperados a partir da sucata eletrônica incluem ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno), HIPS (poliestireno de elevado impacto), e policarbonato.

Os retardadores de chama são muitas vezes adicionados aos plásticos utilizados em aplicações eletrônicas. São utilizados dois tipos de retardadores de chama: retardantes de chama bromados e retardantes de chama fosfatados. Estes tipos de retardantes de chama não são compatíveis e se ambos os retardantes de chama se encontrarem presentes na mesma fração recuperada de plásticos degradar-se-ão durante o processo. A presença de retardadores de chama em plásticos eletrônicos pode complicar a sua recuperação, separação e reutilização.

A Recovery Plastics International é, aparentemente, o único reciclador com um processo implementado de separação de plásticos com retardantes de chama. Este processo utiliza as propriedades hidrofóbicas inerentes aos retardantes de chama. Formam-se bolhas na superfície dos plásticos com retardantes de chama fosfatados, o que faz com que estes plásticos flutuem enquanto que, os plásticos com retardantes de chama bromados não formam bolhas à superfície o que faz com que estes plásticos afundem.

Não há, atualmente, restrições à comercialização (exportação ou mercado interno) para plásticos que contenham retardadores de chama [49].

Metais

O aço e o alumínio são usados como componentes estruturais do monitor LCD. O cobre é utilizado nas ligações de circuitos, assim como os metais preciosos. O chumbo (nas soldas) foi proibido nas placas de circuito impresso. Os maiores componentes metálicos podem ser removidos manualmente, enquanto os componentes mais pequenos ou componentes internos de metal podem ser recuperados através de uma operação de fragmentação e posterior separação. Os recicladores recuperam aço, alumínio, cobre, e separam placas de circuito impresso. Os metais recuperados são vendidos a recicladores de metais.

Alguns metais preciosos são encontrados nas placas de circuito impresso e podem ser recuperados em fundições de metais preciosos. As três fundições de metais preciosos mais conhecidas são: Boliden (Suécia), Noranda (Canadá), e UMICORE (Bélgica). Os componentes de plástico e de resina epoxi das placas de circuito impresso podem ser utilizados por estas fundições como fonte de combustível no processo de recuperação.

A prática predominante em relação à recuperação de metais nas placas de circuito impresso é de exportá-las para uma fundição de metais preciosos, sendo o valor do metal avaliado por uma análise química geral [49].

2.7 - Reciclagem e Recuperação do Índio

A reciclagem do índio tem vindo a aumentar nos últimos anos, de tal modo, que a reciclagem de índio é responsável pela maior parcela da oferta de índio quando comparado com a produção primária [50].

As possibilidades de reciclagem do índio são limitadas. De facto, a taxa de reciclagem de índio a partir de produtos em fim de vida é baixa, atingindo valores entre 25% e 50%.

A recuperação de índio a partir de rejeitos é considerada insignificante, visto estes conterem uma pequena quantidade de metal que é difícil de processar. No entanto, melhoramentos recentes na tecnologia de processamento tornam a recuperação de índio a partir de rejeitos viável quando o preço do índio estiver elevado [51].

O principal método de síntese de filmes de ITO como revestimento de painéis de vidro é normalmente realizado por técnicas de *sputtering*, no entanto, estas técnicas mostram-se altamente ineficientes visto que apenas 15% do material do alvo é utilizado no processo. Os restantes 85% de índio não depositado poderão ser recuperados [52]. O processo de reciclagem de ITO, desde a recolha de sucata até à produção de materiais secundários leva cerca de 30 dias. A reciclagem de ITO está associada aos países (China, Japão e Coreia do Sul) onde são realizadas as deposições de ITO por *sputtering* [51].

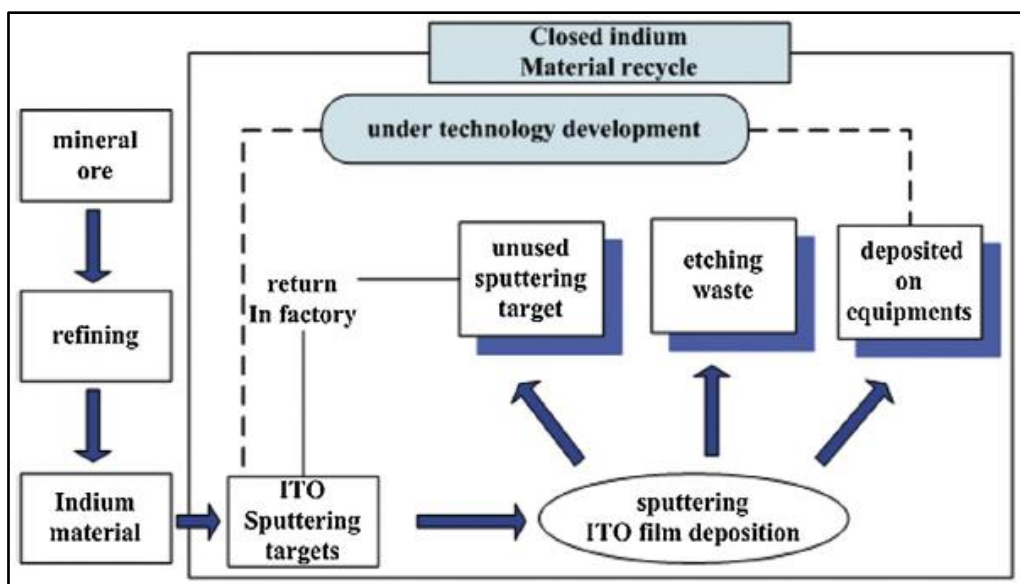


Fig 2.19: Fluxo de índio numa produção de filmes ITO [53].

Ultimamente, tem sido realizado muito trabalho de investigação sobre processos de recuperação de índio a partir de ITO existente nos painéis LCD. Têm existido diversos estudos sobre várias etapas do processo, nomeadamente em relação ao desmantelamento, pré-processamento dos painéis LCD e processos de recuperação de índio [52].

Recentemente, algumas empresas produtoras de equipamentos LCD têm investigado técnicas de reciclagem de LCDs mas, no entanto, não está implementado a nível europeu um sistema para a

reciclagem de índio (e outras matérias-primas valiosas) proveniente de REEE. Na realidade, a taxa de reciclagem de índio proveniente de LCDs em fim de vida tem sido inferior a 1% [53]

Por outro lado, os LCDs são um recurso com maior potencial quando comparado com alguns minerais em termos de teor de índio. Estima-se que o teor médio de índio nos depósitos de zinco, varie entre 1 mg e 100 mg de In/kg de minério, enquanto que nos LCDs as concentrações de índio variam entre os 102 mg de In/kg e os 250 mg de In/kg [54] e valores entre os 200 e os 250 mg de In/kg. [55]

Os trabalhos científicos relacionados com o tratamento de resíduos de LCDs, centram-se principalmente desde o ano 2000, na eliminação segura de resíduos, na recuperação de materiais valiosos existentes nos substratos de vidro e em questões relacionadas com toxicidade e remoção ou recuperação dos cristais líquidos. Os processos de reciclagem em estudo são constituídos por um conjunto de etapas comum: desmantelamento do LCD, pré-tratamento dos painéis LCD e purificação dos compostos de índio [53].

O desmantelamento permite não só, separar os componentes perigosos, mas também isolar outros componentes do LCD que possuem valor comercial para ser reciclados, nomeadamente as PCI. Em relação ao tipo de desmantelamento, conclui-se que a eficiência de reciclagem de componentes valiosos utilizando o desmantelamento manual é muito superior ao obtido com desmantelamento mecânico. A taxa de recuperação como método manual é superior a 90% enquanto que com o método mecânico é da ordem dos 10%. Métodos mecânicos como serras circulares, corte com jato de água e corte por laser ofereceram piores resultados em relação aos custos de manutenção, tempo de operação, custos de pessoal e componentes recuperados quando comparado com o método manual [56].

O pré-tratamento dos painéis LCD tem como objetivo obter os substratos de vidro e os seus constituintes como “matéria-prima” para os processos posteriores, ou seja, remover a camada polarizadora e os cristais líquidos. Para tal, a maior parte dos trabalhos de investigação centram-se em métodos de pirólise [57-60]. Esta técnica mostrou-se adequada para a total eliminação dos cristais líquidos e para a remoção da película polarizadora, que através deste processo podem ser convertidos em óleo de pirólise e gás [58]. As temperaturas de pirólise devem ser da ordem dos 577°C para que o processo seja eficiente [57]. Se a pirólise for efetuada em vácuo as temperaturas poderão ser inferiores [53]. Apesar de se tratarem de estudos experimentais, o processo de pirólise é economicamente viável à escala industrial [57].

Alguns investigadores sugerem processos físicos em conjunto com processos químicos para a remoção do filme polarizador e dos cristais líquidos, que em comparação com os processos de pirólise são menos prejudiciais do ponto de vista ambiental e tecnicamente mais viáveis. Ao aquecer os painéis LCD entre 230 e 240 °C, a película polarizadora torna-se mais macia e menos aderente ao painel LCD, o que permite uma remoção manual ou através de choque térmico (taxa de remoção é de cerca de 90%). A remoção dos cristais líquidos pode ser efetuada através de lixiviação com acetona e com o auxílio de ultrassons (taxa de remoção de cerca de 85%) [60] [61]. As alternativas para a remoção do filme polarizador sugeridas por Zhao et al [62], referem o uso de acetona para remover a cola utilizada

para fazer aderir a película polarizadora ao substrato de vidro (a acetona quebra estes compostos orgânicos macromoleculares à temperatura ambiente após 9 horas) e segundo por Yang [55] os painéis LCD são cortados em pequenos pedaços e depois colocados em azoto líquido o que permite uma posterior remoção manual da película polarizadora do restante substrato de vidro. Estes métodos utilizam menos energia quando comparados com a pirólise, mas são menos eficientes do ponto de vista do processo, visto existir necessidade de uma operação posterior de remoção manual.

A lixiviação ácida é um dos processos mais importantes para a extração de índio do substrato de vidro e como tal foi estudada uma grande variedade de ácidos: água-régia, HCl, HCL-H₂O₂, HNO₃, H₂SO₄ entre outros [53].

Segundo Kato et al, HCl é eficiente na lixiviação do índio, sem lixiviar elementos tóxicos como o arsénio ou o antimónio. A utilização de HCl 3.2 M (10% de concentração mássica) permite recuperar cerca de 90% do índio [64]. HNO₃ e H₂SO₄ foram também estudados por Ruan et al, onde H₂SO₄ numa relação L/S 1:1 a 160°C durante 1 hora permite recuperar cerca de 91.5 % de índio, com taxas de lixiviação de outras impurezas, muito baixas [65].

A fase de separação do índio tem sido também alvo de muitos estudos, existindo múltiplas tecnologias de separação coordenadas com vários métodos de pré-tratamento. Por exemplo, os resíduos da pirólise podem ser tratados por cloração a vácuo ou carbonização a vácuo [53].

A extração por solventes é um método usualmente utilizado para a purificação de índio. Existem diversos estudos que incidem sobre uma grande variedade de extratores na separação de índio no processo metalúrgico como os organofosfatos, incluindo um grupo de extratores como ácido fosfórico bis (2-ethylhexyl) (DEPHA), fosfato tributyl (TBP), Cyanex923 (uma mistura de diferentes óxidos fosfóricos), Cyanex 272 (bis (2,4,4 – trimetilpentano) e ácidos aminopolicarboxílicos. O problema final consiste no tratamento dos resíduos dos solventes. O uso de resinas para a separação do índio é uma técnica eficiente e pouco dispendiosa a nível energético que possui uma grande capacidade e um tempo de reação curto [66].

Existem também outros estudos centrados em outras fontes de índio que não os monitores LCD, nomeadamente as poeiras provenientes da fusão de chumbo [67].

Em Maio de 2005, a Sharp anunciou que tinha desenvolvido uma técnica de reciclagem de índio a partir do ITO existente nos painéis de LCD. Após fragmentado, o painel LCD é dissolvido num ácido, sendo uma técnica bastante simples que não necessita de muita energia, além de utilizar químicos disponíveis comercialmente, sendo possível recuperar índio de elevada pureza [48].

Capítulo 3

Metodologia Experimental

A metodologia seguida no trabalho experimental consistiu no desmantelamento de monitores LCD provenientes de computadores portáteis, seguindo-se uma operação de triagem dos diferentes componentes. Posteriormente foi efetuada a caracterização física e química dos materiais identificados. Na figura 3.1 encontra-se esquematizada a metodologia seguida na realização deste trabalho.



Fig 3.1: Metodologia adotada

3.1 - Material Utilizado

Para a realização deste trabalho foram utilizados no total 113 monitores de cristais líquidos provenientes de computadores portáteis que terminaram o seu ciclo de vida. Um total de 110 monitores foram cedidos pela Li + Ion Force – Baterias e Componentes, SA e foram desmantelados manualmente, os restantes três monitores foram primeiro removidos manualmente de computadores portáteis que também terminaram o seu ciclo de vida e depois desmantelados manualmente.

Os monitores de cristais líquidos foram divididos e agrupados consoante a sua marca de modo a verificar a existência de variações na estrutura de cada monitor de cristais líquidos e de possíveis diferenças na sua composição química.

3.2 - Processamento Físico

3.2.1 Desmantelamento Manual

Três dos monitores tiveram de ser removidos manualmente dos respectivos computadores portáteis. De seguida, tal como os restantes 113 monitores, foram manualmente desmantelados de modo a isolar os diferentes componentes que constituem um monitor. Para tal, foram removidos todos os parafusos e a fita adesiva existente. Os diferentes componentes de cada monitor foram depois agrupados consoante a sua marca, identificados e pesados.

3.2.2 Fragmentação

Esta operação utiliza vários mecanismos, tais como pressão, impacto, abrasão ou corte que irão reduzir o tamanho dos painéis LCD pelo movimento de lâminas dentro de um compartimento fechado. Para a fragmentação dos painéis LCD, foi utilizado um moinho de lâminas, da marca Retsch, modelo SM 2000 (Fig 3.2: a), que possui um rotor constituído por seis discos (Fig 3.2: b), cada um contendo três lâminas não-alinhadas. O material é alimentado pelo topo do equipamento e é forçado a passar por uma grelha de descarga originando uma fração de material fragmentado. No decorrer do trabalho foram utilizadas grelhas de descarga de 10 mm, 4 mm, 2 mm e 1 mm. As forças que ocorrem no decorrer da operação de fragmentação são de corte e impacto a uma velocidade de rotação entre 1390 e 1690 rpm. O equipamento utilizado possui uma potência de 1500 W [68] [69].

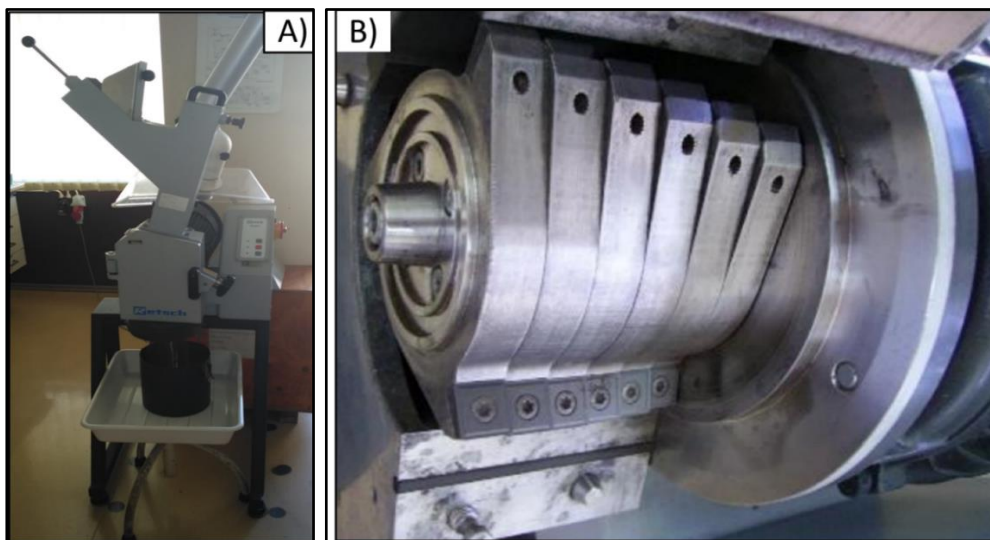


Fig 3.2: a) Moinho de lâminas; b) Rotor.

Devido ao tamanho da câmara de alimentação do moinho de lâminas, os painéis LCD foram cortados com um alicate de modo a obter porções de tamanho mais reduzido (Fig 3.3). A alimentação de material deu-se a ritmo constante e o tempo da operação de fragmentação foi de 15 minutos. Após a fragmentação, o material obtido foi pesado.

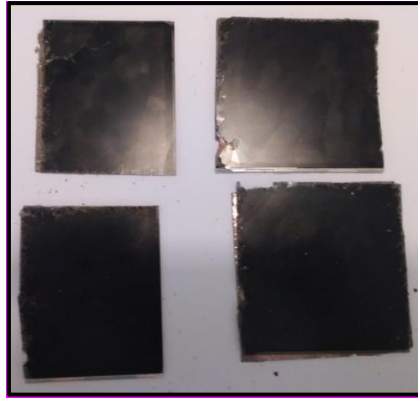


Fig 3.3: Porções de monitor LCD.

Posteriormente à operação de fragmentação e pesagem, o material foi crivado a seco e por via húmida utilizando um agitador eletromagnético da marca Fritsch modelo Analysette 3 (Fig 3.4). As séries de crivagem utilizadas seguem um fator de $\sqrt{2}$ e variaram entre 125 μm e 1000 μm , 125 μm e 4000 μm , 125 μm e 11200 μm e 125 μm e 48000 μm .



Fig 3.4: Agitador Eletromagnético de Peneiros.

A crivagem a seco e por via húmida foram realizadas durante 15 minutos com agitação intermitente e uma amplitude de movimento 5 numa escala de 10 (característica do equipamento).

Posteriormente à operação de crivagem por via húmida, cada fração foi mantida numa estufa a 60° C e durante 24 horas para que secasse na totalidade. Toda a água utilizada na crivagem por via húmida foi filtrada (com um filtro de tipo 41) e uma amostra da água filtrada foi reservada.

3.3 – Processamento Químico

3.3.1 Análise Química

Para a realização da análise química dos painéis LCD, foi necessário proceder a uma etapa prévia de digestão do sólido em meio ácido de modo a permitir a dissolução dos metais em fase aquosa para posterior determinação por métodos espectrométricos. A digestão das amostras (cerca de 1 g, pesada rigorosamente em balança analítica) efetuou-se por um método de ataque/digestão em copos aquecidos em placa elétrica durante tempos variados, tapados com vidro de relógio, utilizando cerca de 30 mL de misturas ácidas consideradas apropriadas, preparadas a partir de ácidos de pureza analítica. Após a etapa de ataque, as soluções (após arrefecimento) foram filtradas com papel de filtro para um balão de 50 mL, lavando-se de seguida o copo de reação e o sólido insolubilizado com água desmineralizada e recuperando as águas de lavagem.

Os ataques iniciais foram realizados com soluções de água-régia (mistura de HCl/HNO₃). Este método é reconhecido como eficiente na dissolução completa da maioria dos metais presentes em minérios e resíduos. Contudo, verificou-se que neste caso, este método foi ineficiente. Como tal, foram testadas outras alternativas que estão discutidas no capítulo Resultados e Discussão.

Efetuada as digestões, as soluções foram analisadas por espectrometria de absorção atômica (EAA), após diluição apropriada, quando necessário. Para esta análise quantitativa foi utilizado um espectrômetro de feixe duplo da marca ThermoElemental e modelo SOLAAR 969 AA (Fig 3.5).



Fig 3.5: Espectrômetro de absorção atômica.

Este equipamento é constituído por um atomizador de chama, uma lâmpada de cátodo oco (constituída por um ânodo e um cátodo que contém o elemento ao qual a lâmpada se destina), um monocromador, um detetor, um dispositivo de correção de fundo que possui uma lâmpada de deutério e um processador computadorizado. A lâmpada de cátodo oco funciona como fonte de radiação, que possui uma energia capaz de passar um eletrão do estado fundamental ao estado excitado de menor energia. A diferença de energia entre estes dois níveis energéticos é característica de cada elemento o que torna esta

técnica muito específica. A sua elevada sensibilidade torna esta técnica adequada para a análise de elementos presentes em pouca quantidade.

