

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

**Programa de Pós-Graduação em Saneamento,**

**Meio Ambiente e Recursos**

**Hídricos**

**Raquel Annoni**

**RESÍDUOS DE LÂMPADAS DE LED: DESMONTE, CARACTERIZAÇÃO E  
DESEMPENHO DA INTEGRAÇÃO DE LIXIVIAÇÃO, PRECIPITAÇÃO E  
ULTRAFILTRAÇÃO NA RECUPERAÇÃO DE METAIS**

**Belo Horizonte**

**2020**

Raquel Annoni

**RESÍDUOS DE LÂMPADAS DE LED: DESMONTE, CARACTERIZAÇÃO E  
DESEMPENHO DA INTEGRAÇÃO DE LIXIVIAÇÃO, PRECIPITAÇÃO E  
ULTRAFILTRAÇÃO NA RECUPERAÇÃO DE METAIS**

**Versão final**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito à obtenção do título de Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Gerenciamento de Resíduos Sólidos

Orientadora: Profa. Dra. Liséte Celina Lange

Coorientadora: Profa. Dra. Míriam Cristina Santos Amaral

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2020

A615r

Annoni, Raquel.

Resíduos de lâmpadas de LED [recurso eletrônico]: desmonte, caracterização e desempenho da integração de lixiviação, precipitação e ultrafiltração na recuperação de metais / Raquel Annoni. – 2020.

1 recurso online (155 f.: il., color.): pdf.

Orientadora: Liséte Celina Lange.

Coorientadora: Míriam Cristina Santos Amaral.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais,  
Escola de Engenharia.

Apêndices: f. 142-155.

Bibliografia: f. 132-141.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Meio ambiente - Teses. 3. Gálio - Teses. 4. Lâmpadas de LED - Teses. 5. Lixiviação ácida - Teses. 6. Ultrafiltração - Teses. 7. Metais - Reaproveitamento - Teses. I. Lange, Liséte Celina. II. Amaral, Míriam Cristina Santos. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 628(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos

Avenida Antônio Carlos, 6627 - 4º andar - 31270-901 - Belo Horizonte - BRASIL

Telefax: 55 (31) 3409-1882 - posgrad@desa.ufmg.br

<http://www.smarh.eng.ufmg.br>

---

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Resíduos de Lâmpadas de Led: Desmonte, Caracterização e Desempenho da Integração de Lixiviação, Precipitação e Ultrafiltração na Recuperação de Metais

**RAQUEL ANNONI**

Tese defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:

*Lisete Celina Lange*

Profa LISÉTE CELINA LANGE

*Miriam Cristina Santos Amaral Moravia*

Profa MIRIAM CRISTINA SANTOS AMARAL MORAVIA

*Eduardo Coutinho de Paula*

Prof. EDUARDO COUTINHO DE PAULA

*Marcelo Borges Mansur*

Prof. MARCELO BORGES MANSUR

*Denise Croce Romano Espinosa*

Profa DENISE CROCCE ROMANO ESPINOSA

*Lucilaine Valéria de Souza Santos*

Profa LUCILAINE VALÉRIA DE SOUZA SANTOS

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

Versão Final aprovada por

*Lisete Celina Lange*

---

Prof. Antonio Teixeira de Matos  
Coordenador

---

Prof<sup>a</sup>. Liséte Celina Lange  
Orientadora

Belo Horizonte, 08 de maio de 2020.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos  
Avenida Antônio Carlos, 6627 - 4º andar - 31270-901 - Belo Horizonte – BRASIL

Telefax: 55 (31) 3409-1882 - posgrad@desa.ufmg.br

<http://www.smarh.eng.ufmg.br>

**ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO, MEIO AMBIENTE E  
RECURSOS HÍDRICOS**

**ATA DA DEFESA DE TESE DE RAQUEL ANNONI**

NÚMERO DE REGISTRO: 176

Às 09:00 horas do dia 08 de maio de 2020, reuniu-se por Teleconferência a Comissão Examinadora de TESE DE DOUTORADO, indicada pelo Colegiado do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO, MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS, para julgar, em exame final, o trabalho final intitulado:

**"RESÍDUOS DE LÂMPADAS DE LED: DESMONTE, CARACTERIZAÇÃO E  
DESEMPENHO DA INTEGRAÇÃO DE LIXIVIAÇÃO, PRECIPITAÇÃO E  
ULTRAFILTRAÇÃO NA RECUPERAÇÃO DE METAIS"**

requisito parcial para a obtenção do Grau de DOUTOR em SANEAMENTO, MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS, Área de Concentração: MEIO AMBIENTE

Abrindo a sessão, a Orientadora, Prof<sup>a</sup> Liséte Celina Lange, após dar conhecimento aos presentes o teor das Normas Regulamentares do Trabalho Final, passou a palavra à candidata para apresentação de seu trabalho. Seguiu-se a arguição pelos examinadores com a respectiva defesa pela candidata. Logo após, a Comissão se reuniu sem a presença da candidata e do público, para julgamento e expedição do resultado final. Foram atribuídas as seguintes indicações:

BANCA EXAMINADORA	INSTITUIÇÃO	INDICAÇÃO
Prof <sup>a</sup> . Dra. Liséte Celina Lange - Orientadora	DESA/UFMG	aprovada
Prof <sup>a</sup> . Dra. Miriam Cristina Santos Amaral Moravia	DESA/UFMG	aprovada
Prof. Dr. Eduardo Coutinho de Paula	DESA/UFMG	aprovada
Prof. Dr. Marcelo Borges Mansur	COPPE/UFRJ	aprovada
Prof <sup>a</sup> . Dra. Denise Crocce Romano Espinosa	USP	aprovada
Prof <sup>a</sup> . Dra. Lucilaine Valéria de Souza Santos	PUC-MINAS	aprovada

Pelas indicações, a candidata foi considerada APROVADA, devendo proceder a pequenas alterações no trabalho, para a sua edição definitiva, a ser entregue no prazo de 2 meses.