A EAA fornece valores relativos, sendo por isso necessário comparar o valor da absorvância medido para cada amostra com valores de absorvância de padrões previamente preparados, através da diluição de uma solução padrão-mãe de In de 1 g/L. Os padrões utilizados foram de 0,5 mg/L, 1 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L e 5 mg/L. Existindo uma relação linear entre a absorvância lida e a concentração da amostra (lei de Lambert-Beer), foi utilizado o método da reta de calibração para obter os valores das concentrações desejadas. Quando necessário, foram feitas diluições de amostras de modo a que as concentrações medidas estivessem dentro da gama de concentrações dos padrões utilizados.

As condições operacionais utilizadas estão descritas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Condições operacionais utilizadas na análise de EAA.

Tipo de Chama (Combustível/Comburente)	Ar/ Acetileno
Caudal Comburente (L/min)	0,9
Comprimento de Onda (nm)	303,9
Largura da Fenda (nm)	0,5
Número de Medidas por Cada Valor Apresentado	3
Tempo de Medição (s)	3
Limite de Determinação (mg/L)	0,2

3.3.2 Ensaio de Lixiviação

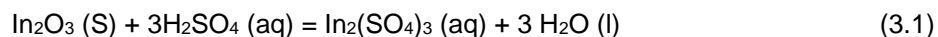
No decorrer de uma lixiviação ocorrem reações entre uma fase líquida (aquosa) e uma fase sólida. É na fase líquida que existe um agente lixiviante (ácido, base, etc.) que dissolve a fase sólida o que irá originar uma solução que contém os iões metálicos que se pretendem recuperar. Neste trabalho utilizaram-se reatores agitados para realizar esta operação, tal como é descrito de seguida.

O processo de lixiviação inicia-se com o transporte por difusão dos reagentes até à interface da superfície sólido/líquido onde ocorre a adsorção dos reagentes pelo sólido. É na superfície do sólido que ocorrem as reações químicas e posteriormente a dessorção dos produtos de reação formados. A última etapa da lixiviação consiste na difusão dos produtos da reação solúveis para a solução.

Por questões de simplificação, a adsorção/dessorção pode ser integrada no passo químico, ficando os fenómenos reduzidos aos passos de difusão e reação química superficial. Consoante o passo determinante da velocidade assim serão os fatores que a favorecem. Ou seja, se a reação for controlada pelos fenómenos de transporte, a velocidade de agitação e a concentração dos reagentes

serão muito importantes. Caso o passo controlador seja a reação química, a temperatura será, em princípio, o fator determinante.

No caso do presente trabalho, a reação global entre o índio presente no ITO e a solução de ácido sulfúrico pode ser descrita pela equação global simplificada:



3.3.2.1 Ensaio de Lixiviação Preliminares

Os ensaios de lixiviação preliminares foram realizados para avaliar a necessidade de fragmentar os painéis LCD. Como nestes ensaios se utilizaram fragmentos de LCD de dimensões consideráveis foi necessário utilizar um reator de 2 litros para permitir que os fragmentos estivessem em total contacto com a solução. A base do reator foi preenchida com bolas de alumina para evitar que a parte do LCD em contacto com a base ficasse deitada no fundo plano do reator de modo podendo essa parte ficar inacessível ao reagente lixiviante. As restantes condições dos ensaios de lixiviação foram iguais às condições descritas de seguida.

3.3.2.2 Ensaio de Lixiviação Sistemáticos

Os ensaios de lixiviação sistemáticos, usando o material fragmentado, foram realizados no dispositivo esquematizado na Fig 3.6. A reação decorreu em reatores de vidro cilíndricos de fundo redondo, com 250 mL de capacidade, com uma tampa contendo 4 tubuladuras. A agitação foi realizada com uma haste com 2 pás e um motor de rotação controlada, utilizando uma velocidade apropriada em cada um dos ensaios. A temperatura da reação foi controlada através de um termómetro de contacto ligado a um *relay* e este a uma manta de aquecimento elétrica. A medição/controlo da temperatura da suspensão realizou-se no seu interior, pelo que se conseguiu uma dispersão, em torno do valor requerido, muito pequena, tipicamente $\pm 2^\circ\text{C}$. A temperatura a que decorreram os ensaios foi de 70°C .

No início de cada ensaio, a solução lixiviante foi aquecida até à temperatura pretendida e nesse momento foram adicionados os sólidos, iniciando-se a contagem do tempo. Para avaliar a evolução dos rendimentos de lixiviação com o tempo, foram recolhidas amostras da suspensão aos 5, 15, 30, 60, 120 e 180 minutos (entre 3 e 4 mL), que foram filtradas com papel de filtro (Whatman 52), sendo a solução filtrada retirada para analisar o metal dissolvido. No final do ensaio (3 horas) a suspensão foi filtrada, recolhendo-se a solução aquosa, sendo o sólido lavado com água desmineralizada abundante para remover a solução lixiviante impregnada e seguidamente seco em estufa durante 2 dias a 55°C .

O peso final do sólido foi determinado para avaliar perdas e efetuar os balanços de materiais. Foi também determinado o pH da solução final utilizando um eletrodo combinado de vidro.

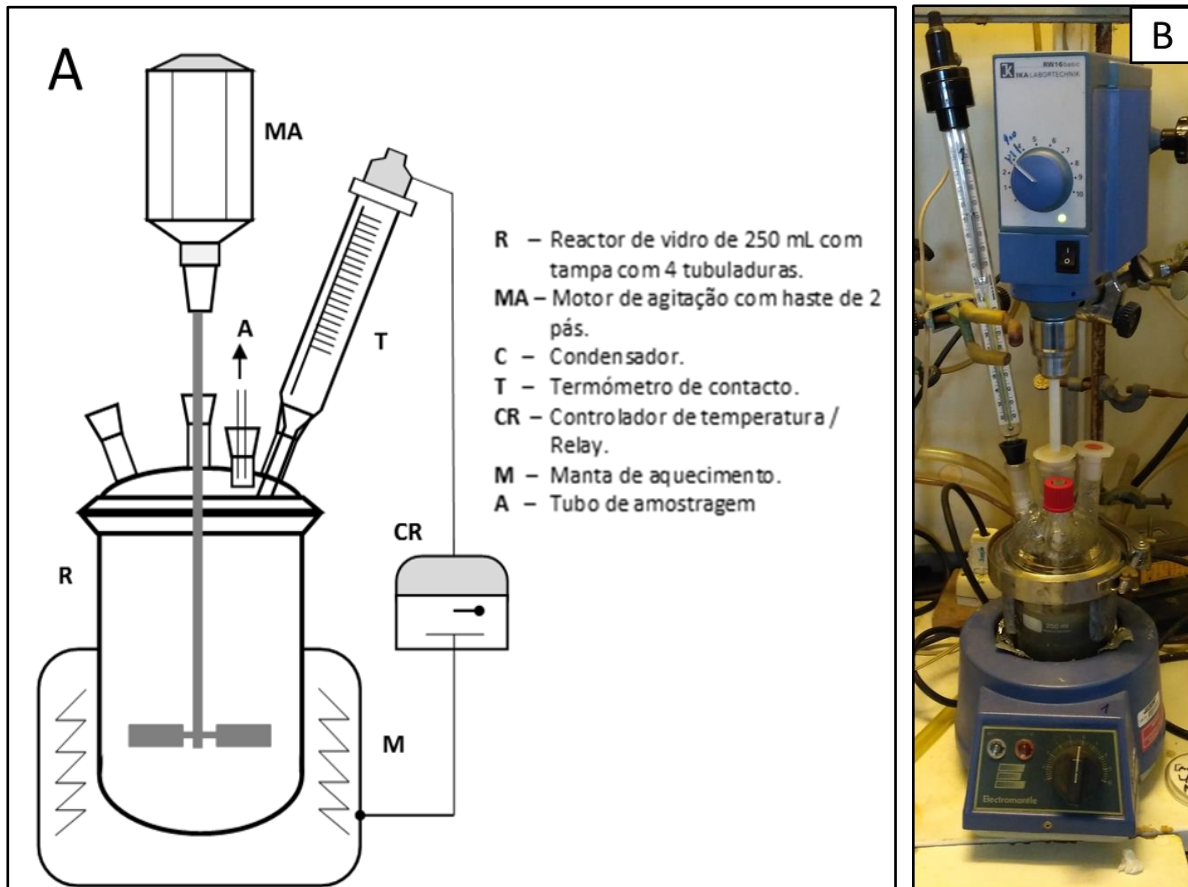


Fig 3.6: A) Esquema da montagem laboratorial utilizada nos ensaios de lixiviação; B) Ensaio de lixiviação.

3.4 - Caracterização Morfológica

A caracterização morfológica realizou-se com a observação das amostras obtidas na fragmentação primária numa lupa binocular estereoscópica da marca Nikon, com iluminador bifurcado (VOLPI).

3.5 – Planos Fatoriais de Ensaio

Os planos fatoriais de ensaios são uma estratégia eficiente de experimentação, com a qual se pretende construir um modelo empírico, que relacione as variáveis independentes x_i (denominadas fatores) com a variável dependente ou variável de resposta, Y , que pode ser expressa por uma função matemática desconhecida, representada da seguinte maneira:

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_k) + \varepsilon \quad (3.2)$$

Onde ε representa o erro da função e k o número de fatores envolvidos. Os valores que a função Y assume para os diferentes níveis dos fatores denominam-se respostas, Y_m , onde m representa cada conjunto de condições experimentais.

Refere-se como níveis os valores que cada fator assume. Nos planos fatoriais do tipo 2^k , os fatores assumem dois níveis: alto e baixo. O número total de ensaios presentes, p , será assim dado por:

$$p = 2^k \quad (3.3)$$

Esta expressão corresponde ao total de combinações possíveis dos k fatores para os dois níveis considerados. De modo a que exista uma simplificação dos cálculos, é conveniente trabalhar na forma de fatores codificados. Estes fatores codificados assumem os valores unitários -1 ou $+1$, respetivamente nos níveis baixo e alto das variáveis. Os fatores x_i são definidos a partir das variáveis V_i através da expressão:

$$x_i = \frac{V_i - \frac{V_i^+ + V_i^-}{2}}{\frac{V_i^+ - V_i^-}{2}} \quad (3.4)$$

Onde V_i^- e V_i^+ representam, respetivamente, os níveis baixo e alto da variável V_i .

Os ensaios de plano fatorial são representados na forma de uma matriz. Na Tabela 3.2 encontra-se exemplificado o caso de um plano do tipo 2^3 .

Tabela 3.2: Matriz de ensaios de um plano fatorial do tipo 2³.

Ensaio	Fatores, x_i , e níveis dos fatores			Respostas, Y_m
	x_1	x_2	x_3	
1	-	-	-	Y_1
2	+	-	-	Y_2
3	-	+	-	Y_3
4	+	+	-	Y_4
5	-	-	+	Y_5
6	+	-	+	Y_6
7	-	+	+	Y_7
8	+	+	+	Y_8

A ordem padrão dos fatores apresentada na matriz é obtida ao preencher cada coluna de \mathbf{x} , de ordem \mathbf{k} , por um grupo de 2^{k-1} de níveis -1 e +1, até a totalidade da coluna estar preenchida. As colunas correspondentes à interação dos fatores são obtidas através do produto algébrico dos níveis correspondentes.

A metodologia dos planos fatoriais pressupõe uma análise estatística do efeito dos fatores. Para tal, é necessário efetuar uma estimação da variância do erro experimental, que será usada como uma estimativa da dispersão intrínseca do processo de observação, quando os fatores são mantidos constantes.

Para estimar o erro, deve-se reproduzir todos os ensaios de modo a obter réplicas para cada tipo de tratamento, no entanto, este procedimento exige um esforço adicional em termos do número de ensaios, e como tal é um método não muito utilizado. Como alternativa, e de modo a contornar o esforço adicional em termos do número de ensaios, são realizadas réplicas num ponto central do plano de ensaios. Este ponto central tem como coordenadas codificadas $(x_1^0, x_2^0, x_3^0) = (0,0,0)$, o que ao transpor para as variáveis naturais, \mathbf{V}_i , corresponde à média entre níveis baixo e alto.

$$V_i^0 = (V_i^+ + V_i^-) / 2 \quad (3.5)$$

A influência relativa que os fatores e a sua interação exercem na variável dependente é calculada a partir dos valores experimentais das respostas, sendo denominada por efeito. Para cada fator \mathbf{x} , é definido o efeito principal $\mathbf{E}(\mathbf{x})$ como a diferença entre a média das respostas \mathbf{Y}_m no nível mais alto de \mathbf{x} e a média das respostas \mathbf{Y}_m no nível mais baixo de \mathbf{x} ,

$$E(x_i) = \frac{2}{p} \sum_m Y_{m, x_i=+1} - \frac{2}{p} \sum_m Y_{m, x_i=-1} \quad (3.6)$$

Para um plano fatorial do tipo 2³, virá:

$$E(x_1) = \frac{1}{4} (Y_2 + Y_4 + Y_6 + Y_8) - \frac{1}{4} (Y_1 + Y_3 + Y_5 + Y_7) \quad (3.7)$$

$$E(x_2) = \frac{1}{4} (Y_3 + Y_4 + Y_7 + Y_8) - \frac{1}{4} (Y_1 + Y_2 + Y_5 + Y_6) \quad (3.8)$$

$$E(x_3) = \frac{1}{4} (Y_5 + Y_6 + Y_7 + Y_8) - \frac{1}{4} (Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4) \quad (3.9)$$

Os efeitos serão positivos se, em média, as respostas obtidas no nível mais alto do fator forem superiores às respostas obtidas no nível mais baixo. Assim, o efeito fornece a influência direta e individual desse fator na variável de resposta.

A análise fatorial permite igualmente avaliar os efeitos cruzados dos fatores, que são denominados como interações. Estes efeitos representam a influência das variáveis entre si, sendo possível prever quando é que um determinado fator altera significativamente a resposta entre os dois níveis, a diferentes níveis do outro fator. As interações entre dois fatores podem ser calculadas pela seguinte expressão genérica,

$$E(x_i x_j) = \frac{2}{p} \sum_m Y_{m, x_i = x_j} - \frac{2}{p} \sum_m Y_{m, x_i \neq x_j} \quad (3.10)$$

No caso do plano fatorial do tipo 2^3 , anteriormente referido, as interações entre dois fatores são dadas pelas seguintes expressões:

$$E(x_1 x_2) = \frac{1}{4} (Y_1 + Y_4 + Y_5 + Y_8) - \frac{1}{4} (Y_2 + Y_3 + Y_6 + Y_7) \quad (3.11)$$

$$E(x_1 x_3) = \frac{1}{4} (Y_1 + Y_3 + Y_6 + Y_8) - \frac{1}{4} (Y_2 + Y_4 + Y_5 + Y_7) \quad (3.12)$$

$$E(x_2 x_3) = \frac{1}{4} (Y_1 + Y_2 + Y_7 + Y_8) - \frac{1}{4} (Y_3 + Y_4 + Y_5 + Y_6) \quad (3.13)$$

A interação entre dois fatores é positiva quando a influência positiva de um determinado fator na resposta, é mais acentuada no nível mais alto de um outro fator (x_1 em relação a x_2 , por exemplo). Uma interação é negativa quando é no nível mais baixo de x_2 que a influência de x_1 na resposta é mais pronunciada.

A interação envolvendo os três fatores pode também ser avaliada pela seguinte expressão:

$$E(x_1 x_2 x_3) = \frac{1}{4} (Y_2 + Y_3 + Y_5 + Y_8) - \frac{1}{4} (Y_1 + Y_4 + Y_6 + Y_7) \quad (3.14)$$

Os valores numéricos dos efeitos de cada fator não têm qualquer valor por si só, se não forem analisados estatisticamente para determinação da sua significância, o que pode ser feito pela análise da variância, como é de seguida descrito.

3.5.1 Análise da Variância dos Fatores

A avaliação da significância dos efeitos dos fatores pode ser efetuada pela análise estatística dos resultados. Para tal, é utilizado a análise da variância dos fatores. Para um plano do tipo 2^3 e para o caso de um fator x_i e do respetivo efeito principal $E(x_i)$, a variância representa a dispersão entre as duas respostas médias em cada nível do fator x_i (2 conjuntos de 4 observações cada) e o valor médio global de todas as 8 respostas, \bar{Y} . A soma de quadrados $SQ(x_i)$, para esta situação, é calculado por:

$$SQ(x_i) = 4 \left[\left(\frac{\sum Y_{m,xi=+1}}{4} - \bar{Y} \right)^2 + \left(\frac{\sum Y_{m,xi=-1}}{4} - \bar{Y} \right)^2 \right] \quad (3.15)$$

A equação anterior, após adequada manipulação, conduz à expressão:

$$SQ(x_i) = \frac{1}{8} \left(\sum_m Y_{m,xi=+1} - \sum_m Y_{m,xi=-1} \right)^2 = \frac{1}{8} (4E(x_i))^2 = 2E(x_i)^2 \quad (3.16)$$

Esta expressão traduz a relação entre o efeito e a soma de quadrados e é válida para os fatores principais e para as interações entre fatores. A variância ou média quadrática, MQ , para o fator em causa, será determinada pelo quociente entre o valor de SQ e o número de graus de liberdade associados, GL . No caso dos desvios correspondentes a 2 conjuntos de observações (níveis alto e baixo), o valor de GL é igual a 1 ($2-1=1$), pelo que:

$$MQ(x_i) = SQ(x_i) \quad (3.17)$$

Quando se utiliza a metodologia das réplicas no ponto central, obtém-se n respostas da função Y , denominadas $Y_{0,j}$ ($j = 1$ a n), as quais conduzem à estimativa da soma de quadrados e da variância do erro experimental, respetivamente SQ_E e MQ_E

$$SQ_E = \sum_{j=1}^n \left(Y_{0,j} - \bar{Y}_0 \right)^2, \text{ onde } \bar{Y}_0 = \sum_{j=1}^n \frac{Y_{0,j}}{n} \quad (3.18)$$

$$MQ_E = \frac{SQ_E}{n-1} \quad (3.19)$$

Onde **(n-1)** representa os graus de liberdade associados à determinação da variância do erro.

Apesar de o método descrito ser bastante expedito, este admite que o erro estimado no ponto central é aplicável em toda a gama de estudo das variáveis, o que não é necessariamente verdade.

A determinação da variância do erro experimental permite, uma vez conhecidas as variâncias associadas aos diferentes fatores, avaliar a significância dos mesmos. A análise da variância permite saber se duas estimativas independentes da variância (a variância do fator e a variância do erro) pertencem ou não à mesma população. Ao serem significativamente diferentes pode-se concluir que o fator em causa tem relevância estatística. Para esta avaliação recorre-se à distribuição de Fisher-Snedecor, pois o quociente entre as variâncias,

$$F(x_i) = MQ(x_i) / MQ_E \quad (3.20)$$

distribui-se segundo a estatística de Fisher-Snedecor.

O teste de significância dos fatores é feito através do cálculo de uma função estatística, o **valor-p** = $f(F, GL_1, GL_2)$, determinado pela estatística **F**, onde **GL1** e **GL2** representam, respetivamente, os graus de liberdade relativos às variâncias do numerador e do denominador da equação 3.20. O efeito de um fator é significativo quando o respetivo valor-p for menor do que o nível de significância α preestabelecido, vulgarmente 0.05. Por outras palavras, considera-se que a probabilidade de não cometer erro quando se considera um efeito como significativo é superior a 95% (grau de confiança admitido).

3.5.2 Determinação do Modelo de Regressão Polinomial

Os resultados obtidos num plano fatorial de ensaios permitem o ajustamento numérico de um modelo polinomial, com a forma:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \dots + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{123} X_1 X_2 X_3 + \dots + \epsilon \quad (3.21)$$

Onde **Y** é a resposta observada para uma dada combinação de níveis, **β** são os coeficientes do modelo (ainda desconhecidos) e **ϵ** é o erro aleatório de **Y**. Neste modelo, designado de linear ou de 1ª ordem, os termos de interação têm ordem superior a 1, no entanto, esta designação serve para assinalar que cada variável, por si, aparece sempre no modelo com expoente 1.

A determinação dos parâmetros desconhecidos pode ser feita utilizando o método dos mínimos quadrados, que pressupõe a existência de um número suficiente de dados disponíveis (pelo menos, em número igual ao de parâmetros a determinar)

Uma vez ajustado o modelo aos dados experimentais, obtém-se o polinómio, que no caso de ser de 1ª ordem se pode representar por,

$$Y_e = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + \dots + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 + b_{123} X_1 X_2 X_3 + \dots \quad (3.22)$$

Onde Y_e representa o valor estimado da função e os valores de \mathbf{b} são a estimação dos parâmetros β pelo método dos mínimos quadrados.