O resultado final foi comunicado publicamente à candidata pelo Presidente da Comissão. Nada mais havendo a tratar, o Presidente encerrou a reunião e lavrou a presente ATA, que será assinada por todos os membros participantes da Comissão Examinadora. Belo Horizonte, 08 de maio de 2020.

*Liséte Celina Lange*

Liséte Celina Lange

*Miriam Cristina Santos Amaral Moravia*

Miriam Cristina Santos Amaral Moravia



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

*Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos*

*Avenida Antônio Carlos, 6627 - 4º andar - 31270-901 - Belo Horizonte – BRASIL*

*Telefax: 55 (31) 3409-1882 - posgrad@desa.ufmg.br*

*http://www.smarh.eng.ufmg.br*

---

Eduardo Coutinho de Paula

Marcelo Borges Mansur

Lucilaine Valéria de Souza Santos

Denise Croce Romano Espinosa

## AGRADECIMENTOS

Expresso aqui meu carinho e gratidão a todos que transmitiram seus conhecimentos e suas experiências, contribuindo de alguma forma para a execução deste trabalho.

À Liséte, pela oportunidade, pela confiança, pelo incentivo, pelo apoio, pela paciência e pelos ensinamentos.

À Míriam também pelo apoio, pela atenção e pelo conhecimento transmitido.

À UFMG, em especial a todos os professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, pela oportunidade de aperfeiçoamento e por tornarem este aprendizado e o desenvolvimento deste estudo possível. Agradeço ainda à Dra. Lucilaine e aos técnicos Erico e Gabriel pela atenção e pelo apoio. A todos os funcionários da secretaria do Programa de Pós-Graduação, em especial ao Júlio, pelo suporte e pela paciência.

À CAPES, ao CNPq e à FAPEMIG, pela bolsa e pelo suporte financeiro e incentivo à pesquisa.

Aos colegas da Pós-Graduação do DESA, em especial, Pri, Bárbara, Ana Flávia F., Ana Flávia R., Aline, Bia, Ramatisa, Amanda, Rosana, Cléo e Lucas, pelo convívio, pelas ideias e por compartilharem alegrias, angústias, dúvidas, conhecimento e, acima de tudo, por tornarem essa caminhada menos solitária.

Ao Centro de Microscopia da UFMG, pelo enriquecimento do trabalho.

Ao professor Paulo Brandão e à técnica Izabel Batista, pelas análises de FRX.

Aos professores Luiz Cláudio Monteiro, Roberto Galery e, em especial, ao técnico Alberto, pelo suporte na cominuição das amostras.

Ao CDTN, em especial a Roberto Pellacani, Milton Batista e Wagner de Souza, pela amizade, pelo carinho, pela atenção despendida e pela execução das análises de ICP-AES.

Aos professores Virgínia Ciminelli e Daniel Majuste e a todo o grupo de pesquisa da Hidrometalurgia da UFMG, em especial ao Tássio, pelos conhecimentos transmitidos e pelas ideias.

À professora Andrea, do DEMET/DEMIN, e ao técnico Samuel, pelas contribuições com análises de DRX.

À Loja Elétrica, em especial ao Sr. Wagner, pela doação das lâmpadas e pela consideração demonstrada.

À FEAM, em especial ao Renato e à Alice, pela atenção, pelas idéias e pelo auxílio na obtenção de informações e contatos.

À Mariana, ao Matheus, à Marina, à Laura e à Raphaela, pelo trabalho realizado e por todas as contribuições, pelo incentivo, pela dedicação e por abraçarem esta pesquisa comigo.

À Martina Petraniková e Marcelo Mansur, pela atenção, pela ajuda, pela amizade e pelas idéias.

Aos meus pais, pelo amor incondicional, pelo apoio, por serem verdadeiros presentes em minha vida e por sempre me apoiarem em tudo. Vocês são os melhores!

Ao meu marido Nielsen, companheiro de caminhada, pelo suporte, pelo incentivo, pelo amor, por me ouvir, pelo carinho, pela paciência, pelas ideias e ainda por desmontar várias lâmpadas.

Ao meu irmão Bernardo e à minha cunhada Thalita, pelo amor e pela amizade e por me presentear com os sobrinhos mais lindos que alguém pode ter!

Aos meus dindos Rê e Karsten, pelo amor, pela torcida, pelas conversas e por todas as revisões ortográficas.

À Tia Amarílis, pelo amor, pelas conversas e pelos desenhos.

A toda minha família e meus amigos por fazerem parte da minha vida e por me apoiarem. Em especial, à minha irmã de coração, Erika, pelo cuidado, pelo respeito, por me ouvir sempre e



estar sempre ao meu lado e à Paty, pela amizade, pelas conversas e pelas sugestões para melhoria do trabalho.

A Deus, pela roda-gigante da vida e pelas oportunidades diárias de aprendizagem, de crescimento e de renovação.