A determinação dos parâmetros do modelo linear pode efetuar-se de uma forma expedita, pelo facto de, quando são utilizados fatores codificados, os valores dos parâmetros são iguais a metade dos valores dos efeitos,

$$b_{ijl} = E(x_i x_j x_l) / 2, \quad i < j < l \quad (3.23)$$

O parâmetro do termo independente do polinómio é dado pela média de todas as respostas. Para um plano 2^3 virá:

$$b_0 = \sum_m Y_m / 8 \quad (3.24)$$

Caso existam ensaios no ponto central do plano, estes devem também ser incluídos no cálculo de \mathbf{b}_0 , devendo então a média expressa na equação 3.24 ser estendida ao número total de observações, $\mathbf{p}+\mathbf{n}$.

A aplicação de modelos de 1ª ordem é vulgarmente a primeira abordagem quando se utiliza a metodologia dos planos fatoriais de ensaios, porque permite avaliar os efeitos dos fatores e a sua significância estatística, bem como gerar uma função matemática que descreve, com maior ou menor aproximação, a resposta do sistema perante a variação dos fatores. Contudo, por vezes o sistema exige ajustes mais aprofundados porque nem sempre as respostas têm uma variação linear com todos os fatores. Nesse caso, podem aplicar-se outros modelos, e.g. quadráticos, que permitem explicar curvaturas nas respostas, sendo para tal necessário alargar o plano experimental. No entanto, mesmo com os planos simples como os aqui descritos, pode avaliar-se a existência ou não de curvatura através da aplicação de uma fórmula relativamente simples, que é baseada no teste da posição relativa da resposta obtida no ponto central. Se não houver curvatura, a resposta no ponto central, \mathbf{Y}_0 , ocorre aproximadamente a meio das respostas entre os níveis alto e baixo. Neste caso, a diferença entre a média das \mathbf{p} respostas do plano, \mathbf{Y} , e a resposta no ponto central deve ser mínima. Para avaliação da

significância estatística desta diferença, define-se uma soma de quadrados, denominada de quadrática pura, **SQ_{quad pura}**, que no caso de um plano 2³, é definida pela expressão

$$SQ_{quad\ pura} = \frac{8n(\bar{Y} - \bar{Y}_0)^2}{8 + n} \quad (3.25)$$

com 1 grau de liberdade, onde **n** representa o número de réplicas no ponto central e **Y₀** é a média das respostas nesse ponto. O valor da média quadrática correspondente pode ser comparado com a variância do erro para avaliar a sua significância. Se for significativa, o modelo terá curvatura e para determinar uma melhor solução matemática para o sistema, caso fosse necessário, haveria que estender o plano de ensaios de acordo com metodologias adequadas, que neste trabalho não foram consideradas [70] [71].

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 – Processamento Físico dos Painéis LCD

4.1.1 Desmantelamento Manual

Três dos monitores de LCD tiveram de ser retirados manualmente dos respetivos computadores portáteis como pode ser observado na Fig 4.1.

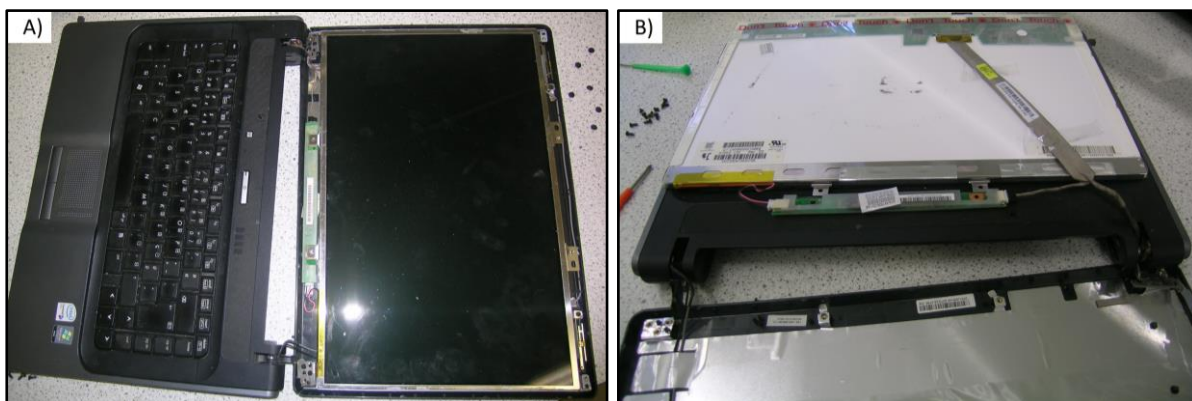


Fig 4.1: Remoção de um monitor LCD de um computador portátil: a) Frente; b) Verso.

O aspeto geral de um monitor LCD está representado na Fig 4.2.

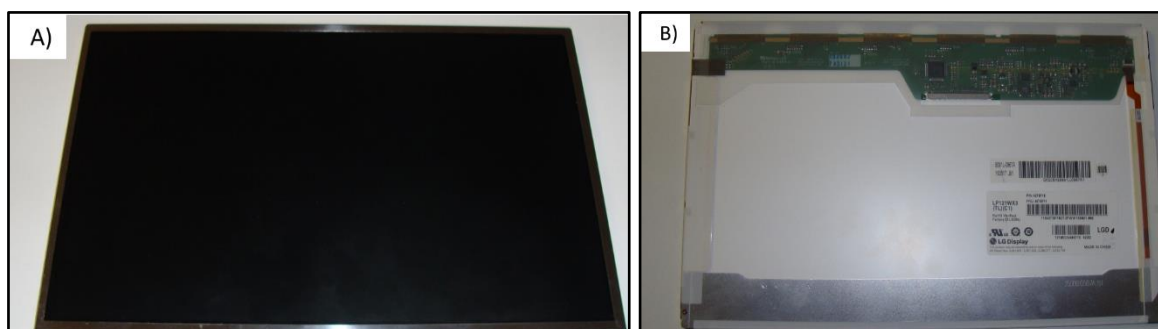


Fig 4.2: a) Frente de um monitor LCD; b) Verso de um monitor LCD.

Todos os monitores LCD foram desmantelados manualmente para que fosse possível isolar os seus diferentes componentes. Para o desmantelamento foram removidos parafusos e fita adesiva. O local onde estes se encontravam variavam de marca para marca e mesmo tendo em conta a mesma marca,

muitos modelos possuíam parafusos e fita adesiva em locais diferentes, fator que condicionava a operação de desmantelamento. Os diferentes componentes de cada monitor LCD foram depois agrupados consoante a sua marca, identificados e pesados.

Apesar de terem sido consideradas nove marcas diferentes, e variados modelos (que variaram entre um tamanho mínimo de 10 polegadas e um máximo de 17,1 polegadas), a estrutura material de cada monitor LCD foi igual em todos os casos.

Assim, um monitor LCD pode-se dividir nos seguintes componentes (Fig 4.3):

- Esquadria Metálica
- Esquadria Plástica
- Unidade de Backlight (fonte luminosa e respetiva proteção)
- Sistema Ótico
- Placa de Circuito Impresso
- Painel de Cristais Líquidos

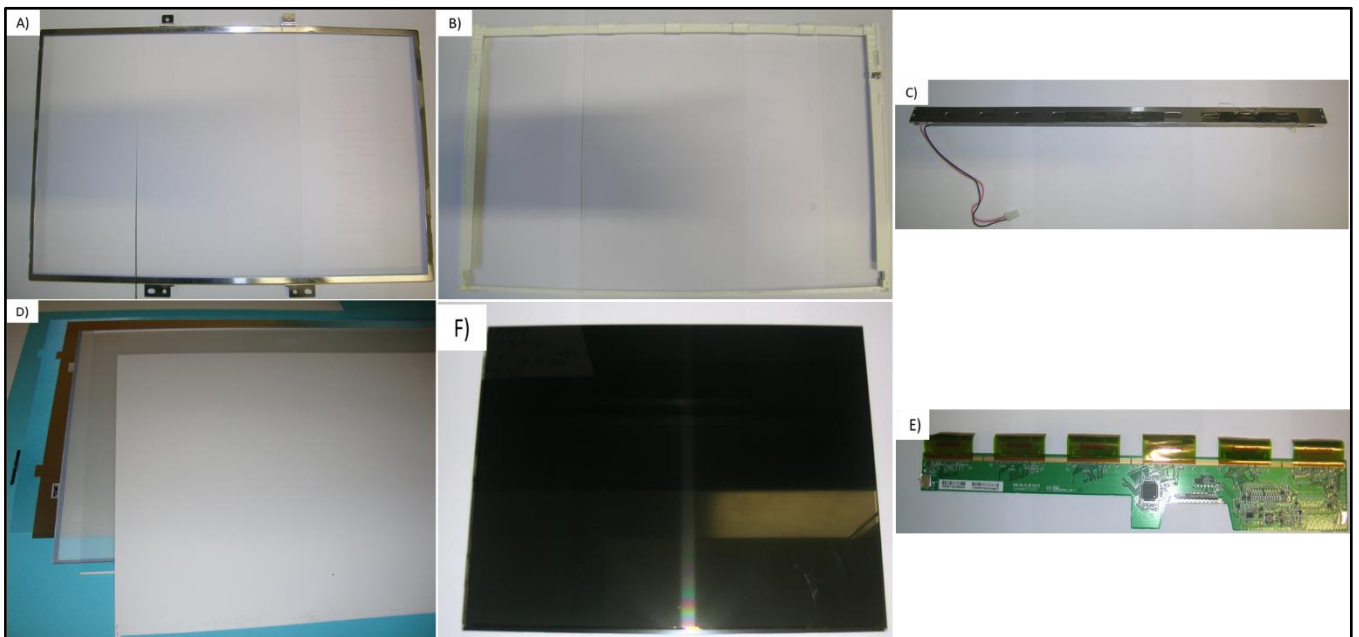


Fig 4.3: Componentes de um monitor LCD. a) Esquadria Metálica; b) Esquadria Plástica; c) Unidade de Backlight; d) Sistema Ótico; e) Placa de Circuito Impresso; f) Painel de Cristais Líquidos.

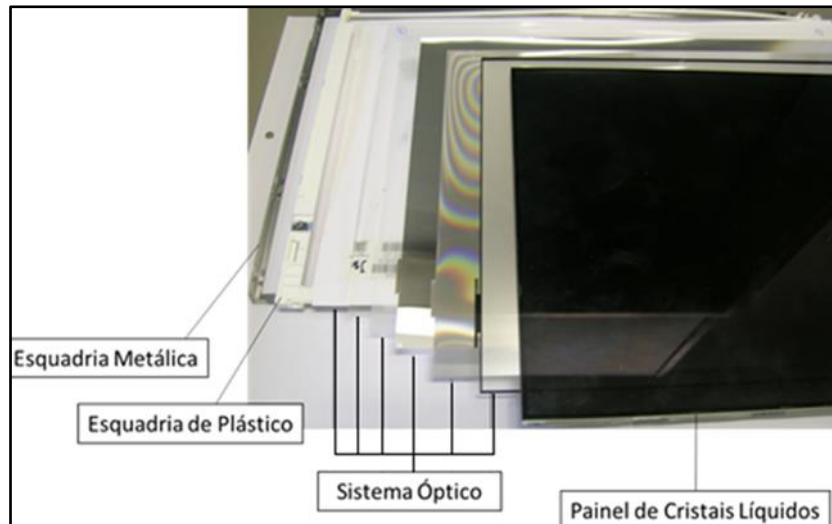
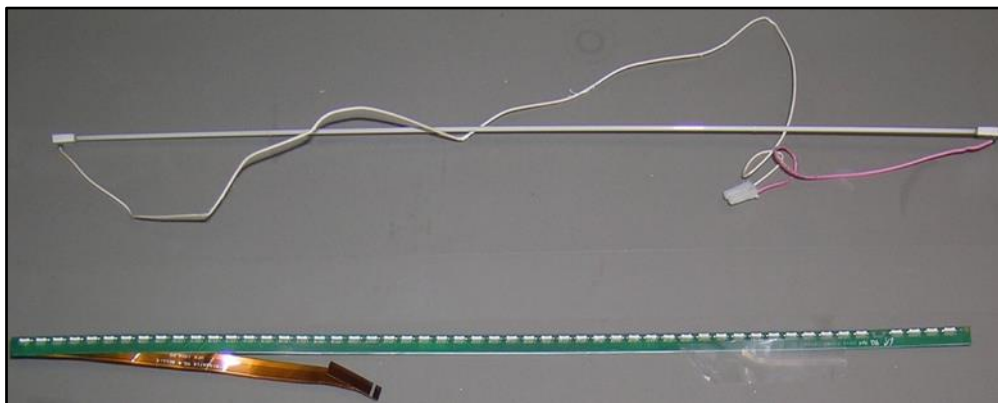


Fig 4.4: Estrutura de um monitor LCD.

No entanto, e mesmo considerando modelos da mesma marca, existem diferenças no número de subcomponentes que constituem o sistema ótico (variam entre 4 e 7 subcomponentes) e no tipo de unidade backlight existente. A estrutura de um monitor LCD proveniente de um computador portátil pode ser observada na Fig 4.4. A fonte luminosa pode ser uma lâmpada fluorescente de cátodo frio ou um LED (Fig 4.5).



**Fig 4.5: Diferentes tipos de fontes luminosas.
Lâmpada fluorescente de cátodo frio (em cima) e LED (em baixo).**

Devido ao uso a que foram previamente sujeitos e ao facto de ter ocorrido um desmantelamento manual existem, em alguns componentes, danos. Algumas lâmpadas fluorescentes de cátodo frio encontravam-se quebradas e alguns subcomponentes do sistema ótico (light guide plate) estavam quebrados e tinham uma pequena quantidade de material em falta.

Na Tabela 4.1 encontra-se um valor médio das massas relativas dos componentes dos monitores LCD segundo o seu tamanho. Para cada marca e tamanho, o número de monitores tratados e os respectivos

valores determinados experimentalmente podem ser consultados em Anexo. Tal como previamente referido, devido à condição em que se encontravam a maioria das fontes luminosas do tipo lâmpada fluorescente de cátodo frio e pelo perigo associado ao mercúrio presente neste tipo de lâmpadas, as unidades backlight não foram tidas em conta para os cálculos

Tabela 4.1: Caracterização mássica dos componentes dos monitores LCD.

Marca	Tamanho (Polegadas)	Massa Relativa dos Componentes (%)					Peso Total (g)
		Painel LCD	Sistema Ótico	Esquadria Metálica	Esquadria Plástica	PCI	
HannStar	10.0	43,2	34,3	7,9	9,4	5,2	226,49
	12.1	50,3	36,1	2,9	4,9	5,9	235,98
Quanta	15.4	48,6	36,3	7,3	4,1	3,6	532,66
Chungwa	15.4	47,4	37,2	6,8	5,1	3,5	534,04
	15.6	42,7	41,7	7,5	5,1	3,0	489,85
Toshiba	13.3	42,4	43,6	6,3	4,0	3,6	296,37
AU Optronics	13.3	43,4	36,4	9,9	6,9	3,3	158,30
	14.0	51,4	31,4	8,7	5,9	2,6	286,85
	14.1	47,7	36,6	7,1	4,5	4,1	384,49
	15.4	43,9	42,2	6,5	4,0	3,3	485,73
	15.6	47,5	37,9	7,3	4,6	2,7	411,20
Chimei Innolux	11.6	47,8	29,6	12,2	8,3	2,1	253,98
	13.3	47,1	31,6	13,9	5,0	2,5	231,61
	15.4	44,5	43,1	5,4	4,2	2,7	503,63
	15.6	49,1	37,0	9,2	2,3	2,3	390,52
Samsung	13.3	45,2	41,0	6,6	3,4	3,9	336,27
	15.4	46,9	39,9	5,7	3,3	4,2	517,64
	15.6	47,7	37,3	6,1	5,2	3,6	394,61
LG Philips	15.4	49,2	39,7	5,1	3,3	2,8	530,73
	17.1	48,9	37,0	6,1	4,7	3,3	641,37
LG Display	14.0	57,5	29,4	7,5	3,9	1,8	334,70
	14.1	48,2	39,0	6,3	3,4	3,2	409,13
	15.4	48,9	40,1	5,0	3,2	2,8	544,96
	15.6	47,9	37,1	6,4	5,9	2,6	407,98
Média		47,4	37,3	7,2	4,8	3,3	-
Desvio Padrão		3,3	3,9	2,3	1,6	0,9	-
Desvio Padrão Relativo (%)		6,9	10,6	31,9	33,9	28,4	-

É observável que a maior parte da massa dos monitores LCD provém do painel LCD e do sistema ótico, sendo que em apenas um dos casos (monitor de tamanho 13.3 da Toshiba) o sistema ótico possui uma massa superior ao painel LCD. Na Fig 4.6 representa-se o rácio entre painel LCD e a totalidade do monitor LCD. O valor é relativamente o mesmo, para todas as marcas, variando entre os 44% e os 57%.

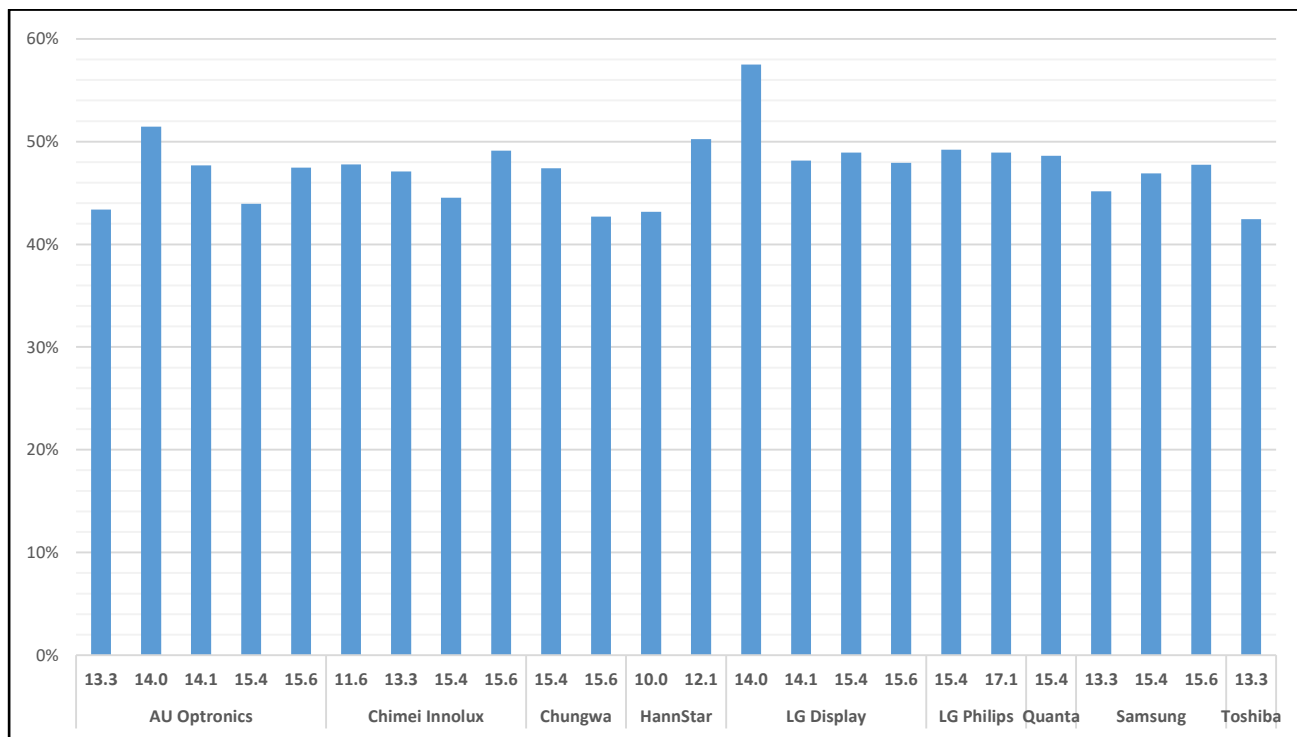


Fig 4.6: Rácio massa painel LCD / massa total do monitor LCD.

A distribuição de pesos por tamanho do monitor, independentemente da marca ou modelo, encontra-se representada na Fig 4.7. Os painéis LCD de menor tamanho possuem um menor peso, enquanto que os de maior tamanho são os mais pesados. No entanto, embora haja uma clara tendência de aumento de peso com o tamanho do monitor, há algumas descontinuidades nesta relação, por exemplo, os painéis LCD de 13,3 polegadas são mais leves que os de 12,1 e os painéis de 15,6 são mais leves que os de 15,4.