## RESUMO

Devido à presença de metais de interesse econômico nas lâmpadas de LED e também à escassez de estudos detalhados que possibilitem a reciclagem dessas lâmpadas, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o desmonte, a caracterização desse resíduo e as formas de recuperação de metais, principalmente Ga, Au e In por meio de técnicas de lixiviação e de processos de separação por membranas (PSMs). As etapas metodológicas propostas foram as seguintes: desmonte das lâmpadas, preparo e caracterização das amostras, ensaios de lixiviação, em um primeiro momento realizados em *shaker* e, após, conduzidos em reator, e, por fim, ensaios de ultrafiltração (UF) assistida por precipitação. Para avaliação do desmonte, lâmpadas de LED de cor branca, descartadas após uso em iluminação de ambientes, foram desmontadas manualmente, seus componentes foram agrupados em função do tipo de material e posteriormente pesados. O tempo médio avaliado para desmonte de lâmpadas variou entre 1 e 7 minutos por lâmpada por pessoa, a depender do modelo de lâmpada. Na etapa de preparo das fitas e placas-suporte de LED, foram avaliadas 2 rotas de processamento mecânico, em que as placas-suporte de LED foram processadas por meio de guilhotina, moinho de barras e peneiramento (rota A), ou por soprador térmico e moinho de panelas (rota B). As amostras de placas-suporte de LED obtidas foram caracterizadas quanto a sua composição química qualitativamente via FRX e DRX e quantitativamente via ICP-AES e ICP-MS. As fases minerais presentes foram avaliadas pela técnica de MEV/EDS. As concentrações de Ga encontradas no resíduo foram 0,004% e 0,002%, processados pelas rotas A e B, respectivamente. Nos ensaios de lixiviação, na primeira etapa, o HCl foi o ácido que apresentou melhor desempenho na lixiviação do Ga, comparado ao H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e ao HNO<sub>3</sub>. Nas melhores condições avaliadas, 79,1% do Ga, 26,9% Cu, 71,4% Al, 38,8% Fe, 47,2% In e 7,4% Au foram solubilizados em solução de 4 mol/L de HCl, 200 rpm, 25°C, a partir da amostra obtida pela rota A. Para avaliar o comportamento do Ga e, posteriormente, a interação com outros metais em meio ácido, foram realizados ensaios preliminares de UF com solução sintética ácida contendo somente o Ga, que apontaram, primeiramente, recuperações de 87,7% em pH 4 e, em etapa posterior, uma recuperação de 93,8% Ga, 15,0% Al, 40,0% Cu e 99,6% Fe, em pH 3,0, a partir de uma solução sintética contendo Al, Ga, Fe e Cu. Em uma terceira etapa de UF aplicada ao lixiviado real, a melhor condição verificada foi sob pressão de 20 psi, em membrana Milipore 10 kDa, 25°C, pH 2,5, em que foram recuperados 47,3% Ga, 26,3% Al, 16,4% Cu e 50,5% In. Os resultados apontam para uma combinação de técnicas de desmonte manual, de lixiviação ácida em temperatura ambiente e de UF auxiliada por precipitação que possibilitam a solubilização e a concentração de metais a partir de lâmpadas de LED. As técnicas usadas apresentam vantagens de baixo gasto energético, por serem realizadas à pressão e à temperatura ambiente, e podem integrar uma rota de recuperação de metais a partir desses resíduos.

**Palavras-chave:** gálio, desmonte de lâmpadas de LED, mineração urbana, lixiviação ácida, ultrafiltração, reciclagem, recuperação de metais.

## ABSTRACT

Considering the metals of interest in LED lamps and also the lack of detailed studies that allow the recycling of these lamps, the present work aims to evaluate the disassembly, the characterization of this residue and to evaluate ways of recovering Ga, Au and In using leaching techniques and membrane separation processes (MSPs). The proposed methodological steps were as follows: dismantling the lamps, preparing and characterizing the samples, leaching tests, firstly performed in a shaker and then conducted in a reactor, and finally ultrafiltration (UF) assays assisted by precipitation. To assess the disassembly, white LED lamps dumped after they use for lighting were manually disassembled, their components were grouped according to the type of material and then weighed. The average time taken to disassemble lamps varied between 1 and 7 minutes per lamp per person, depending on the lamp model. At the stage of preparation of the LED support strips and plates, two mechanical processing routes were evaluated, in which the LED support plates were processed by means of guillotine, bar mill and sieving (route A) or by thermal blower and mill pans (route B). The samples of LED support plates were characterized according to their chemical composition qualitatively via FRX and DRX and quantitatively via ICP-AES and ICP-MS. The mineral phases were evaluated by SEM/EDS technique. The concentrations of Ga found in the residue were 0.004% and 0.002%, processed by routes A and B, respectively. At the leaching tests, at the first stage, HCl was the acid that showed the best performance leaching Ga, compared to H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HNO<sub>3</sub>. At best evaluated conditions, 79.1% of Ga, 26.9% Cu, 71.4% Al, 38.8% Fe, 47.2% In and 7.4% Au were solubilized in a 4 mol/L HCl solution, 200 rpm, 25°C, from the sample obtained by route A. In order to evaluate the behavior of Ga and, subsequently, the interaction with other metals in acid medium, preliminary UF tests were carried out with an acid synthetic solution containing only Ga, which pointed out, firstly, retention of 87.7% at pH 4 and at a next stage, a retention of 93.8% Ga, 15.0% Al, 40.0% Cu and 99.6% Fe, at pH 3.0, from a synthetic solution containing Al, Ga, Fe and Cu. At a third stage of UF applied to the real leachate, the best condition found was under pressure of 20 psi, using Milipore 10 kDa membrane, 25°C, pH 2.5, and the retentions were 47.3% Ga, 26.3% Al, 16.4% Cu and 50.5% In. The results point to a combination of techniques of manual disassembly, acid leaching at room temperature and UF associated with precipitation that allow solubilization and concentration of metals from LED lamps. The used techniques have advantages of low energy expenditure, as they are carried out at ambient pressure and temperature, and can integrate a metal recovery route from these residues.