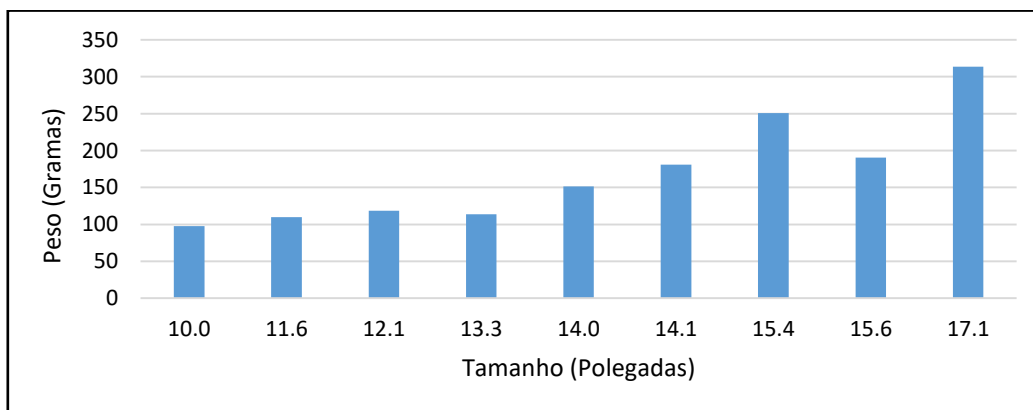


Fig 4.7: Distribuição dos pesos dos painéis LCD por tamanho.

O peso relativo dos principais componentes que constituem um monitor LCD, independentemente de marca, modelo ou tamanho encontra-se esquematizado na Fig 4.8. O painel LCD e o sistema ótico confirmam-se como os componentes mais representativos, sendo o painel LCD com 47%, o mais representativo.

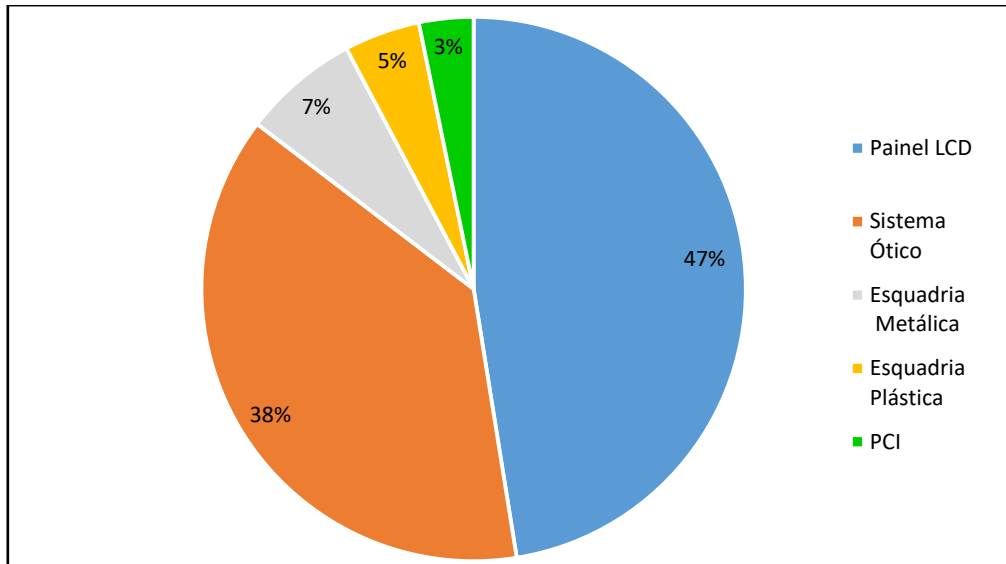


Fig 4.8: Peso relativo (%) dos componentes de um monitor LCD.

4.1.2 Fragmentação e Crivagem dos Painéis LCD

Para a operação de fragmentação foram escolhidos sete painéis LCD do mesmo tamanho, 15,4 polegadas, de sete marcas diferentes. Os painéis LCD utilizados eram das seguintes marcas:

- AU Optronics
- Samsung
- Chimei Innolux
- LG Philips
- Quanta
- Chungwa
- LG Display

Inicialmente foi utilizado um moinho de garras mas, no entanto, este tipo de fragmentador não se mostrou adequado para o material utilizado. A fragmentação não foi atingida visto que, após alguns minutos decorridos do início da fragmentação não existiu cominuição do material. O resultado da utilização deste tipo de fragmentador pode ser observado na Fig 4.9.

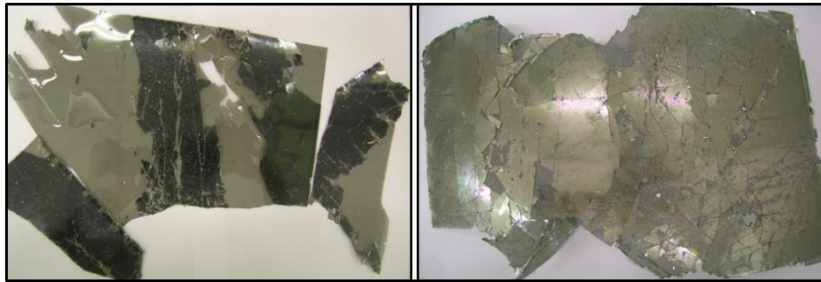


Fig 4.9: Fragmentos resultantes do moinho de garras.

Assim, foi utilizado um moinho de lâminas para a operação de fragmentação. Como previamente referido, devido ao tamanho da câmara de alimentação do moinho de lâminas, os painéis de LCD tiveram de ser inicialmente cortados. A alimentação do material na câmara de alimentação deu-se a um ritmo constante e a operação de fragmentação decorreu durante 15 minutos. A grelha de descarga utilizada foi de 1 mm.

4.1.2.1 Crivagem a Seco

Posteriormente, o material obtido foi submetido a uma operação de crivagem a seco num agitador eletromagnético de peneiros. A série de crivagem utilizada para todas as amostras foi de: 1000 μm , 710 μm , 500 μm , 355 μm , 250 μm , 180 μm e 125 μm .

As curvas cumulativas inferiores obtidas nestes testes estão representadas na Fig 4.10.

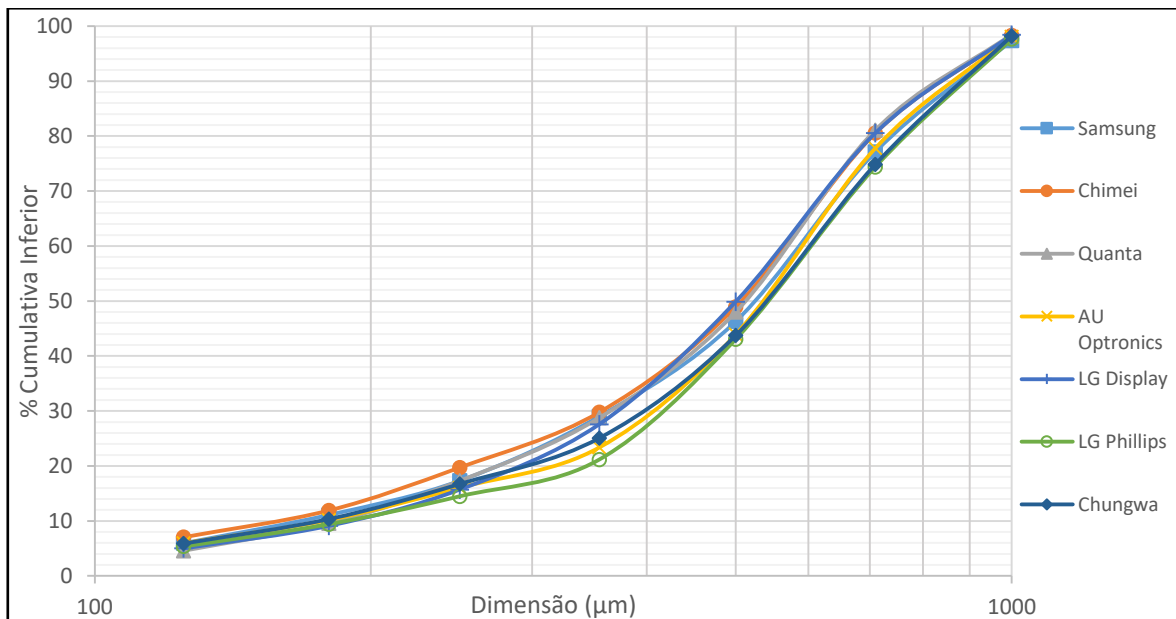


Fig 4.10: Curvas cumulativas inferiores para os painéis LCD com o moinho de lâminas utilizando um crivo de 1mm.

As curvas obtidas possuem uma forma muito semelhante, indicando que existem semelhanças granulométricas do material fragmentado. Na Tabela 4.2 estão representados os diâmetros característicos d_{10} , d_{50} e d_{90} do material fragmentado.

Tabela 4.2: Diâmetros característicos resultantes da fragmentação.

	Samsung	Chimei	Quanta	AU Optronics	LG Display	LG Philips	Chungwa
d_{10} (μm)	168	154	183	180	190	190	181
d_{50} (μm)	531	515	510	541	502	540	540
d_{90} (μm)	880	837	817	873	820	900	890

Os diâmetros médios das partículas são muito semelhantes, variando entre 502 μm e 541 μm .

4.1.2.2 Crivagem por Via Húmida

Para a realização deste tipo de crivagem, foram escolhidos dois monitores LCD iguais (Chimei) a um dos previamente fragmentados e crivados a seco nas mesmas condições anteriormente referidas, de modo a comparar apenas a influência do tipo de crivagem.

Posteriormente, o material obtido foi submetido a uma operação de crivagem por via húmida num agitador eletromagnético de peneiros, usando a mesma série de peneiros. Usaram-se dois tempos de crivagem: 15 e 30 minutos. Posteriormente a esta operação, o material retido em cada crivo foi seco e pesado. A comparação das curvas cumulativas inferiores obtidas está representada na Fig 4.11.

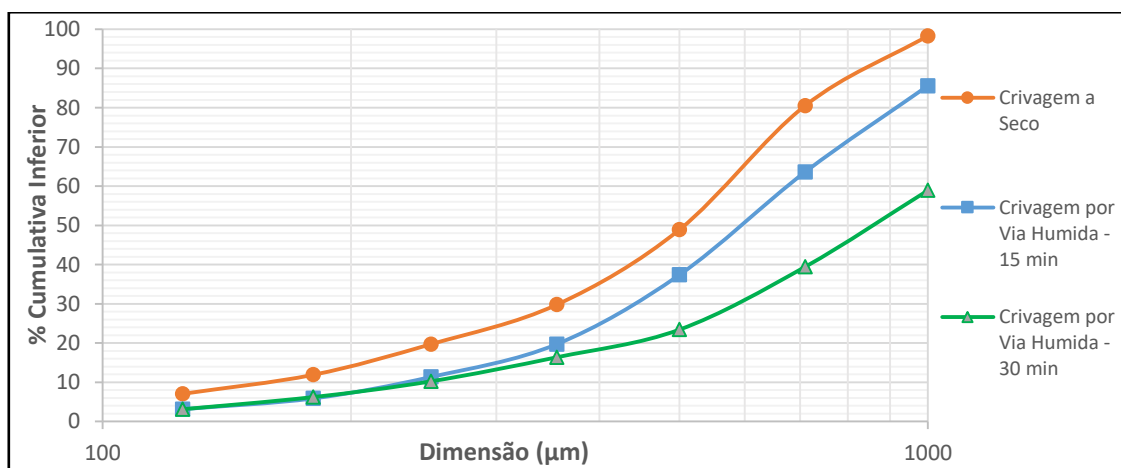


Fig 4.11: Comparação das curvas cumulativas inferiores obtidas após crivagem a seco e crivagem por via húmida.

Como é observável na Fig 4.11 existe uma grande diferença nas curvas granulométricas obtidas por crivagem por via húmida e crivagem a seco, sendo o d_{50} maior nas crivagens efetuadas por via húmida. Verifica-se que quanto maior a duração da operação de crivagem, maior o d_{50} e o d_{90} . A explicação para tal, pode ser vista na Fig 4.12. Nesta figura apresenta-se uma fotografia de um dos crivos de maior

granulometria (710 μm) após a operação de crivagem a húmido, onde é possível observar que os fragmentos aglomeram-se devido à interação entre água, material fragmentado e cristais líquidos. Este fenómeno verificou-se para as duas operações de crivagem a húmido realizadas e para os crivos de 1000 μm (em especial no caso dos 30 minutos), 710 μm e 500 μm .



Fig 4.12: Crivo de 710 μm após operação de crivagem a húmido

4.1.3 Caracterização Física: Análise por Lupa Estereoscópica

A análise morfológica através do uso de lupa estereoscópica foi efetuada para todas as frações granulométricas para o caso da amostra da marca Samsung. As imagens obtidas para as granulometrias de 1000 μm , 710 μm , 500 μm , 355 μm , 250 μm , 180 μm , 125 μm e inferior a 125 μm estão representadas na Fig 4.13.

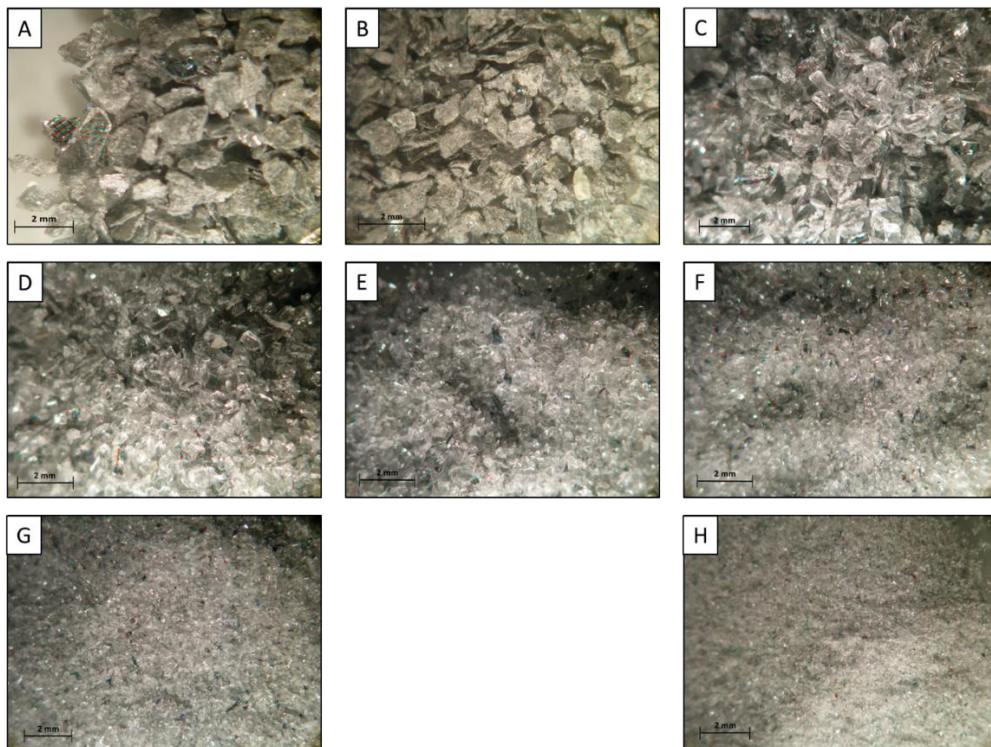


Fig 4.13: Imagens obtidas com a lupa estereoscópica das frações granulométricas (ampliação de 1x): a) 1000 μm ; b) 710 μm ; c) 500 μm ; d) 355 μm ; e) 250 μm ; f) 180 μm ; g) 125 μm ; h) Inferior a 125 μm .

Analisando a Fig 4.13, é notório que para as frações granulométricas inferiores, a maior parte do material existente é vidro. Na Fig 4.14 é possível observar em pormenor, fragmentos do filtro RGB e da camada TFT.

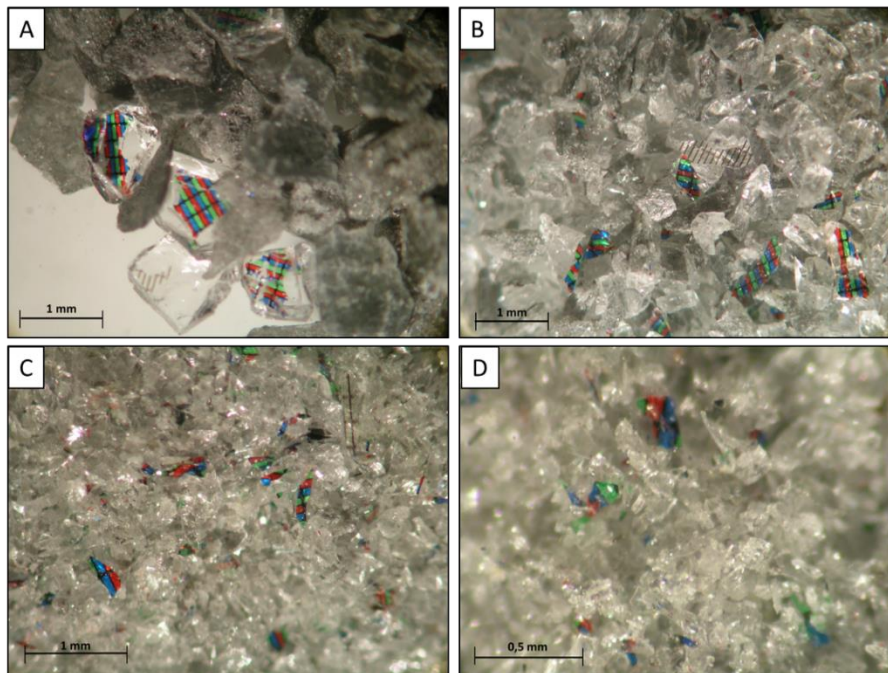


Fig 4.14: Imagens obtidas com a lupa estereoscópica das frações granulométricas: a) 1000 μm (2x ampliado); b) 355 μm (2x ampliado); c) 125 μm (3x ampliado); d) Inferior a 125 μm (6,3x ampliado).

A Fig 4.15 mostra o vidro que contém o filtro RGB e o vidro com a camada TFT, onde se encontram os elétrodos de ITO (não visíveis).

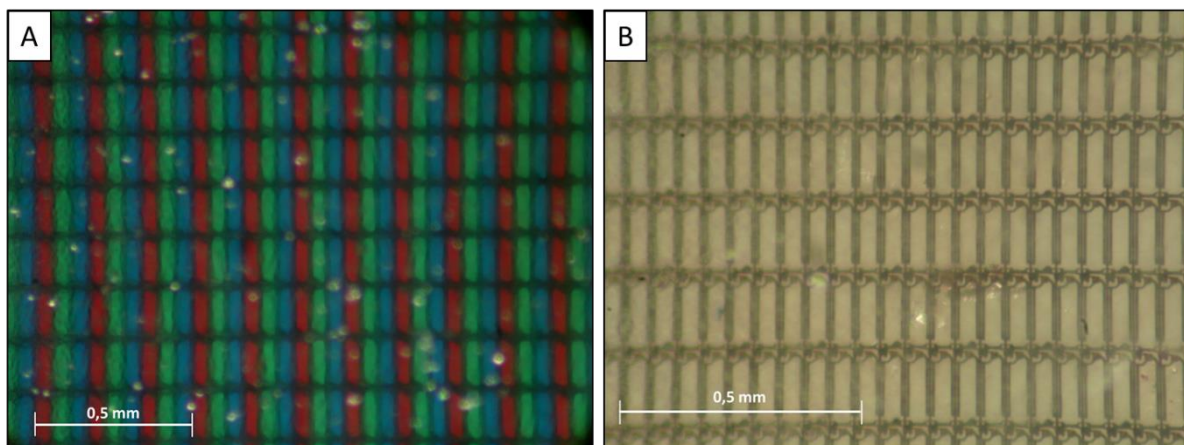


Fig 4.15: Imagens obtidas com a lupa estereoscópica das duas camadas de vidro LCD: a) Vidro com o filtro RGB (6x ampliado); b) Vidro com camada TFT (6,3 x ampliado)

4.2 – Processamento Químico dos Painéis LCD

4.2.1 Caracterização Química dos Painéis LCD

A espectroscopia de absorção atômica (EAA) foi a técnica utilizada para determinar o teor de índio presente nos painéis LCD. Esta caracterização teve como objetivo determinar as condições ótimas de solubilização e verificar a variação do teor de índio em função da granulometria.

4.2.1.1 Determinação do Teor de Índio do Material Fragmentado

Os ataques iniciais foram realizados com soluções de água-régia (mistura de 3 HCl/ 1 HNO₃). Este método é reconhecido como eficiente na dissolução completa da maioria dos metais presentes em minérios e resíduos. Contudo, verificou-se que neste caso, este método foi ineficiente tal como comprovado com os ensaios de lixiviação realizados posteriormente em que os rendimentos determinados eram superiores a 100%. Como tal, outras alternativas foram avaliadas de modo a determinar qual as condições ótimas de solubilização.