**Keywords:** gallium, recycling, LED lamps disassembling, urban mining, acid leaching, ultrafiltration, metal recovery.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: REEs gerados no mundo em 2016 por categoria. ....	26
Figura 2: Estrutura básica de diodo de LED.....	31
Figura 3: Dissociação do Ga em água, a 25 °C, pressão 1 bar. ....	33
Figura 4: Dissociação do Al em água, a 25 °C, pressão 1 bar. ....	33
Figura 5: Dissociação do cobre em água a 25°C e pressão de 1 atm. ....	34
Figura 6: Principais aplicações do gálio nos EUA em porcentagem, ano 2012.....	36
Figura 7: Especiação em água do In, 1 mmol/L, 25°C e pressão ambiente.....	39
Figura 8: Especiação do As(III) (a) e do As(V) (b) em água a 25°C em função do pH, 0,01 mol/L. ....	40
Figura 9: Principais etapas experimentais com indicação dos métodos/técnicas de análise usados em cada etapa.....	56
Figura 10: Roteiro de desmonte de lâmpada tubular com envoltório de vidro. ....	59
Figura 11: Roteiro de desmonte de lâmpada tubular com envoltório de plástico ou de plástico e metal conjugados. ....	60
Figura 12: Roteiro de desmonte da lâmpada de bulbo simples. ....	61
Figura 13: Rotas A e B de processamento das fitas e das placas. ....	62
Figura 14: Ensaio no <i>shaker</i> e posterior etapa de filtração. ....	66
Figura 15: Unidade de UF. ....	69
Figura 16: Etapas de desmonte para lâmpadas de bulbo: (1) lâmpada de bulbo usada; (2) bulbo removido; (3) separação da placa-suporte; (4) separação dos diodos de LED por aplicação de calor (soprador térmico). ....	72
Figura 17: Componentes das lâmpadas tubulares de LED (1) conectores, (2) componentes eletrônicos e (3) fitas e placas-suporte de lâmpadas.....	73
Figura 18: Fluxograma comparativo das rotas A e B.....	77
Figura 19: Difratoograma da amostra pela rota A peneirada. ....	87
Figura 20: Difratoograma da amostra pela rota B. ....	87
Figura 21: Amostras avaliadas no MEV-EDS.....	88
Figura 22: Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de elétrons secundários da amostra 1.....	90
Figura 23: Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de elétrons secundários da amostra 2, diodo 1, fixado em sua fita-suporte, corte transversal, metalização com carbono. ....	91

Figura 24: Micrografias da amostra 2, diodo 2, corte transversal LED acoplado à placa-suporte, metalização em Au.....	93
Figura 25: Camadas de EDS avaliadas separadamente por elemento, Al, Ag, Ga e Ti, micrografia da Figura 24-a. ....	94
Figura 26: Camadas de EDS avaliadas separadamente por elemento, Si, Cu, Br e Sn, micrografia da Figura 24-a. ....	95
Figura 27: Micrografias da amostra 2, diodo 3, corte transversal LED acoplado à placa-suporte, metalização em Au.....	96
Figura 28: Camadas de EDS avaliadas separadamente por elemento, Al, Cu, Ga e Si, micrografia da Figura 27-a, diodo 3. ....	97
Figura 29: Camadas de EDS avaliadas separadamente por elemento, Si, Cu, Br e Sn, micrografia da Figura 27-a, diodo 3. ....	98
Figura 30: Diagrama de estabilidade do sistema Al-Cl-Ga-H <sub>2</sub> O (4 mol/L HCl, 0,154 mol/L Al, 2,152x10 <sup>-5</sup> mol/L Ga). ....	100
Figura 31: Diagrama de estabilidade do sistema Cu-Cl-Ga-H <sub>2</sub> O (4 mol/L HCl, 2,727x10 <sup>-1</sup> mol/L Cu, 2,152x10 <sup>-5</sup> mol/L Ga). ....	100
Figura 32: Diagrama de estabilidade do sistema As-Cl-Ga-H <sub>2</sub> O (4 mol/L HCl, 2,6 x10 <sup>-4</sup> mol/L As, 2,152x10 <sup>-5</sup> mol/L Ga). ....	101
Figura 33: Diagrama de estabilidade do sistema In-Cl-Fe-Ga-H <sub>2</sub> O (4 mol/L HCl, 7,78x10 <sup>-2</sup> mol/L Fe, 2,152x10 <sup>-5</sup> mol/L Ga, 5,226 x 10 <sup>-5</sup> mol/L In). ....	101
Figura 34: Efeito da razão S:L, etapa 1 de lixiviação.....	108
Figura 35: Efeito da concentração, etapa 1 de lixiviação. ....	109
Figura 36: Efeito do agente lixiviante, etapa 1 de lixiviação. ....	110
Figura 37: Eficiência de lixiviação do Ga e do In em função do tempo, ensaios HCl 2 mol/L e 4 mol/L, 200 rpm, 25°C. ....	111
Figura 38: Eficiência de lixiviação do Al e do Cu em função do tempo, ensaios HCl 2 mol/L e 4 mol/L, 200 rpm, 25°C. ....	111
Figura 39: Eficiência de lixiviação do Fe e do As em função do tempo, ensaios HCl 2 mol/L e 4 mol/L, 200 rpm, 25°C. ....	113
Figura 40: Relação entre o fluxo de água inicial e o fluxo de água após limpeza da membrana, membranas 5 kDa e 10 kDa.....	124
Figura 41: Fluxograma geral dos processos avaliados neste estudo e resultados obtidos.....	126