Um painel LCD da marca LG Philips com 15,4 polegadas de dimensão foi fragmentando num moinho de lâminas com uma grelha de descarga de 2 mm. O material fragmentado foi posteriormente amostrado num amostrador rotativo do tipo “spinning riffler” com capacidade para 16 amostras. Das 16 amostras obtidas, uma foi novamente amostrada. Esta operação originou 16 amostras de com cerca de 1 grama de peso. Estas amostras foram submetidas a ensaios com várias condições de ataque. Os ataques realizaram-se em copos aquecidos em placa elétrica. As placas elétricas utilizadas não possuíam um controlo eficiente da temperatura, como tal, o fator temperatura não foi avaliado de forma quantitativa mas sim, de forma qualitativa. O termo “maior” estará associado a uma temperatura na ordem dos 70°C, enquanto que o termo “menor” estará associado a uma temperatura de cerca de 50°C. A agitação realizou-se com a presença de um agitador magnético no interior do copo onde decorreram os ataques.

A descrição das condições de ataque está representada na Tabela 4.3 e os teores de índio na Fig 4.16

Tabela 4.3: Condições de ataque testados.

Amostra	Peso da Amostra (g)	Ácido	Quantidade (ml)	Agitação	Temperatura	Tempo (Minutos)
1	1,00	Água Régia	50	Sem	Maior	60
2	1,06	Água Régia	30	Sem	Maior	120
3	0,99	Água Régia	30	Com	Maior	120
4	0,99	Água Régia	30	Sem	Maior	60
5	1,03	Água Régia	30	Com	Menor	240
6	1,02	Água Régia Diluída (1:1)	30	Com	Menor	240
7	0,98	H ₂ SO ₄ (1:2)	30	Com	Maior	120
8	1,03	H ₂ SO ₄ (1:2)	30	Sem	Maior	120
9	0,98	H ₂ SO ₄ - 1 M	30	Com	Maior	120
10	1,06	HCl	30	Com	Maior	120
11	1,06	25 ml HCl + 5 ml Água Oxigenada	30	Com	Maior	120
12	1.06	25 ml HCl + 5 ml Água Oxigenada Diluído (2 Vezes)	30	Com	Maior	120

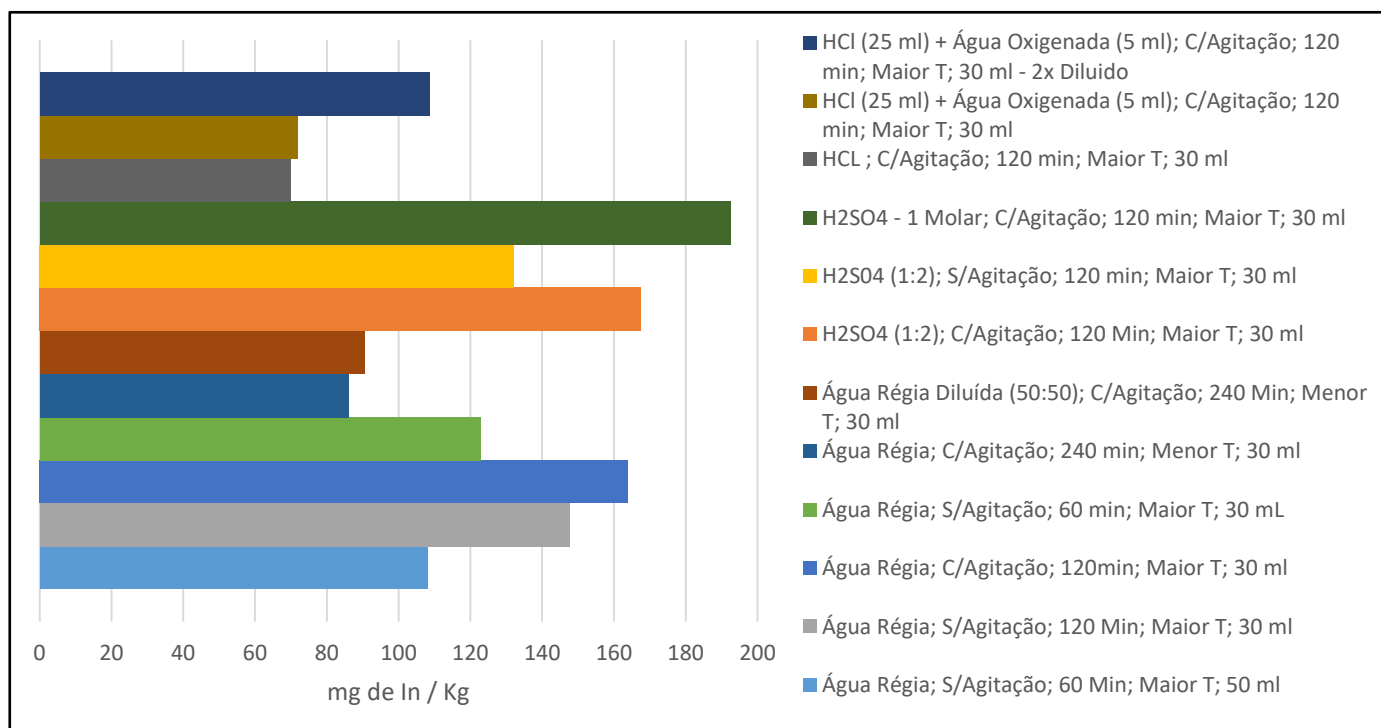


Fig 4.16: Resultados das diferentes condições de ataque.

As diversas condições podem ser agrupadas em 3 grupos consoante o ácido utilizado, água-régia, H_2SO_4 e HCl . Como previamente referido, não é a água-régia que possui o melhor desempenho, mas sim o H_2SO_4 1 M (192 mg de In/kg). O maior teor de índio utilizando água-régia é de cerca de 163 mg de In/kg . A diferença entre estas duas opções poderá estar no facto de a água-régia atacar os plásticos. É pouco crível que o índio em solução, após um ataque com água-régia, seja tão diferente do valor observado quando se utilizou H_2SO_4 1M. A diferença de valores poderá vir da reação entre a água-régia e os plásticos. As soluções de ataque obtidas apresentavam alguma turvação, difícil de desaparecer mesmo com sucessivas filtrações. Além disso, verificava-se que as soluções se tornavam ligeiramente mais viscosas, facto atribuído à dissolução de alguma matéria orgânica proveniente dos plásticos. A presença de iodo como constituinte da película do polarizador presente no exterior da camada de vidro do LCD, também provavelmente atacado pela água-régia, pode ter contribuído para afetar os resultados, embora tal não tenha sido comprovado. Quando se usa ácido sulfúrico em elevadas concentrações, observa-se o aparecimento de uma coloração amarelada na solução de ataque, mostrando que os plásticos também são parcialmente atacados nestas condições. Admite-se que a presença de matéria orgânica em quantidades razoáveis interfira na chama usada na técnica de EAA, diminuindo o sinal de absorvância e obtendo-se valores por defeito. O ácido com pior desempenho é o HCl .

Observando os resultados, é notório que quer a agitação quer a temperatura têm influência no desempenho do ataque, sendo que a existência de agitação e uma temperatura mais elevada removem mais índio nas amostras atacadas.

Assim, após o estudo efetuado, conclui-se que os ataques dos materiais dos LCD deverão ser realizados com ácidos diluídos. No caso presente, a utilização de soluções H_2SO_4 1M (a quente e durante 2h), mostrou-se a mais adequada, pelo que foi a utilizada no decorrer deste trabalho, quando foi necessário determinar o teor de índio nos sólidos.

4.2.1.2 Teor de Índio em função da Granulometria

De modo a avaliar o teor de índio em função da granulometria do material, utilizou-se na fragmentação de uma das séries de material, uma grelha de descarga de 1mm. O painel utilizado foi da marca AU Optronics. Os ataques utilizados foram realizados sob as condições previamente descritas de modo a avaliar o teor de índio em função da granulometria em questão. Na Fig 4.17 apresenta-se o teor de índio em função da granulometria do material.

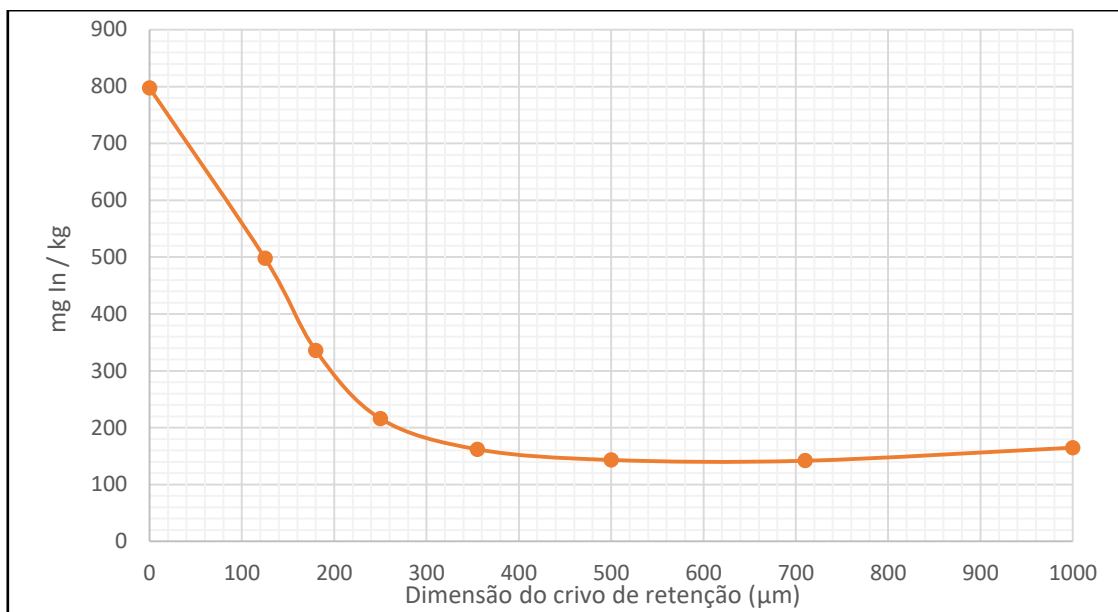


Fig 4.17: Teor de índio em função da granulometria do material.

Observando a Fig 4.17, é possível verificar um aumento do teor de índio com o decréscimo da granulometria. Para granulometrias de 355 µm e superiores, os valores de teor de índio não sofrem grande alteração, entrando num regime de patamar com teores de índio entre os 141 µm e os 164 µm. Para uma granulometria de 125 µm o teor de índio é de 497 mg In/kg enquanto que os teores de índio mais altos surgem para granulometrias inferiores a 125 µm com valores de 797 mg In/kg. Os valores do teor de índio por kg de cada fração, assim como o teor de índio presente neste painel de LCD encontram-se na Tabela 4.4. Ponderando o teor em cada fração com a distribuição em massa do material nas frações, é possível estimar o teor de In no painel LCD, que é de 218 mg In/kg. O valor não é substancialmente diferente do obtido na análise química do material global, determinada na secção anterior, e que foi de 192 mg In/kg, nas melhores condições. Estes valores são semelhantes, ou de ordem de grandeza compatível, aos encontrados na bibliografia consultada (102 mg In/kg, 174 mg In/kg, 195 mg In/kg) [54] e valores entre os 200 e os 250 mg In/kg [55]. O enriquecimento em índio nas partículas de menor dimensão pode ser explicado pela libertação do óxido de índio (ITO) que está depositado na superfície, e que ocorre devido ao processo de forte ação mecânica ocorrido durante a operação. As partículas de maior calibre, por sua vez, possuem menores teores de índio, ou seja, mais ricas nos outros materiais, essencialmente em vidro.

O facto de as menores granulometrias de material estarem associados a maiores teores de índio indica que do ponto de vista dos processos industriais de fragmentação, terão de existir cuidados para evitar perdas deste metal nas poeiras.

Tabela 4.4: Teor de índio por kg de fração.

Granulometria (Crivo de Retenção) (μm)	Distribuição em Peso da Fração (%)	Teor de Índio na Fração (mg In/ kg)	Massa de Índio na Fração por kg Total (mg In/ kg)
1000	1,94	165	3,20
710	20,28	142	28,77
500	33,87	143	48,53
355	20,54	162	33,28
250	7,31	216	15,79
180	5,88	336	19,76
125	4,23	498	21,06
<125	5,95	798	47,47
Total			217,86

Para testar se o mesmo comportamento se verificava nos restantes painéis LCD de outras marcas, foi feita uma avaliação de teor de índio em algumas frações (180 μm , 500 μm e 710 μm). Os resultados encontram-se na Fig 4.18.

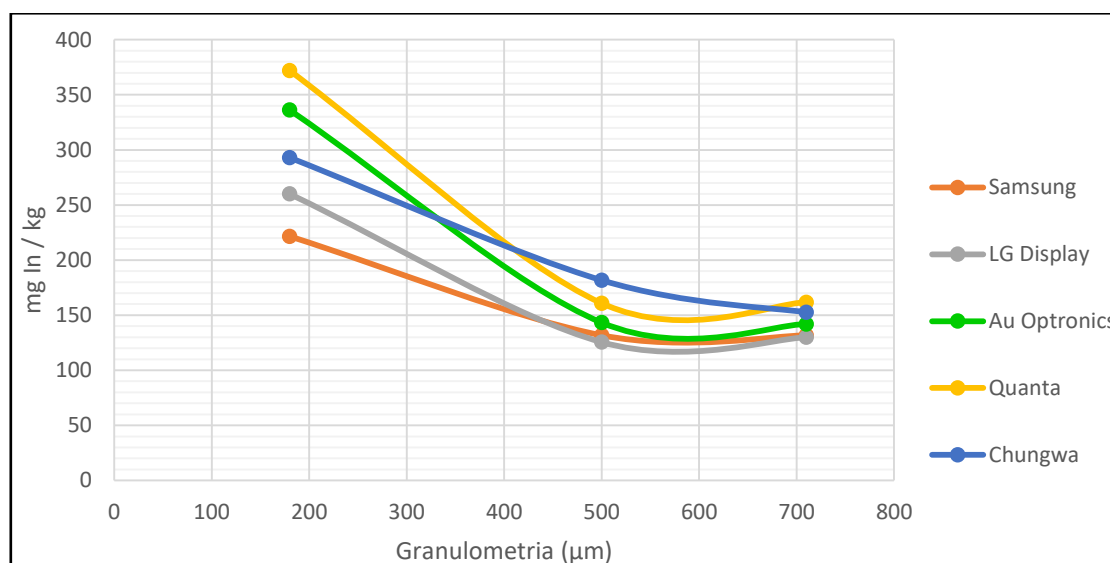


Fig 4.18: Teor de índio em função de algumas granulometrias para outras marcas de monitores LCD.

Analisando a Fig 4.18 é possível verificar que o comportamento é consistente com o observado previamente, com o aumento do teor de índio para granulometrias menores. Também se verifica a existência de um patamar a partir de um certo valor de granulometria, expeto o painel LCD da marca Chungwa que aparenta um decréscimo quase linear de teor de índio com o aumento da granulometria. Também se observa ainda que há maior variabilidade nos teores das amostras de menor granulometria (180 μm), o que poderá ser explicado pelos diferentes graus de aderência dos filmes de ITO nos painéis de diferentes fabricantes.

4.2.2 Avaliação da Necessidade da Redução de Calibre dos Painéis LCD por moagem

De modo a avaliar a necessidade de fragmentar os painéis LCD foram realizados ensaios de lixiviação preliminar. Nestes ensaios, um monitor LCD de 13,3 polegadas foi dividido em diversas porções de modo a realizar três ensaios distintos. Num dos ensaios o material a lixiviar consistiu em 1/4 do painel LCD (dimensões de 8 cm x 14 cm), noutra ensaio o material a lixiviar consistiu em duas porções de 1/8 do painel LCD (dimensões de 6 cm x 7 cm e 9 cm x 9 cm) (Fig 4.19) e, por último, o material a lixiviar consistiu em duas porções de 1/8 do painel LCD fragmentado com uma grelha de descarga de 2 mm sendo o peso de cada material era respetivamente, 36,20 g, 32,86 g e 36,90 g.

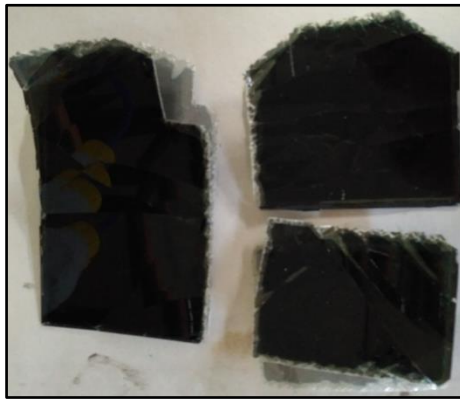


Fig 4.19: Material não fragmentado utilizado nos ensaios de lixiviação preliminar.

Os ensaios decorreram a uma temperatura de 70°C e a uma velocidade de agitação constante de 250 rpm num reator de 2 litros para permitir que os fragmentos estivessem em total contacto com a solução. O ácido utilizado foi H_2SO_4 0,1M. Cada amostra retirada (aos 5, 15, 30, 60, cerca de 120, 180 e 240 minutos) foi de 7 ml e o volume inicial foi considerado como se mantendo constante pelo facto de haver pouca influência ao retirar-se 42 ml de um volume inicial de 2 L. Os resultados encontram-se na Fig 4.20. Os resultados estão representados não na forma de rendimento, mas sim na quantidade de índio dissolvido em relação ao peso inicial do material sólido, pois desta forma é possível inferir quais as diferenças na composição inicial do sólido nos vários ensaios.

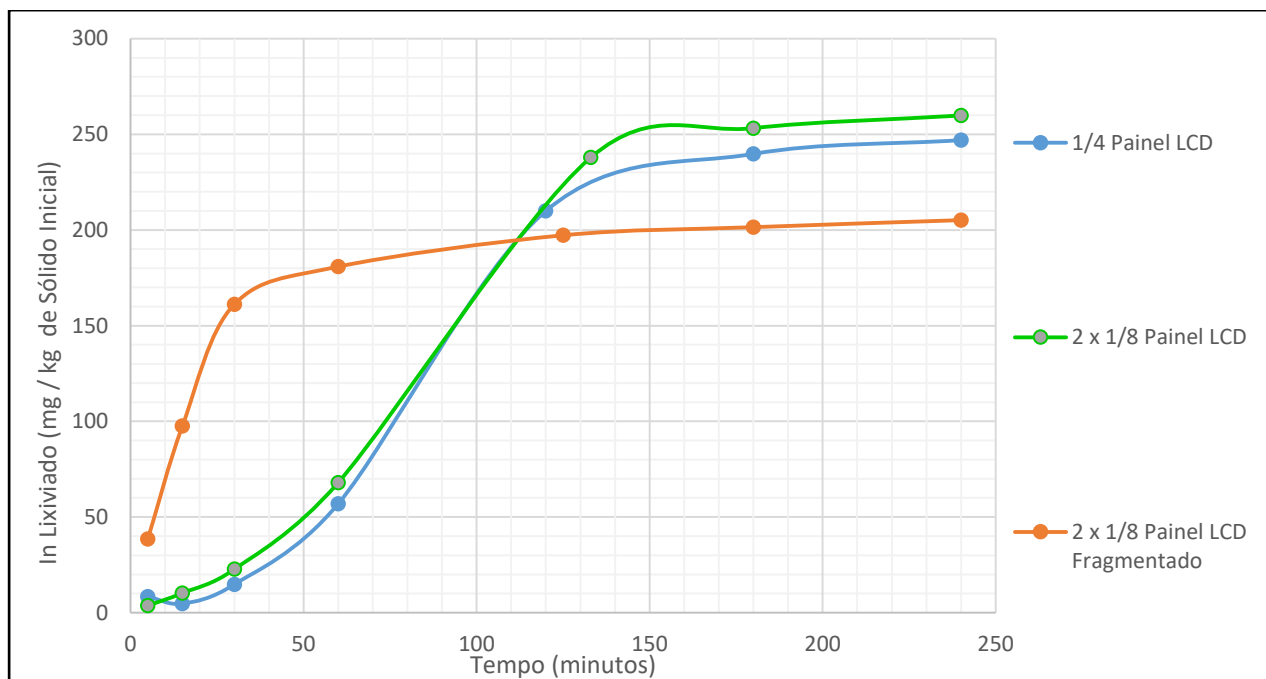


Fig 4.20: Índio lixiviado em função do tempo: comparação entre amostra fragmentada em moinho e amostras cortas em pedaços de grande dimensão.

Observando a Fig 4.20 é perceptível a existência de dois comportamentos distintos. Os painéis não fragmentados possuem um comportamento semelhante em que inicialmente a lixiviação ocorre lentamente, ao contrário do caso do material fragmentado em que, por exemplo, ao fim de uma hora o teor do índio é mais do que o dobro dos painéis não fragmentados. No entanto, por volta dos 120 minutos, o teor de índio lixiviado é superior para os casos de painéis não fragmentados. A partir dos 120 minutos ambos os casos atingem um patamar e os teores de índio lixiviado vão-se mantendo relativamente constantes, no entanto, os painéis não fragmentados possuem teores de índio superior ao material fragmentado.

A diferença na velocidade da reação de lixiviação poderá ser justificada pelo facto de no caso dos painéis LCD não fragmentados o ácido ter de aceder ao espaço entre a camada de vidro onde se encontra os filtros RGB e a camada de vidro onde se encontra a camada TFT (onde se encontra o ITO) enquanto que no caso do material fragmentado o ácido entrar em contacto imediato com o vidro TFT permite o início da lixiviação a partir do instante inicial. De facto, os filmes de ITO estão nas zonas interiores das duas placas de vidro, inicialmente “coladas”. Com a evolução do tempo e provavelmente com o efeito da temperatura, as placas vão “abrindo” e o ITO vai ficando exposto, promovendo o prosseguimento da reação. Os valores finais observados nos materiais não fragmentados e fragmentados são claramente diferentes (250-260 mg In/ kg para os primeiros e 205 mg In/ kg para o segundo). Esta observação vem suportar ainda mais os resultados anteriores, onde se havia verificado maiores teores de índio nos finos. Admite-se assim que durante o processo de fragmentação, partículas muito finas ricas em índio se libertam e são eliminadas nos gases da ventilação do fragmentador,

diminuindo o teor de índio no material final. No caso do material que foi cortado manualmente, essa perda não ocorreu e o teor é assim superior.

Dado que se observou que o tamanho dos fragmentos é importante na velocidade do processo de lixiviação, foi realizada uma nova série de ensaios com material fragmentado em outras condições, para testar outros níveis de granulometria. Um monitor de 15,4 polegadas foi cortado com um alicate em diversas porções. Uma dessas porções foi fragmentada sem qualquer tipo de grelha de descarga (designada por S/Grelha) enquanto que outras três porções foram fragmentados utilizando grelhas de descarga de 10 mm, 4 mm e 2 mm. As curvas cumulativas do material fragmentado encontram-se representadas na Fig 4.21, sendo os diâmetros médios obtidos de 8000 μm , 1691 μm , 967 μm e 536 μm respetivamente.

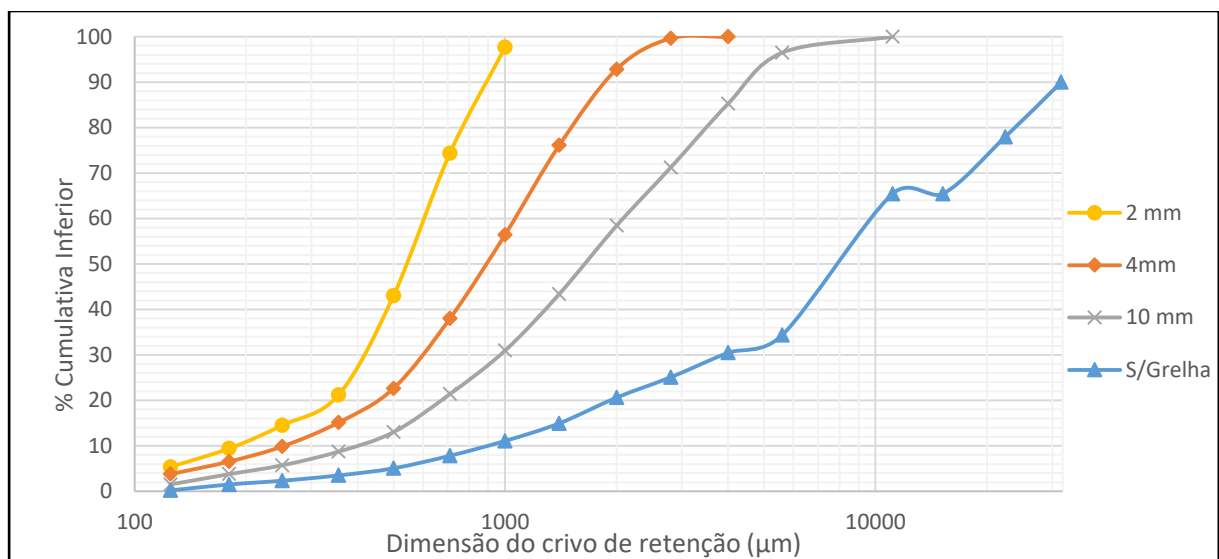


Fig 4.21: Curvas cumulativas inferiores do material utilizado para os ensaios de lixiviação sistemáticos.

No caso da porção de material fragmentado sem grelha de descarga, uma amostra de 10 gramas foi amostrada utilizando um divisor de Jones, nas restantes porções de material uma amostra de 10 gramas foi amostrada utilizando um amostrador rotativo do tipo “spining riffler”. Na Fig 4.22 está representado o teor de In lixiviado em função do tempo. À semelhança das lixiviações anteriores, considerou-se que o volume se manteve inalterado ao longo de todo o ensaio.

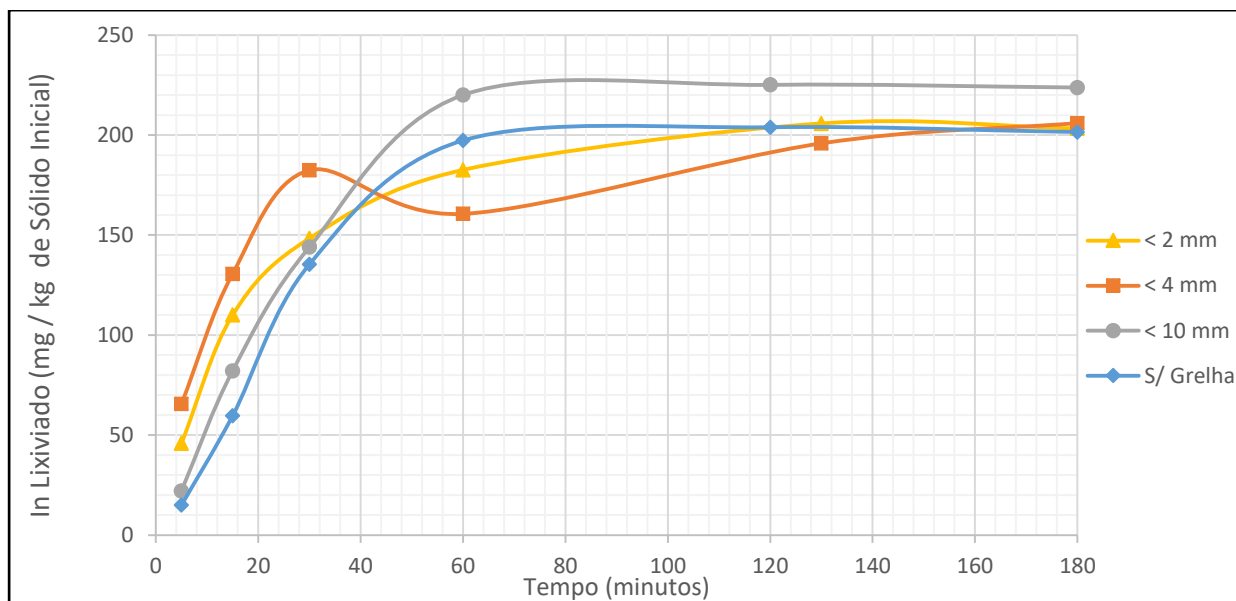


Fig 4.22: Teor de índio lixiviado em função do tempo para amostras fragmentadas sem grelha e com grelha de 2, 4 e 10 mm.

Nos tempos iniciais (até cerca de 30 min), verifica-se que quando se usam materiais mais finos a reação é mais rápida, o que está de acordo com o observado nos ensaios anteriores. Parece haver uma inversão nesta tendência entre os ensaios realizados com os materiais de granulometrias inferior a 2 mm e 4mm, mas a diferença não é muito significativa e pode ser explicada por erros experimentais. Aliás, o ensaio com o material <4mm apresenta algumas discrepâncias mesmo nos tempos posteriores. Na maioria dos ensaios atinge-se um patamar a cerca de 200 mg In /kg sólido, valor que é compatível com os teores de índio no painel LCD em amostras fragmentadas, determinados anteriormente.

Foram realizadas análises dos resíduos finais após lixiviação de algumas das amostras verificando-se que o teor final de índio oscilou entre 4 e 9 mg In/kg o que confirma os elevados rendimentos (superiores a 95%)

4.2.3 Estudo da Lixiviação do Índio - Programa Fatorial de Ensaios

De modo a avaliar os efeitos, de uma forma quantitativa, que as variáveis (fatores) têm sobre o rendimento da lixiviação foi utilizado o método de programa fatorial de ensaios. A aplicação deste método de análise levou a uma seleção de um conjunto de variáveis que influenciam a eficiência da lixiviação que, por combinação, tornaram possível avaliar a influência de cada variável, assim como a interação entre elas, no rendimento da operação de lixiviação de painéis LCD.

4.2.3.1 Fatores e Níveis

A eficiência do processo de lixiviação dos painéis LCD pode ser influenciada pelos seguintes fatores:

- Temperatura;
- Tempo de Reação;
- Concentração de lixiviante;
- Granulometria do sólido;
- Relação líquido-sólido;
- Velocidade de agitação.

Alguns destes fatores já foram alvo de estudos anteriores e como tal foram fixados como constantes. A temperatura foi fixada em 70°C pelo facto de se verificar que para valores superiores o rendimento não era substancialmente alterado e que para valores inferiores existia um decréscimo no rendimento [72]. Assim, o valor adotado para a temperatura é considerado como um valor adequado por não ser excessivo e por permitir uma lixiviação eficiente. A granulometria do sólido utilizado foi inferior a 2 mm, o que de acordo com os resultados anteriormente observados, permite rendimentos de lixiviação elevados com tempos de reação curtos. O tempo de reação não foi considerado como fator de estudo pois em todos os ensaios realizados foram retiradas amostras ao longo do tempo e por isso o fator tempo de reação será objeto de análise em secção posterior deste trabalho. Para o programa Fatorial de ensaios foram assim selecionados os fatores:

- Relação Líquido/Sólido;
- Concentração do Lixiviante;
- Velocidade de Agitação.

A escolha dos níveis dos fatores envolveu essencialmente critérios de razoabilidade, partindo do conhecimento prévio resultante também de trabalhos anteriores. Os níveis escolhidos deverão proporcionar uma diferenciação suficiente no resultado previsto obter, de modo a permitir avaliar os efeitos dos fatores em estudo. Os níveis adotados devem também ser adequados às condições normais em que o processo é operado.

A relação líquido/sólido (L/S) condiciona a quantidade de ácido adicionado ao processo, mas é também responsável pela concentração que o índio atinge no licor de lixiviação. Para o mesmo rendimento de lixiviação, menores valores de L/S irão implicar maiores concentrações de índio. Do ponto de vista da produção industrial, a utilização de concentrações elevadas está associada a menores custos, pelo facto de se processar a mesma quantidade de material num menor volume, o que condiciona a dimensão dos equipamentos e a energia despendida (na agitação, aquecimento e no transporte). A utilização de maiores concentrações de metais em solução irá facilitar as operações hidrometalúrgicas posteriores de separação, purificação e recuperação de metais. Os valores escolhidos ($L/S = 20$ L/kg e $L/S = 5$ L/kg) correspondem a situações de um excesso de fase líquida (nível alto) e de uma concentração de sólidos grande na polpa reacional (nível baixo).

O ácido utilizado (H_2SO_4) possuía uma concentração de 0,1 como nível baixo, com base em estudos anteriores em que esse valor foi considerado suficientemente baixo para minimizar o consumo deste reagente, mas permitindo ainda rendimentos elevados. O nível alto, 0,4 M, foi escolhido de modo a que existisse uma relação estequiométrica com as relações L/S adotadas, permitindo comparar o comportamento do sistema quando, para diferentes relações de polpa reacional, se usam as mesmas proporções de ácido. Exemplificando, nas combinações L/S=20 kg/L / 0,1 M H_2SO_4 e L/S=5 kg/L / 0,4M H_2SO_4 , a quantidade relativa de ácido, proporcionalmente ao índio presente no sólido que vai reagir, será idêntica.

Relativamente à velocidade de agitação, os valores escolhidos (150 rpm e 350 rpm) correspondem, respetivamente, a uma agitação suave que origina um dispersar ligeiro dos sólidos no líquido, e a uma agitação intensa da mistura reacional.

Na Tabela 4.5 encontram-se discriminados os fatores e os níveis adotados para o programa fatorial de ensaios de lixiviação.

Tabela 4.5: Fatores e níveis para o programa fatorial de ensaios de lixiviação.

Variável	Fator Codificado	Nível Alto (+)	Nível Baixo (-)	Ponto Central (0)
Relação L/S (L/kg)	x1	20	5	12,5
Concentração do H_2SO_4 (M)	x2	0,4	0,1	0,25
Velocidade de Agitação (rpm)	x3	350	150	250

4.2.3.2 Resultados do programa fatorial de ensaios

Para o programa fatorial de ensaios foi escolhido o tempo fixo de 30 minutos de reação. Optou-se por este tempo pelo facto de aos 30 minutos os rendimentos serem diferenciados o suficiente para retirar conclusões.

Na Tabela 4.6 encontra-se sistematizada a matriz de ensaios do plano fatorial e os resultados obtidos para a operação da lixiviação do índio. Na matriz apresentam-se a distribuição dos fatores naturais e codificados, os respetivos níveis, assim como as respostas obtidas. Os oito primeiros ensaios correspondem ao plano fatorial de ensaios, enquanto que, os restantes quatro ensaios correspondem às réplicas realizadas no ponto central do plano. Estes ensaios são utilizados para o cálculo da variância e do erro experimental e utilizam a média dos valores entre os níveis baixo e alto. Refira-se que os rendimentos foram determinados com base na composição em índio das soluções de lixiviação, relativamente ao total de índio estimado a partir da soma entre as massas de índio dissolvido e de índio contido do resíduo final obtido através do balanço mássico.

Tabela 4.6: Matriz de ensaios do plano fatorial de ensaios da lixiviação do índio e respostas obtidas.

Fatores (Variáveis)			Fatores Codificados			Rendimento (%)
Relação L/S (L/kg)	Concentração do H ₂ SO ₄ (M)	Velocidade de Agitação (rpm)	x1	x2	x3	
5	0,1	150	-1	-1	-1	69,1
20	0,1	150	+1	-1	-1	69,8
5	0,4	150	-1	+1	-1	91,8
20	0,4	150	+1	+1	-1	85,0
5	0,1	350	-1	-1	+1	64,1
20	0,1	350	+1	-1	+1	70,4
5	0,4	350	-1	+1	+1	88,6
20	0,4	350	+1	+1	+1	94,5
12,5	0,25	250	0	0	0	95,6
12,5	0,25	250	0	0	0	91,7
12,5	0,25	250	0	0	0	92,1
12,5	0,25	250	0	0	0	93,8

Analisando os valores presentes na Tabela 4.6, é possível observar que o rendimento da operação de lixiviação variou entre os 64% e os 94,5%. No entanto, é facilmente observável, que independentemente dos restantes fatores, os rendimentos da operação de lixiviação são superiores quando a concentração do ácido utilizado na lixiviação é de 0,4 M. Aparenta existir uma muito menor influência por parte da velocidade de agitação, enquanto que a relação L/S parece ter uma influência positiva no rendimento, sem atingir a importância de valores observada no caso da concentração de H₂SO₄.

De notar que os valores obtidos para os ensaios realizados no ponto central do plano apresentam valores semelhantes aos obtidos para o ensaio em que o nível dos três fatores foi o nível alto, o que poderá indicar que a concentração do H₂SO₄ (fator que mais influenciou o rendimento) poderá não ter de ser muito superior a 0,1 M para valores de rendimento superiores a 90%.

De modo a avaliar de uma forma mais pormenorizada a significância dos fatores em estudo, a análise da variância dos efeitos encontra-se na Tabela 4.7. Estão também representados na Tabela 4.7 os efeitos (alteração média na resposta do nível baixo para o nível alto), a soma dos quadrados (SQ), graus de liberdade (GL), a média quadrática associada aos efeitos (MQ) e a respetiva relação com a variância do erro através da função de Fisher. Pela aplicação da distribuição de Fisher à relação de variâncias, é estimado o valor-p do erro associado à decisão do efeito ser ou não significativo, ou o respetivo grau de confiança (100 (1-p)). Considera-se habitualmente o limite de 95% para estabelecer a fronteira da significância, ou seja, é admitido um nível de significância de $\alpha = 0,05$. O limite de 99,9%

está associado a fatores altamente significativos. Além dos fatores principais estão avaliadas as interações entre dois fatores (as três interações possíveis) e entre os três fatores.

Tabela 4.7: Estimação dos efeitos e análise de variância no plano fatorial para lixiviação com H₂SO₄.

Fontes de Variação	Efeitos	Soma dos Quadrados SQ	Graus de Liberdade GL	Média Quadrática MQ	F	Valor - p	Grau de Confiança 100(1-p)
Fatores Principais							
x ₁ (Relação L/S)	1,525	4,7	1	4,7	1,46	0,3131	68,7
x ₂ (Concentração do H ₂ SO ₄)	21,625	935,3	1	935,3	294,11	0,0004	99,9
x ₃ (Velocidade de Agitação)	0,474	0,5	1	0,474	0,14	0,7315	26,9
Interações							
x ₁ x ₂	-1,975	7,8	1	-1,975	2,45	0,2153	78,5
x ₁ x ₃	4,575	41,9	1	2,575	13,16	0,0360	96,4
x ₂ x ₃	2,675	14,3	1	2,675	4,50	0,1240	87,6
x ₁ x ₂ x ₃	1,775	6,3	1	1,775	1,98	0,2540	74,6
Erro experimental	-	9,540	3	3,180	-	-	-
Total	-	1010,66	10	-	-	-	-

Na lixiviação de índio de painéis LCD, verifica-se um efeito altamente significativo para a concentração do H₂SO₄ (aumento médio de 21,6% no rendimento) e um efeito significativo na interação entre relação L/S e velocidade de agitação (aumento de 4,5% no rendimento).

O efeito da relação L/S é equivalente ao efeito da velocidade de agitação, sendo que existe um aumento no rendimento de, respetivamente, 1,5% e 0,5, mas ambos não são estatisticamente significativos. O efeito da interação entre relação L/S e da concentração do H₂SO₄ tem um efeito negativo, ou seja, ocorre uma diminuição no rendimento de lixiviação de cerca de 2%, sendo que as restantes interações influenciam positivamente o rendimento da lixiviação. Também, nestes casos, os valores observados não são significativos. O efeito dos fatores bem como o limite para a significância encontra-se representados graficamente na Fig 4.23.

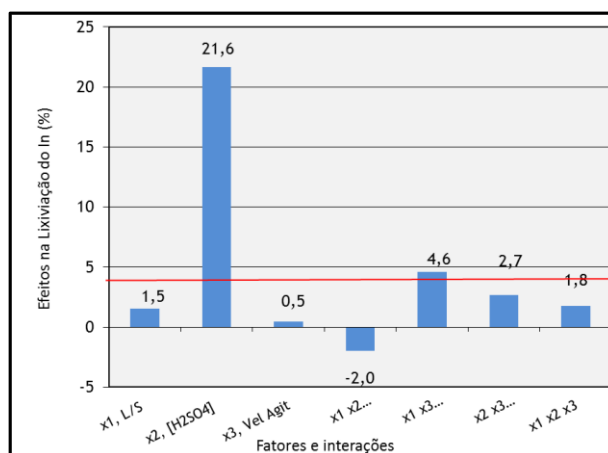


Fig 4.23: Efeito dos fatores e limite de significância para a lixiviação do índio (a linha horizontal vermelha corresponde ao valor do efeito a que corresponderia um valor-p de 0,05).

O facto de não existir uma melhoria substancial no rendimento da lixiviação com o aumento da relação L/S ou da velocidade de rotação pode levar a benefícios do ponto de vista económico industrial pois é possível lixiviar mais material por tanque ou utilizar tanques de lixiviação de menor dimensão, além de promover a poupança de energia.