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais tipos de LED e suas aplicações.....	29
Tabela 2: Formas minerais de Ga encontradas em lâmpadas de LED de acordo com sua cor e intensidade.....	32
Tabela 3: Recuperação de gálio a partir de lixiviação, principais condições operacionais e eficiência da lixiviação. ....	48
Tabela 4: Separação de gálio e de ouro a partir de extração por solvente, troca iônica ou precipitação, principais condições operacionais e eficiência de recuperação. ....	50
Tabela 5: Especificações dos modelos de lâmpadas A, B, C e D usados na avaliação do tempo de desmonte e avaliação das massas. ....	58
Tabela 6: Principais características operacionais das membranas de UF utilizadas. ....	68
Tabela 7: Massa final média e fração mássica dos grupos de componentes para os modelos de lâmpada A, B, C e D.....	74
Tabela 8: Massas de diodos obtidas após separação via soprador térmico. ....	76
Tabela 9: Distribuição granulométrica das amostras, processadas nas rotas A antes e após o peneiramento e B, valores médios.....	78
Tabela 10: Avaliação semiquantitativa via FRX, avaliação do teor dos elementos e comparação entre as intensidades dos espectros. ....	79
Tabela 11: Composição química das amostras de LED antes e após peneiramento no processamento A e processamento B, abertura em água régia, 24 horas. ....	82
Tabela 12: Comparativo das concentrações (% m/m) de alguns metais presentes em lâmpadas de LED e placas de circuito interno.....	85
Tabela 13: Frações mássicas médias para amostras das rotas A e B.....	86
Tabela 14: Composição química elementar qualitativa por EDS, amostra 1, Figura 22-a, avaliados em 4 pontos da amostra. ....	89
Tabela 15: Composição química elementar qualitativa dos pontos avaliados por EDS para os pontos da Figura 23. ....	91
Tabela 16: Principais equações teóricas de solubilização de metais em meio clorídrico.....	102
Tabela 17: Eficiências de lixiviação médias, 25°C, agitação de 200 rpm, por 24 horas, amostra rota A (guilhotina, moinho de barras e peneiramento) ensaios A a N, amostra rota B (soprador e moinho de painéis) ensaios O a Q.....	104
Tabela 18: Eficiências de lixiviação, ensaios em reator por 2 horas, concentrações de 2 mol/L e 4 mol/L de HCl, 200 rpm, temperatura 25°C.....	113

Tabela 19: Eficiências de lixiviação e composição do lixiviado final, 4 mol/L HCl, 25 °C, 1:20, 200 rpm, 2 horas. ....	114
Tabela 20: Fluxo de permeado e recuperação de Ga, membrana Milipore 100 kDa, 10 psi e temperatura de 25°C. ....	115
Tabela 21: Fluxos de permeado inicial (Jo), água (Jw) e final (Jf), decaimento de fluxo, concentrações da alimentação, de permeado e resultados de recuperação de Al, Cu, Fe e Ga, solução sintética, UF, membrana Milipore 100 kDa, pressão 15 psi. ....	116
Tabela 22: Fluxos de permeado inicial (Jo), água (Jw) e final (Jf), decaimento total de fluxo, concentrações da alimentação, de permeado e resultados de recuperação de Al, Cu, Fe e Ga, solução sintética, UF, membrana Milipore 10 kDa, 20 psi. ....	117
Tabela 23: Resistências da membrana de 100 kDa, 15 psi e de 10 kDa, 20 psi, solução sintética. ....	119
Tabela 24: Fluxos de permeado inicial (Jo), água (Jw) e final (Jf), decaimento total de fluxo, concentrações da alimentação, de permeado, do concentrado e resultados de recuperação de Al, Cu, Fe, In e Ga, lixiviado, UF, membrana Milipore 10 kDa, 20 psi, 25°C. ....	121
Tabela 25: Fluxos de permeado inicial (Jo), água (Jw) e final (Jf), decaimento total de fluxo, concentrações da alimentação, de permeado, do concentrado e resultados de recuperação de Al, Cu, Fe, In e Ga, lixiviado, UF, membrana Milipore 5 kDa, 20 psi, 25°C. ....	122
Tabela 26: Raios hidratados em água para íons selecionados a 25°C. ....	123
Tabela 27: Resistências da membrana UF, 10 kDa e 5 kDa, 20 psi, 25°C, alimentação lixiviado real. ....	124

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

DRX: Difração de raios x

Eh: Potencial eletroquímico

FRX: Fluorescência de raios X

HSAB: *Hard and soft acid and bases*

ICP-AES: *Inductively coupled plasma - Atomic emission spectrometry*, Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado.