Para obter um modelo de 1ª ordem, fez-se o ajuste de um polinómio de regressão aos dados experimentais, utilizando o método dos mínimos quadrados e considerando os efeitos dos fatores com um nível de confiança superior a 95%:

$$\eta = 79,2 + 10,8125 x_2 + 2,2875 x_1 x_3 \quad (4.1)$$

Na Tabela 4.8 encontra-se a análise da variância para a regressão polinomial, onde estão apresentados como componentes dos residuais o erro experimental e a soma de quadrados dos termos quadráticos puros (equação 3.25), os quais permitem testar se o modelo polinomial é adequado à variabilidade da resposta. Foi feita a avaliação da significância da regressão em relação ao total dos residuais e em relação ao erro experimental, assim, é evidente a correspondência entre a análise da variância dos fatores apresentada na Tabela 4.7 e a análise de variância da regressão polinomial apresentada na Tabela 4.8. Neste último, tanto a soma de quadrados dos termos de primeira ordem como as interações correspondem à soma de quadrados dos fatores principais e interações analisadas na Tabela 4.7. Os termos de primeira ordem são mais relevantes que os termos de interação. Através dos termos quadráticos puros é possível avaliar o ajuste do modelo polinomial tendo em conta a significância dos seus valores. Neste caso, o valor de significância obtido para os termos quadráticos puros é alto (99,9%), o que significa que o modelo linear nem sempre será adequado a toda a zona do plano de ensaios, ou seja, haverá curvatura no modelo que não está a ser considerada no modelo de 1ª ordem. O grau de confiança da regressão é de 49,40% em que o ajuste obtido pelo modelo através do coeficiente da correlação múltipla, determinado pela expressão:

$$R = \sqrt{\frac{SQ_{regr}}{SQ_{total}}} \quad (4.2)$$

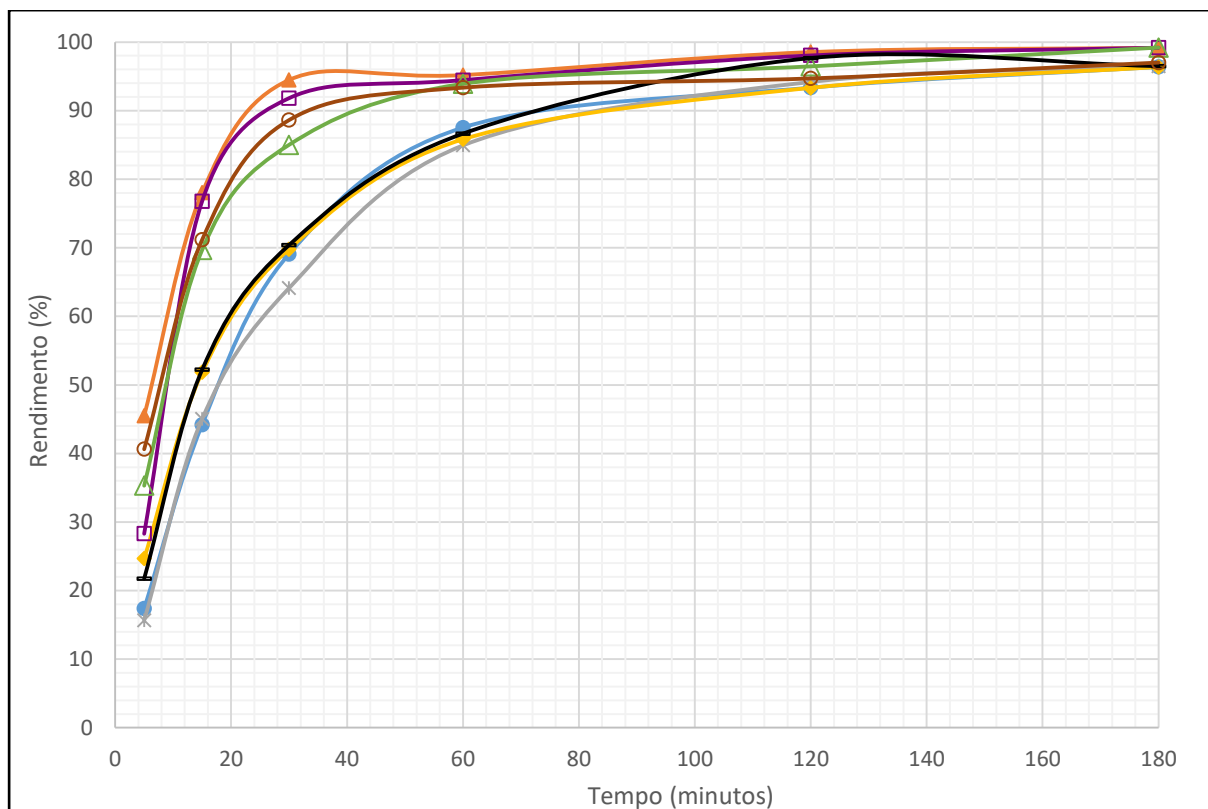
é de 0,81 podendo-se considerar que o modelo proposto pode ser uma estimativa dos rendimentos da lixiviação de índio em regiões próximas dos níveis alto e baixo dos fatores, mas pode mostrar-se desadequado junto ao ponto central do plano. Tal facto é explicável ao observar-se a elevada significância dos termos quadráticos puros (Tabela 4.8), o que demonstra que o modelo mais adequado seria um modelo com curvatura e não um modelo linear.

Tabela 4.8: Análise da variância do modelo polinomial no plano fatorial para a lixiviação dos painéis LCD.

Fonte de variação	Soma de quadrados SQ	Graus de liberdade GL	Média quadrática MQ	Significância			
				Em relação ao erro experimental		Em relação ao total dos residuais	
				F	100(1-p)	F	100(1-p)
Da regressão							
Termos 1ª ordem	940,38	3	313,46	98,57	99,830		
Interações	70,27	4	17,57	5,52	90,410		
Total	1010,66	7	144,38	45,40	99,52	1,06	49,40
Residuais							
Quadráticos puros	532,98	1	532,98	167,61	99,90		
Erro Experimental	9,540	3	3,18				
Total	542,524	4	135,63				
Total	1553,183	11					

4.2.3.3 Influência do Tempo

Tal como previamente referido, foram retiradas amostras ao longo do tempo pelo que é possível avaliar a influência do fator tempo. Na Fig 4.24 encontra-se o gráfico da variação do rendimento em relação ao tempo.



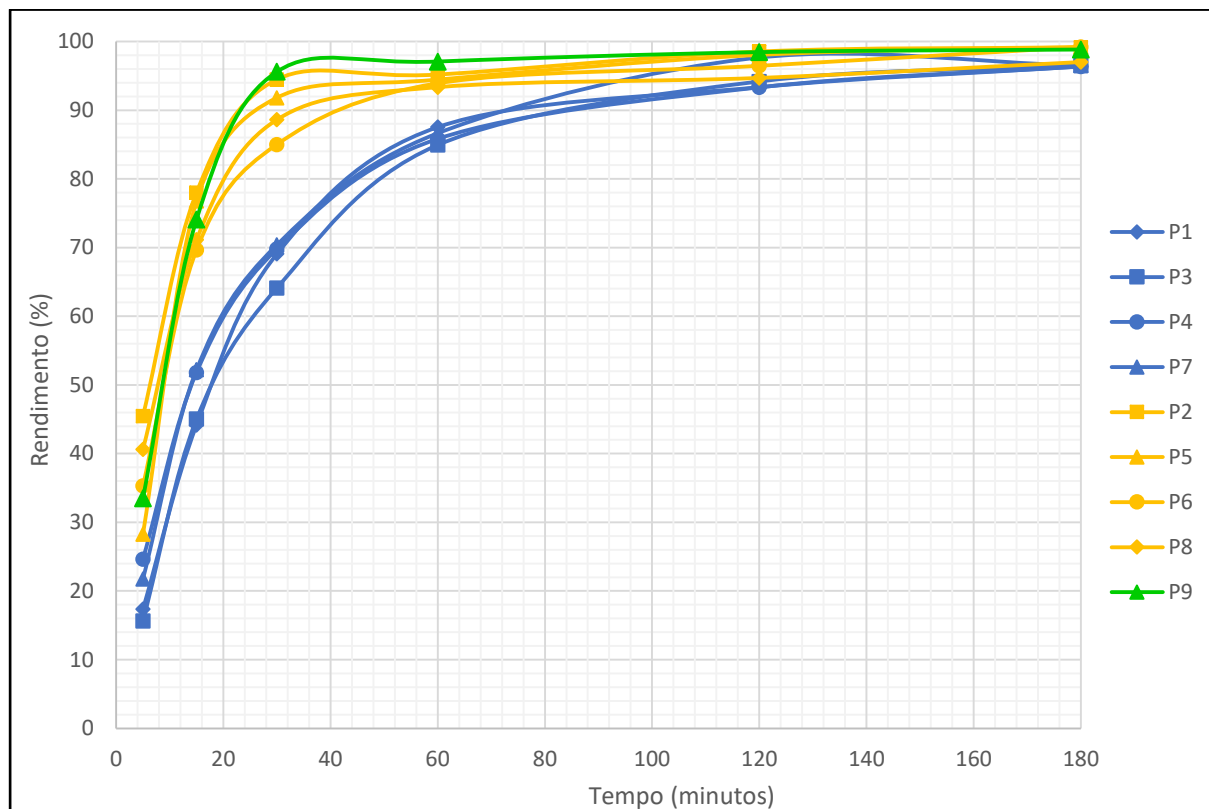
Designação	L/S	Concentração H2SO4	Agitação (rpm)
P1	5	0,1	100
P2	20	0,4	350
P3	5	0,1	350
P4	20	0,1	100
P5	5	0,4	100
P6	20	0,4	100
P7	20	0,1	350
P8	5	0,4	350

Fig 4.24: Variação do rendimento da lixiviação do Índio ao longo do tempo.

Como pode ser observado, existem dois comportamentos distintos no gráfico. Nos primeiros 80 minutos é notória uma diferença entre as lixiviações realizadas com ácido de concentração 0,1 M e 0,4 M. As lixiviações realizadas com ácido com uma concentração de 0,4 M possuem um maior rendimento do que as realizadas com ácido de concentração 0,1 M.

A partir dos 120 minutos, todas as lixiviações convergem para valores próximos de 100%. Este facto tem interesse a nível industrial, pois têm de ser tidos em conta diversos fatores económicos numa operação de lixiviação industrial. A nível de custos, poderão existir, ou não, vantagens em realizar lixiviações antes dos 120 minutos. Pode assim optar-se por uma solução ácida mais diluída (0.1M H₂SO₄) utilizando um tempo de permanência no reator superior (120 min), dependendo da relação entre os custos e os benefícios.

Na Fig 4.25 estão representadas as curvas da variação do rendimento da lixiviação do índio com o tempo, agrupadas por concentração do ácido assim como a curva do ensaio realizado no ponto central do plano (P9). Pode-se observar que este ensaio possui um comportamento bastante semelhante aos ensaios realizados com um ácido de concentração 0,4 M, tendo a partir dos 30 min obtido os melhores desempenhos de lixiviação.



Designação	L/S	Concentração H ₂ SO ₄ (M)	Agitação (rpm)
P1	5	0,1	100
P2	20	0,4	350
P3	5	0,1	350
P4	20	0,1	100
P5	5	0,4	100
P6	20	0,4	100
P7	20	0,1	350
P8	5	0,4	350
P9	12,5	0,25	250









Fig 4.25: Comparação do rendimento da lixiviação do índio ao longo do tempo entre os ensaios previamente realizados e o ensaio realizado no ponto central do plano.

4.2.3.4 Caracterização do Material Lixiviado e da Solução de Lixiviação

A caracterização do material lixiviado e da solução de lixiviação encontra-se descrita na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Caracterização do material lixiviado e da solução de lixiviação.

Ref.	Caracterização do Sólido			Caracterização da Solução	
	Peso Final (g)	% Perda Peso	Teor de In Restante (mg In / kg)	Composição da Solução (mg In /L)	PH
P1	38,48	3,8	7,4	39,2	1,09
P2	9,48	5,2	-	10,3	0,77
P3	37,97	5,1	-	40,7	1,13
P4	9,55	4,5	-	9,8	1,14
P5	38,65	3,4	-	41,8	0,79
P6	9,53	4,7	1,7	10,7	0,74
P7	9,47	5,3	-	10,2	1,12
P8	38,27	4,3	-	40,9	0,80

Designação	L/S	Concentração H2SO4	Agitação (rpm)
 P1	5	0,1	100
 P2	20	0,4	350
 P3	5	0,1	350
 P4	20	0,1	100
 P5	5	0,4	100
 P6	20	0,4	100
 P7	20	0,1	350
 P8	5	0,4	350

Por questões de gestão de recursos financeiros, apenas se analisaram dois resíduos de lixiviação dos ensaios do plano fatorial. A escolha dos ensaios P1 e P6 deveu-se ao facto do primeiro ter sido lixiviado com ácido de concentração 0,1M e o segundo com ácido de concentração 0,4 M. Os teores de In obtidos com a maior concentração são menores, correspondendo assim a rendimentos de lixiviação um pouco superiores (cerca de 99% versus 96%).

As diferenças de pesos registadas após a lixiviação não se deverão à dissolução de elementos para a solução porque o teor inicial de índio é muito pequeno, tal como de outros elementos lixiviáveis, mas dever-se-á essencialmente, a perdas de material decorrente das filtrações e da amostragem ao longo do tempo.

Relativamente à composição das soluções, as diferenças devem-se simplesmente aos diferentes valores de L/S usados, obtendo-se cerca de 10 mg/L In nos ensaios com L/S = 20 L/kg, e de 40 mg/L In para L/S = 5 L/kg. A determinação do pH final das soluções foi utilizada para avaliar as características de acidez com vista ao estudo posterior de separação, purificação e recuperação do índio. Se for

utilizada a técnica de extração por solventes com agentes acídicos organofosforados, é possível extrair o índio de soluções acidificadas como as obtidas neste trabalho, porque o índio é extraído facilmente mesmo nessas condições [73].

Salia-se ainda que as filtrações ocorreram sem problemas, exceto nos ensaios que utilizaram uma relação L/S =5 e velocidade de rotação de 350 rpm (P3 e P8). A velocidade de rotação elevada associada a uma maior quantidade de sólido leva a que o material fragmentado se desaglomere e no decorrer da filtração leve a uma colmatação dos filtros o que origina a um aumento substancial no tempo de filtração.

Capítulo 5

Conclusões e Trabalhos Futuros

5.1- Conclusões

A realização deste trabalho permitiu obter as seguintes conclusões:

- Existe uma elevada dificuldade no processo de desmantelamento manual de monitores LCD devido à não uniformidade da localização dos parafusos e à presença de fita adesiva, entre os diferentes fabricantes de monitores LCD.
- Em monitores LCD que atingiram o seu fim de vida, e após o desmantelamento manual, existe uma grande probabilidade de as CCFL estarem quebradas.
- Através da caracterização mássica dos diferentes componentes dos monitores LCD é possível concluir que o painel LCD representa cerca de 47% do peso total do monitor. O rácio entre painel LCD e a totalidade do monitor LCD varia entre os 44% e os 57%.
- O moinho de garras não se mostrou um equipamento adequado para a fragmentação dos painéis LCD, contudo, o moinho de lâminas mostrou-se adequado para a operação de fragmentação.
- Os ataques químicos iniciais deverão ser realizados com ácidos diluídos. No caso deste trabalho, a utilização de soluções H_2SO_4 1M (a quente e durante 2h), mostrou-se a mais adequada.
- Existe um maior teor de índio nas granulometrias menores, em especial para granulometrias inferiores a 355 μm . Para granulometrias superiores a 355 μm , o teor de índio mantém-se relativamente constante. O facto de as menores granulometrias estarem associados a maiores teores de índio indica que do ponto de vista dos processos industriais de fragmentação, terão de existir cuidados para evitar perdas deste metal nas poeiras.
- No processo de lixiviação, a velocidade de reação de lixiviação do material fragmentado é maior quando comparado com o material não fragmentado. Esta diferença poderá ser justificada pelo facto de no caso do material não fragmentado o ácido ter de aceder ao local onde se encontra localizado o ITO enquanto no caso do material fragmentado o contacto entre ácido e o ITO ser imediato. Os valores finais de índio lixiviado são maiores para o caso do material não fragmentado pois na operação de fragmentação, partículas finas ricas em índio libertam-se e são eliminadas nos gases da ventilação do fragmentador, o que diminui o teor de índio do material final.

- O teor de índio dos painéis LCD varia entre os 192 mg In/kg e os 217 mg In/kg.
- A concentração do H₂SO₄ tem um efeito altamente significativo na lixiviação de índio de painéis LCD. A interação entre relação líquido/sólido e velocidade de agitação tem um efeito significativo na lixiviação de índio de painéis LCD.
- O modelo de 1ª ordem para o rendimento da lixiviação de índio de painéis LCD não se mostrou o mais adequado para toda a zona do plano de ensaios, o que indica a existência de curvatura no modelo, facto justificado pela elevada significância obtida para os termos quadráticos puros.
- Até aos 120 minutos de tempo de lixiviação, as lixiviações realizadas com ácido de concentração 0,4 M possuem um maior rendimento do que as realizadas com ácido de concentração 0,1 M. A partir dos 120 minutos, o rendimento das lixiviações (independentemente da concentração de ácido utilizado, relação L/S e velocidade de agitação utilizados neste trabalho) possui valores perto dos 100%.

5.2 -Trabalhos Futuros

Com a grande quantidade prevista de monitores LCD (e outros equipamentos eletrónicos) a atingirem o seu fim de vida, devem ser tomadas decisões ao nível organizacional de modo a garantir um processo de recolha eficiente que permita um elevado aproveitamento na reciclagem destes equipamentos.

Na realização deste trabalho foi perceptível a dificuldade do desmantelamento manual dos monitores LCD. No contexto industrial, esta operação, apesar de eficiente, está associada a consumos de tempo elevados que causam elevados custos de mão-de-obra. De modo a contornar este facto, é necessário a implementação de um design ecológico transversal aos vários fabricantes de monitores LCD, de modo a garantir uma recuperação eficiente, e com menos custos, dos componentes que constituem um monitor LCD em fim de vida.

Do ponto de vista da recuperação de índio proveniente dos painéis LCD, mais estudos deverão ser realizados de modo a obter técnicas de recuperação eficientes deste metal que possam ser postas em prática a uma escala industrial.

Bibliografia

- [1] Cucchiella, F., D'Adamo, I., Koh, S. L., Rosa, P., 2015. Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 263-272.
- [2] Huisman, Jaco., Magalini, F., Kuehr, R., Maurer, C., 2008. Review of directive 2002/96 on waste electrical and electronic equipment (WEEE)." UNU, Bonn.
- [3] Ramoni, M. O., Zhang, H. C., 2013. End-of-life (EOL) issues and options for electric vehicle batteries. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 15(6), 881-891.
- [4] Werner, T. T., G. M. Mudd., S. M. Jowitt., 2015. Indium: key issues in assessing mineral resources and long-term supply from recycling. *Applied Earth Science* 124.4 ,213-226.
- [5] Hunt, A. J., Clark, J.H., Breeden, S.W., Matharu, A.S., Ellis, C., Goodby, J., Bottomley, J.A., Cowling, S.J., 2008. Extraction of liquid crystals from flat panel display devices using both liquid and supercritical carbon dioxide." ISASF 20.
- [6] Hester, R.E., Harrison, R.M., 2008. *Electronic Waste Management*. England: RSC Publishment.
- [7] Martin, R., Brigitte, S. H., Becker, W., 2004. Safe recovery of liquid crystal displays (LCDs) in compliance with WEEE. *Proceedings of Electronics Goes Green*, 6-8.
- [8] Fakhredin, F., & Huisman, J., 2013. Analyzing end of life LCD TV WEEE flows in Europe. *Proceedings of the ecodesign international symposium*.
- [9] Pongrácz, E., 2014. *Critical Minerals: Recycling vs Dissipative Losses – The Case of Indium*.
- [10] *Critical raw materials for the EU: Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials*.
- [11] Parecer do Comité Económico e Social Europeu sobre a Comunicação da Comissão ao Parlamento Europeu e ao Conselho – Iniciativa matérias-primas – Atender às necessidades críticas para assegurar o crescimento e o emprego na Europa [COM(2008) 699 final].
- [12] Report on critical raw materials for the EU : Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials. May 2014.
- [13] Schwarz-Schampera, Ulrich, and Peter M. Herzig., 2013. *Indium: Geology, mineralogy, and economics*. Springer Science & Business Media.
- [14] Haynes, William M., 2014. *USA: CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press.
- [15] Alfantazi, A. M., R. R. Moskalyk., 2003. Processing of indium: a review. *Minerals Engineering* 16.8, 687-694.
- [16] Report On Critical Raw Materials for the EU: Critical Raw Materials Profiles
- [17] U.S. Geological Survey, 2011. *Mineral Commodity Summaries: Indium*.
- [18] U.S. Geological Survey, 2012. *Mineral Commodity Summaries: Indium*.
- [19] U.S. Geological Survey, 2013. *Mineral Commodity Summaries: Indium*.
- [20] U.S. Geological Survey, 2014. *Mineral Commodity Summaries: Indium*.