Jalf: Fluxo de permeado com água após limpeza física

Jf: Fluxo final de permeado

Jo: Fluxo inicial de permeado

Jw: Fluxo médio da água

LED: *Light emitting diode* (diodo emissor de luz)

LR: Logística reversa

MEV/EDS: Microscopia eletrônica de varredura (*Scanning electron microscopy*), equipada com espectrometria de dispersão de energia – EDS (*Energy dispersive spectrometry*)

NF: Nanofiltração

OI: Osmose inversa

PC: Polarização de concentração

pH: Potencial hidrogeniônico

PSMs: Processos de separação por membranas

REEs: Resíduos eletroeletrônicos



SMD: *Surface mounted diode*

UF: Ultrafiltração

## SUMÁRIO

<b>1. Introdução</b> .....	<b>20</b>
1.1. Contextualização e justificativa.....	20
<b>2. Objetivos</b> .....	<b>24</b>
2.1. Objetivo geral .....	24
2.2. Objetivos específicos .....	24
<b>3. Revisão da Literatura</b> .....	<b>25</b>
3.1. Gestão de REEs, logística reversa e mineração urbana .....	25
3.2. Lâmpadas de LED .....	28
3.3. Gálio .....	32
3.4. Ouro .....	37
3.5. Índio.....	38
3.6. Arsênio .....	39
3.7. Lixiviação .....	41
3.7.1. Recuperação do ouro a partir de fontes secundárias .....	41
3.7.2. Recuperação de gálio a partir de fontes secundárias .....	42
3.7.3. Recuperação de metais a partir de lâmpadas de LED .....	44
3.7.4. Discussão e síntese dos processos .....	47
3.8. Processos de separação por membranas (PSMs).....	51
<b>4. Material e métodos</b> .....	<b>56</b>

4.1. Desmonte manual das lâmpadas de LED utilizadas em iluminação .....	56
4.2. Processamento das fitas e das placas de LED .....	61
4.3. Caracterização das amostras .....	63
4.3.1. Avaliação da composição química .....	63
4.3.2. Ensaio de perda ao fogo .....	64
4.3.3. Avaliação da composição mineralógica e morfológica.....	64
4.4. Ensaio de lixiviação .....	65
4.4.1. Primeira etapa .....	65
4.4.2. Segunda etapa .....	67
4.5. Ensaio de separação por membranas .....	67
4.5.1. Ultrafiltração.....	67
4.5.2. Principais equações utilizadas .....	70
<b>5. Resultados e discussão.....</b>	<b>72</b>
5.1. Desmonte das lâmpadas.....	72
5.1.1. Análise de tempo de desmonte e aferição de massas por grupo funcional .....	73
5.1.2. Aferição da massa de diodos: separação via soprador térmico .....	76
5.2. Caracterização das amostras obtidas pelas rotas A e B .....	78
5.2.1. Avaliação da composição química - análise semiquantitativa .....	79
5.2.2. Avaliação da composição química - análise quantitativa.....	81
5.2.3. Ensaio de perda ao fogo .....	86

5.2.4. Avaliação da composição mineralógica .....	86
5.2.5. Avaliação da composição morfológica e mineralógica.....	88
5.3. Ensaio de lixiviação .....	99
5.3.1. Primeira etapa de lixiviação .....	102
5.3.2. Segunda etapa de lixiviação .....	111
5.4. Ensaio de ultrafiltração .....	114
5.4.1. Primeira etapa de ultrafiltração .....	114
5.4.2. Segunda etapa de ultrafiltração .....	116
5.4.3. Terceira etapa de ultrafiltração .....	120
5.5. Condições recomendadas .....	125
<b>6. Considerações finais e conclusões .....</b>	<b>127</b>
<b>7. Sugestões de trabalhos futuros .....</b>	<b>131</b>
<b>8. Referências bibliográficas.....</b>	<b>132</b>
<b>Anexo 01: Espectros de FRX.....</b>	<b>142</b>
<b>Anexo 02: Espectros de EDS (MEV) .....</b>	<b>149</b>

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Contextualização e justificativa

A necessidade de valoração de resíduos e a busca por fontes alternativas de elementos estratégicos são crescentes. Na assim denominada mineração urbana, resíduos industriais e urbanos têm se tornado cada dia mais valiosos para a indústria. Busca-se um manejo adequado dos recursos naturais e dos resíduos sólidos gerados pela sociedade, baseando-se na proteção do meio ambiente, nos benefícios econômicos e na conservação dos recursos naturais (TUNSU *et al.*, 2015).

O manejo e a disposição inadequados dos resíduos sólidos continuam ocorrendo, principalmente em países em desenvolvimento como o Brasil. A preocupação em relação à toxicidade dos resíduos e aos possíveis impactos causados por eles é constante. Em alguns países da Europa e da América do Norte, as lâmpadas de *light emitting diode* - LED são classificadas como resíduos perigosos em função das diferentes regulamentações adotadas entre os países. A presença de elementos como Pb, As, Cu, Ni, Ag e outros metais gera discussão a respeito da periculosidade desses resíduos. Conforme estudo apresentado por Lim *et al.* (2013), lâmpadas de LED do tipo bulbo se classificam como resíduo perigoso de acordo com as leis federais regulamentais dos EUA e também de acordo com as leis da Califórnia, excedendo os limites de concentração de chumbo regulamentados pelas leis federais e ultrapassando os limites máximos de Cu estipulados pela regulamentação californiana. No Brasil, as lâmpadas de LED ainda são classificadas como resíduos não perigosos. Entretanto, por ser recente a necessidade de descarte desses materiais, à medida que houver aumento na geração desses resíduos e avanço nos estudos em relação à sua toxicidade, as preocupações referentes aos riscos potenciais de ocorrência de contaminação poderão mudar as diretrizes em todos os países que ainda os classificam como não perigosos.