- [21] U.S. Geological Survey, 2015. Mineral Commodity Summaries: Indium.
- [22] Polinares. Fact Sheet: Indium. Polinares Working Paper Nr. 39.
- [23] U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey 2014 Minerals Yearbook: Indium.
- [24] U.S. Geological Survey, 2015, Indium end-use statistics Kelly, T.D., and Matos, G.R., comps., Historical statistics for mineral and material commodities in the United States (2015 version)
- [25] Indium Corporation, Product Data Sheet: Indium Tin Oxide (ITO)
- [26] Ryan, A., Liam, O., Huw, Lewis., 2011. Characterising components of liquid crystal displays to facilitate disassembly. *Journal of cleaner Production* 19.9, 1066-1071.
- [27] Veit, H. M., Andréa, M., 2015. *Electronic waste*. Springer International Publishing, Zug.
- [28] Savvilotidou, V., Hahladakis, J., Gidaracos, E., 2014. Determination of toxic metals in discarded Liquid Crystal Displays (LCDs). *Resources, Conservation and Recycling* 92, 108-115.
- [29] Goodship, V., Stevels, A., 2012. *Waste electrical and electronic equipment (WEEE) handbook*. Elsevier.
- [30] Mary, T., Rodger, R., 2010. *Lcd fundamentals and the lcd driver module of 8 bit pic microcontrollers*. Microchip Technology Inc.
- [31] Mester, A., Fraunholz, N., Van Schaik, A., Reuter, M. A., 2007. Characterization of the hazardous components in end-of-life notebook display. *Liquid Crystals*, 9, 9-00.
- [32] Kobayashi, S., Shigeo, M., Sungkyoo L., 2009. *LCD backlights*. Vol. 21. England: John Wiley & Sons.
- [33] <https://technology.ihs.com/529997/ihs-technology-quarterly-led-backlight-report>, visualizado em Setembro 2016.
- [34] Yang, D., 2014. *Fundamentals of liquid crystal devices*. England: John Wiley & Sons.
- [35] Den Boer, W., 2011. *Active matrix liquid crystal displays: fundamentals and applications*. USA: Elsevier.
- [36] http://www.solartech.com.tw/en/rd_product_development_lcd.html, visualizado em Setembro 2016.
- [37] Kopacek, B., 2008. ReLCD recycling and re-use of LCD panels. *Proceedings of the 19th Waste Management Conference of the IWMSA (WasteCon2008)*, Durban, South Africa. Vol. 610.
- [38] Fontana, D., Forte, F., De Carolis, R., Grosso, M., 2015. Materials recovery from waste liquid crystal displays: A focus on indium. *Waste Management*, 45, 325-333.
- [39] Cristaldi, D., Salvatore, P., Pulvirenti, F., 2009. *Liquid crystal display drivers: Techniques and circuits*. Springer Science & Business Media.
- [40] Mara, W., 2012. *Liquid crystal flat panel displays: manufacturing science & technology*. Springer Science & Business Media.
- [41] Ross, F., Maithri, R., 2006. *Developments in LCDs*, Pira International Ltd.
- [42] Diretiva nº 2002/95/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de Janeiro de 2003, relativa à restrição do uso de determinadas substâncias perigosas em equipamentos eléctricos e electrónicos; *Jornal Oficial da União Europeia*.

- [43] Diretiva nº 2002/96/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de Janeiro de 2003, relativa aos resíduos de equipamentos elétricos e eletrónicos (REEE); Jornal Oficial da União Europeia.
- [44] Huisman, Jaco., Magalini, F., Kuehr, R., Maurer, C., 2008. Review of directive 2002/96 on waste electrical and electronic equipment (WEEE)." UNU, Bonn.
- [45] G, Vanessa., Stevels, A., 2012. Waste electrical and electronic equipment (WEEE) handbook. Elsevier.
- [46] Mester, A., Fraunholz, N., Van Schaik, A., & Reuter, M. A., 2007. Characterization of the hazardous components in end-of-life notebook display. *Liquid Crystals*, 9, 9-00.
- [47] Takatsu, H., Ohnishi, H., Kobayashi, K., Becker, W., Seki, M., Tazume, M., Naemura, S., 2001. Investigation activity and data on safety of liquid crystal materials. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 364(1), 171-186.
- [48] Flat Panel Displays: End of Life Management Report, Final Report, King County Solid Waste Division, Seattle, USA, August 2007
- [49] Martin, R., Simon-Hettich, B., & Becker, W., 2004. Safety of Liquid Crystals and Recycling of LCDs in Compliance with WEEE. *ITG FACHBERICHT*, 139-139.
- [50] Goonan, T. G., 2012. Materials Flow of Indium in the United States in 2008 and 2009. *USGS Circular*, 1377.
- [51] U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey 2008 Minerals Yearbook: Indium
- [52] Li, Y., Liu, Z., Li, Q., Liu, Z., Zeng, L., 2011. Recovery of indium from used indium–tin oxide (ITO) targets. *Hydrometallurgy*, 105(3), 207-212.
- [53] Zhang, K., Wu, Y., Wang, W., Li, B., Zhang, Y., & Zuo, T., 2015. Recycling indium from waste LCDs: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 104, 276-290.
- [54] Götz, R., & Rotter, V. S., 2012. Challenges for the recovery of critical metals from waste electronic equipment-A case study of indium in LCD panels. In *Electronics Goes Green 2012+(EGG)*, (pp. 1-8). IEEE.
- [55] Yang, J., Retegan, T., Ekberg, C., 2013. Indium recovery from discarded LCD panel glass by solvent extraction." *Hydrometallurgy* 137, 68-77.
- [56] Kopacek, B. "ReLCD recycling and re-use of LCD panels." *Proceedings of the 19th Waste Management Conference of the IWMSA (WasteCon2008), Durban, South Africa*. Vol. 610. 2008.
- [57] Lu, R., En, M., Zhenming, X., 2012. Application of pyrolysis process to remove and recover liquid crystal and films from waste liquid crystal display glass. *Journal of hazardous materials* 243,311-318.
- [58] En, M., Zhenming, X., 2013. Technological process and optimum design of organic materials vacuum pyrolysis and indium chlorinated separation from waste liquid crystal display panels." *Journal of hazardous materials* 263, 610-617.
- [59] Park, K. S., Sato, W., Grause, G., Kameda, T., & Yoshioka, T., 2009. Recovery of indium from In₂O₃ and liquid crystal display powder via a chloride volatilization process using polyvinyl chloride. *Thermochimica Acta*, 493(1), 105-108.
- [60] Wang, X., Lu, X., & Zhang, S., 2013. Study on the waste liquid crystal display treatment: Focus on the resource recovery. *Journal of hazardous materials*, 244, 342-347.

- [61] L Lee, C. H., Jeong, M. K., Kilicaslan, M. F., Lee, J. H., Hong, H. S., Hong, S. J., 2013. Recovery of indium from used LCD panel by a time efficient and environmentally sound method assisted HEBM. *Waste management*, 33(3), 730-734.
- [62] Zhao, K., Liu, Z., Wang, Y., Jiang, H., 2013. Study on recycling process for EOL liquid crystal display panel. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 14(6), 1043-1047.
- [63] He, Y., Ma, E., Xu, Z., 2014. Recycling indium from waste liquid crystal display panel by vacuum carbon-reduction. *Journal of hazardous materials*, 268, 185-190.
- [64] Kato, T., Igarashi, S., Ishiwatari, Y., Furukawa, M., Yamaguchi, H., 2013. Separation and concentration of indium from a liquid crystal display via homogeneous liquid-liquid extraction. *Hydrometallurgy*, 137, 148-155.
- [65] Ruan, J., Guo, Y., Qiao, Q., 2012. Recovery of indium from scrap TFT-LCDs by solvent extraction. *Procedia Environmental Sciences*, 16, 545-551.
- [66] Inoue, K., Nishiura, M., Kawakita, H., Ohto, K., Harada, H., 2008. Recovery of indium from spent panel of liquid crystal display panels. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 34(2), 282-286.
- [67] Sawai, H., Rahman, I. M., Tsukagoshi, Y., Wakabayashi, T., Maki, T., Mizutani, S., Hasegawa, H., 2015. Selective recovery of indium from lead-smelting dust. *Chemical Engineering Journal*, 277, 219-228.
- [68] www.erdwich.eu, visualizado em agosto 2016.
- [69] Trituração com moinhos picadores e de facas”, catálogo Retsch, 2008.
- [70] C. Nogueira, “Reciclagem de Baterias de Níquel-Cádmio por Processamento Hidrometalúrgico”, Dissertação submetida para a obtenção do grau de Doutor em Eng^a de Materiais, IST, Lisboa, Fevereiro, 2002.
- [71] D.C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, 4th. ed, John Wiley & Sons., New York, 1997.
- [72] Rosa, N., Pedrosa, F., Margarido, F., Nogueira, C., 2015. Recycling of end-of-life liquid crystal displays: Materials Assessment and Indium Recovery. *Proceeding of the 6th International Conference on Mechanics and Materials in Design*.
- [73] S. Amer., 1981. Aplicaciones de la extracción con disolventes a la hidrometalurgia, IV parte, *Revista de Metalurgia do CENIM*, 17, 109-130

Anexos

Massa do sistema ótico e painel LCD dos diversos modelos de monitor.

Marca	Modelo	Quantidade	Tamanho (Polegadas)	Massa Sistema Ótico (g)	Massa Painel LCD (g)
CHIMEI INNOLUX	N116BGE - L41 Rev.C1	3	11.6	89,24	132,7133333
	N116BGE - LB1 Rev.B2	1	11.6	61,14	87,24
	N133BGE - L41 Rev.C1	3	13.3	73,17	109,04
	N154I3 - LO2	1	15.4	215,72	211,18
	N154I3 - LO3	1	15.4	213,56	249
	N154I2 - L02 Hm	1	15.4	222,62	212,72
	N156BGE - L21 Rev. C1	17	15.6	155,5	194,5041176
	N156B6 - LOB Rev.C1	3	15.6	152,16	195,0466667
	N156B6 - LOB Rev.C2	2	15.6	157,84	195,84
	N156BGE - LB1 Rev.C1	1	15.6	127,97	159,18
	N156BGE - LB1 Rev.C2	1	15.6	129,8	160,5
Marca	Modelo	Quantidade	Tamanho (Polegadas)	Massa Sistema Ótico (g)	Massa Painel LCD (g)
Chungwa	CLAA154WB04	1	15.4	198,58	253,24
	CLAA156WA01	1	15.6	204,48	209,17
Marca	Modelo	Quantidade	Tamanho (Polegadas)	Massa Sistema Ótico (g)	Massa Painel LCD (g)
AU Optronics	B133XW07 V.0	1	13.3	57,63	68,7
	B140XW01 V.8	1	14.0	109,89	156,93
	B140XTN02.0	1	14.0	70,15	138,22
	B141PW01 V.1	2	14.1	138,2	180,76
	B141EW03 V.B	1	14.1	148,73	196,09
	B141PW03 V.0	1	14.1	135,28	175,71
	B154EW08 V.1	2	15.4	199	197,755
	B154EW08 V.0	1	15.4	197,54	208,13
	B154EW01 V.1	1	15.4	224,49	250,05
	B154EW02 V.1	1	15.4	199,48	213,31
	B156XW01 V.2	1	15.6	183	196,5
	B156XTN02.1	1	15.6	149,63	195,82
	B156XW03 V.0	1	15.6	135,49	193,35
Marca	Modelo	Quantidade	Tamanho (Polegadas)	Massa Sistema Ótico (g)	Massa Painel LCD (g)
LG Display	LP140WH2 TLEA	1	14.0	98,24	159,47
	LP141WX3 TLN1	2	14.1	159,41	171,415
	LP154WX5 TLC1	4	15.4	222,53	263,9425
	LP154WX4 TLC9	1	15.4	227,05	265,17
	LP154WX4 TLAB	1	15.4	220,5	263,58
	LP154WX4 TLCB	1	15.4	227,34	265,97
	LP154W01 A3K2	2	15.4	195	274,5
	LP156WH4 TLA1	1	15.6	177,98	192,41
	LP156WH4 TLN1	1	15.6	134,59	197,03
	LP156WH4 TLN2	3	15.6	138,7433333	196,1633333
	LP156WH2 TLA1	1	15.6	154,5	196,02
Marca	Modelo	Quantidade	Tamanho (Polegadas)	Massa Sistema Ótico (g)	Massa Painel LCD (g)
LG Philips	LP154WX4 TLD2	1	15.4	230,3	259,99
	LP154WX4 TLC8	1	15.4	222,57	262,93
	LP154WX5 TLA1	1	15.4	214,47	264,63
	LP154W01 A3K2	2	15.4	207	271,075
	LP154W01 TLE1	2	15.4	224	260,1
	LP154W01 TLD1	1	15.4	210,18	260,37
	LP154W01 TLA1	1	15.4	179,13	258,55
	LP154W01 TLAE	1	15.4	196,08	252,38
	LP171WX2 A4K1	1	17.1	237,05	313,76
Marca	Modelo	Quantidade	Tamanho (Polegadas)	Massa Sistema Ótico (g)	Massa Painel LCD (g)
Samsung	LTN133W1-L01	1	13.3	137,72	151,88
	LTN154X3	1	15.4	211,36	255,99
	LTN154X3 - L06-J	1	15.4	207,44	241
	LTN154X3 - L01-H	1	15.4	209,66	244,04
	LTN154AT12 - 003	1	15.4	210,64	198,72
	LTN154AT01 - 101	1	15.4	207,17	246,33
	LTN154AT07 - 002	2	15.4	198,22	247,74
	LTN154MT02-001	1	15.4	214,45	259,42
	LTN154X1-L04	2	15.4	205,755	275,935
	LTN154P3-L02-LO55	4	15.4	206,0925	265,3625
	LTN154X1-L03	1	15.4	205,87	276,72
	LTN154X1-L02	1	15.4	198,9	273,7
	LTN154X1-L01	1	15.4	203,75	270,8
	LTN156AT09 - H02	1	15.6	159,5	179,5
	LTN156AT22 - 001	1	15.6	134,73	197,3
Marca	Modelo	Quantidade	Tamanho (Polegadas)	Massa Sistema Ótico (g)	Massa Painel LCD (g)
QUANTA	QD15TL03	1	15.4	193,57	259
Marca	Modelo	Quantidade	Tamanho (Polegadas)	Massa Sistema Ótico (g)	Massa Painel LCD (g)
Toshiba	LTD133EX3Y	1	13.3	129,15	125,77
Marca	Modelo	Quantidade	Tamanho (Polegadas)	Massa Sistema Ótico (g)	Massa Painel LCD (g)
HannStar	HSD100IFW1 - A00	5	10.0	75,308	111,5
	HSD100IFW1 - A04	1	10.0	79,11	89,64
	HSD100IFW4 - A00	4	10.0	78,5775	92,1425
	HSD121PHW1	1	12.1	85,14	118,59

Média da massa dos componentes por marca e tamanho do Monitor LCD.

Marca	Tamanho (Polegadas)	Média da Massa dos Componentes (g)				
		Sistema Ótico	Painel LCD	Esquadria Metálica	Esquadria Plástica	PCI
HannStar	12.1	85,14	118,59	6,81	11,62	13,82
	10.0	77,77	97,76	18,00	21,2	11,86
QUANTA	15.4	193,57	259,00	39,12	21,90	19,07
Chungwa	15.4	198,58	253,24	36,51	27,06	18,65
	15.6	204,48	209,17	36,69	24,88	14,63
Toshiba	13.3	129,15	125,77	18,70	12,00	10,75
AU Optronics	13.3	57,63	68,7	15,67	11,00	5,30
	14.0	90,02	147,58	25,05	16,80	7,41
	14.1	140,74	183,33	27,28	17,27	15,89
	15.4	205,13	213,40	31,62	19,31	16,27
	15.6	156,04	195,22	30,08	18,88	10,97
CHIMEI INNOLUX	11.6	75,19	121,35	31,02	21,00	5,43
	13.3	73,17	109,04	32,13	11,50	5,78
	15.4	217,3	224,30	27,15	21,34	13,54
	15.6	144,65	191,79	35,80	9,13	9,14
Samsung	13.3	137,72	151,88	22,16	11,50	13
	15.4	206,61	242,81	29,62	17,03	21,56
	15.6	147,12	188,40	24,12	20,61	14,36
LG Philips	15.4	210,47	261,25	27,01	17,37	14,63
	17.1	237,05	313,76	39,31	30,18	21,07
LG Display	14.0	98,24	192,41	25,05	13,00	6,00
	14.1	159,41	197,03	25,79	13,92	12,98
	15.4	218,49	266,61	27,01	17,37	15,48
	15.6	151,45	195,59	26,07	24,17	10,70

Crivagens.

	Crivo	1000	710	500	355	250	180	125	Cego	Massa Total (g)
Samsung	Massa (g)	6,24	47,76	72,71	40,75	27,6	14,66	12,15	14,02	235,89
	%	2,645301	20,24673	30,82369	17,275	11,70037	6,214761	5,150706	5,943448	
	% Cumulativa Inferior	97,3547	77,10797	46,28429	29,00928	17,30892	11,09415	5,943448		
	Crivo	1000	710	500	355	250	180	125	Cego	Massa Total (g)
Chimei	Massa (g)	3,42	36,19	64,25	38,92	20,45	15,88	9,87	14,33	203,31
	%	1,68216	17,8004	31,60199	19,14318	10,05853	7,810732	4,854655	7,04835	
	% Cumulativa Inferior	98,31784	80,51744	48,91545	29,77227	19,71374	11,90301	7,04835		
	Crivo	1000	710	500	355	250	180	125	Cego	Massa Total (g)
Quanta	Massa (g)	3,66	42,47	80,65	46,87	27,92	18,82	12,18	11,18	232,57
	%	1,501538	17,42359	33,08718	19,22872	11,45436	7,721026	4,996923	4,586667	
	% Cumulativa Inferior	98,49846	81,07487	47,98769	28,75897	17,30462	9,58359	4,586667		
	Crivo	1000	710	500	355	250	180	125	Cego	Massa Total (g)
Au Optronics	Massa (g)	3,55	37,07	61,92	37,55	13,36	10,75	7,73	10,88	182,81
	%	1,941907	20,27788	33,87123	20,54045	7,308134	5,880422	4,228434	5,951534	
	% Cumulativa Inferior	98,05809	77,78021	43,90898	23,36852	16,06039	10,17997	5,951534		
	Crivo	1000	710	500	355	250	180	125	Cego	Massa Total (g)
LG Display	Massa (g)	4	44,81	76,89	55,89	29,81	16,54	10,3	12,55	250,79
	%	1,59496	17,86754	30,65912	22,28558	11,88644	6,595159	4,107022	5,004187	
	% Cumulativa Inferior	98,40504	80,5375	49,87838	27,59281	15,70637	9,111209	5,004187		
	Crivo	1000	710	500	355	250	180	125	Cego	Massa Total (g)
LG Phillips	Massa (g)	5,69	56,31	75,88	52,98	16,2	12,28	9,81	12,98	242,13
	%	2,349977	23,2561	31,33854	21,88081	6,690621	5,071656	4,051543	5,360757	
	% Cumulativa Inferior	97,65002	74,39392	43,05538	21,17458	14,48395	9,412299	5,360757		
	Crivo	1000	710	500	355	250	180	125	Cego	Massa Total (g)
Chungwa	Massa (g)	4,14	54,04	71,91	43,14	19,31	14,75	10,28	13,62	231,19
	%	1,790735	23,37471	31,10429	18,65998	8,352437	6,380034	4,446559	5,891258	
	% Cumulativa Inferior	98,20927	74,83455	43,73027	25,07029	16,71785	10,33782	5,891258		
	Crivo	1000	710	500	355	250	180	125	Cego	Massa Total (g)
Crivagem a Húmido 15 min	Massa (g)	28,11	42,88	51,15	34,47	16,29	10,67	5,37	6,1	195,04
	%	14,41243	21,98523	26,22539	17,6733	8,352133	5,470673	2,753281	3,127564	
	% Cumulativa Inferior	85,58757	63,60234	37,37695	19,70365	11,35152	5,880845	3,127564		
	Crivo	1000	710	500	355	250	180	125	Cego	Massa Total (g)
Crivagem a Húmido 30 min	Massa (g)	116,43	38	31,22	13,76	11,95	7,83	6,05	6,09	231,33
	%	59,69545	19,48318	16,00697	7,054963	6,126948	4,014561	3,101928	3,122436	
	% Cumulativa Inferior	58,91099	39,42781	23,42084	16,36587	10,23893	6,224364	3,122436		