A ideia de reciclagem de lâmpadas e resíduos eletroeletrônicos (REEs) é antiga, em função da quantidade gerada desses resíduos em todo o mundo, dos elementos de interesse em suas composições e de seu potencial poluidor. As lâmpadas de LED, que contêm Ga, In, Au e outros metais de interesse em sua composição, devido as suas vantagens de menor consumo de energia, maior durabilidade e menor toxicidade quando comparadas às lâmpadas fluorescentes e às lâmpadas de tungstênio, apresentam excelente potencial como fonte secundária de Ga e Au, dentre outros metais, entretanto ainda não exploradas para esse fim.

O Ga é um metal da coluna IIIA da tabela periódica, considerado de valor estratégico e amplamente utilizado na fabricação de componentes eletrônicos. De acordo com a Comissão Europeia (2017), existem 27 matérias-primas, dentre elas o Ga, consideradas críticas, cujas produções mundiais atuais não serão suficientes para atender as demandas futuras de mercado. O Ga é encontrado na natureza, de forma dispersa, ligado a outros elementos e em baixas concentrações nos minérios, o que dificulta a sua obtenção. Ele é obtido principalmente como subproduto dos processos de produção do Al (processo Bayer) e de produção do Zn, sendo ambos os processos hidrometalúrgicos. Avaliar formas de recuperação de Ga a partir de fontes secundárias é de grande relevância, uma vez que esse metal é uma matéria-prima estratégica insubstituível em vários setores da economia, principalmente na produção de dispositivos eletrônicos, como diodos de *laser*, LEDs, fotodetectores e circuitos, dentre outras tecnologias modernas. O Au, também usado na fabricação de LEDs e de outros eletroeletrônicos, por sua vez, é um metal estratégico e de alto valor econômico, aplicado em diversos setores, muito importante para a economia, sendo sua obtenção a partir de fontes secundárias relevantes em termos econômicos e ambientais. O Ga e o Au são metais de grande interesse presentes nas lâmpadas de LED, assim como o In, por ser também um metal crítico, e o Cu por sua funcionalidade.

A substituição das lâmpadas fluorescentes por lâmpadas de LED é recente e está acontecendo de forma gradativa. Num futuro próximo, a quantidade produzida de lâmpadas de LED irá aumentar consideravelmente em função das vantagens mencionadas, e a maior parcela dos resíduos provenientes de iluminação de ambientes deverá ser constituída por lâmpadas de LED descartadas. O presente estudo pretende contribuir com alternativas para o reaproveitamento dos resíduos de lâmpadas de LED, reduzindo os riscos de disposição inadequada e buscando possibilidades de ganhos a partir de resíduos que atualmente são dispostos sem nenhum tipo de reaproveitamento.

Processos hidrometalúrgicos aplicados a fontes secundárias, tal como aos resíduos eletroeletrônicos, vêm sendo aplicados na recuperação de metais de valor para a sociedade. No entanto, ainda são escassas as informações sobre rotas sustentáveis detalhadas para recuperação do Ga, In e Au a partir de resíduos de lâmpadas de LED. Os autores Gupta *et al.* (2007) e Gupta, Mudhar e Singh (2007) estudaram a recuperação de Ga a partir de resíduos de LEDs não especificados, por meio de lixiviação e de extração por solventes, variando alguns parâmetros de processo, obtendo melhores resultados com temperaturas acima de 25°C. Zhan *et al.* (2015) estudaram a pirólise seguida por desagregação física e separação metalúrgica a

vácuo aplicadas a lâmpadas de LED. Murakami, Nishihama e Yoshizuka (2015) avaliaram a recuperação de Au por meio de troca iônica com poliamina, lixiviação com água régia a 80°C e precipitação.

Mais recentemente, alguns trabalhos que buscam a recuperação de metais a partir de LEDs vêm sendo reportados na literatura, tais como o de Pourhossein e Mousavi (2019), que avaliaram a biolixiviação indireta de Ga, Cu e Ni, a partir de resíduos de lâmpadas de LED do tipo pino, recuperando 84,0%, 83,0% e 97,0% de Ga, Cu e Ni respectivamente, em razão sólido: líquido 1:50, granulometria <70 µm, temperatura de 29°C, *Acidithiobacillus ferrooxidans* cultivadas em soluções ricas em sais minerais, faixa de pH 1,85-2,21, após 15 dias de processamento. É um processo que necessita de um tempo superior aos outros trabalhos citados, além de ser um sistema mais sensível, que demanda maior conhecimento e controle dos parâmetros operacionais. Zhou *et al.* (2019) investigaram a aplicação da pirólise seguida por lixiviação ácida na recuperação de Ga a partir de resíduos de LED e obtiveram bons resultados com ácido oxálico, recuperando 90,4% do Ga, aplicando uma lixiviação a 90°C, por 60 minutos. Maarefvand, Sheibani e Rashchi (2020) propuseram a recuperação de metais a partir de LEDs usando etapa inicial de tratamento térmico, seguida por lixiviação ácida. Nas melhores condições avaliadas por eles, a etapa de incineração foi realizada a 1.100°C, e a lixiviação em solução de HCl 4 mol/L, a 93°C, por 2 horas, e 91,4% do Ga foi lixiviado. Zhan *et al.* (2020) encontraram bons resultados usando etanol anidro a 250°C como solvente na remoção do encapsulamento e da superfície-suporte de lâmpadas de LED tipo SMD pressão de 7,5 MPa por 90 minutos. A segunda etapa proposta por eles é a degradação da resina por meio da mistura de água subcrítica e etanol a 300°C, 240 minutos, chegando à recuperação de 93,1% de Ga, 85,7% de In, 93,8% de As e 100,0% de Ag. Annoni *et al.* (2020) aplicaram lixiviação com ácido nítrico em resíduos de LED de cor vermelha a 40 °C, seguida por etapas de UF ou nanofiltração (NF) para concentração de metais em solução. É o único trabalho reportado na literatura até o momento em que processos de separação por membranas (PSMs) são usados para concentração de metais a partir de resíduos de LEDs. Os trabalhos citados envolvem uma ou mais etapas de aquecimento, ocasionando maior gasto energético. Além disso, os estudos apresentados são recentes e podem ser otimizados em termos de consumos de reagentes e temperaturas de processo de forma a simplificar o processamento e a incentivar a reciclagem desse tipo de resíduo.

Nesse cenário, um estudo que avalia o desmonte de lâmpadas de LED usadas em sistemas de iluminação, ainda não reportado na literatura até o momento, buscando incluir a avaliação de

processos de lixiviação à temperatura ambiente e processos de separação por membranas (PSMs) aplicados à recuperação e concentração de metais a partir desses resíduos, tal como proposto na presente tese, representa uma contribuição inovadora no tratamento de resíduos sólidos e na recuperação de metais a partir de fontes alternativas. O objetivo principal do estudo foi avaliar detalhadamente o desmonte de lâmpadas de LED usadas em sistemas de iluminação, avaliar o processamento dos diodos de LED e caracterizá-los, indicando os potenciais de aproveitamento desse resíduo. É também objetivo desta tese avaliar a lixiviação ácida à temperatura ambiente dos diodos dessas lâmpadas, seguido pela aplicação de PSM, mais especificamente a ultrafiltração (UF), para concentração de metais presentes no lixiviado ácido obtido.

Este trabalho se justifica, também, pelo ineditismo na literatura acadêmica nacional e internacional, no que diz respeito à aplicação de PSMs ao tratamento de resíduos de lâmpadas de LED e à reciclagem de seus componentes, bem como à necessidade de aprofundamento de estudo que investigue a recuperação de Ga, In e Au mediante lixiviação ácida simplificada, à temperatura ambiente.

O presente documento foi dividido em introdução, objetivos, revisão da literatura, material e métodos, resultados, considerações finais e conclusões, sugestões para trabalhos futuros e referências bibliográficas.



## 2. OBJETIVOS

### **2.1. Objetivo geral**

Avaliar o potencial de reciclagem de lâmpadas de LED residuais, como fonte de metais, com foco no Ga, Au e In, por meio de rotas envolvendo etapas de desmonte, de lixiviação e de ultrafiltração assistida por precipitação prévia.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Caracterizar o desmonte manual de lâmpadas de LED descartadas de cor branca, em relação aos tipos de materiais presentes, massas e tempo de desmonte;
- Propor e comparar rotas de processamento das placas-suporte dos diodos de LED;
- Caracterizar os diodos de LED quanto às características físicas e químicas, incluindo composição química e morfológica, comparando as rotas de processamento propostas;
- Estudar a solubilização de Ga, Au, In, Cu, Al e As presentes em diodos de lâmpadas de LED por meio de etapa de lixiviação ácida à temperatura e pressão ambientes;
- Avaliar o potencial de concentração de Ga, Au, In, Cu, Al e As presentes no lixiviado pela etapa de separação por membranas, mais especificamente ultrafiltração, assistida por precipitação prévia, em termos de seletividade dos metais e de capacidade de concentração de metais presentes no lixiviado.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1. Gestão de REEs, logística reversa e mineração urbana

Ao longo dos últimos vinte anos, devido ao aumento de exigências das regulamentações ambientais, da possibilidade de recuperação de metais e da busca por práticas sustentáveis, a logística reversa (LR) está sendo aceita e praticada, ainda que de maneira fraca e incipiente, por indústrias em todo o mundo (ISLAM e HUDA, 2018). O grande desafio da LR manifesta-se no custo da operacionalização do sistema em grandes extensões e com suas peculiaridades logísticas. Qualquer sistema que seja estabelecido acarretará aumento dos custos. Uma visão consciente sobre essa questão, sob o ponto de vista ambiental, aponta que o aumento imediato de gastos não indica um aumento real, já que serão desnecessários custos futuros para remediar impactos negativos ao meio ambiente causados pelo descarte inadequado de resíduos (ABDI, 2013).

Na Europa e nos EUA, o efetivo gerenciamento da LR vem se destacando. No Brasil, apesar da ampla divulgação da Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS, promulgada em lei no ano de 2010, as mudanças em relação à responsabilidade sobre os produtos pós-consumo têm sido lentas.

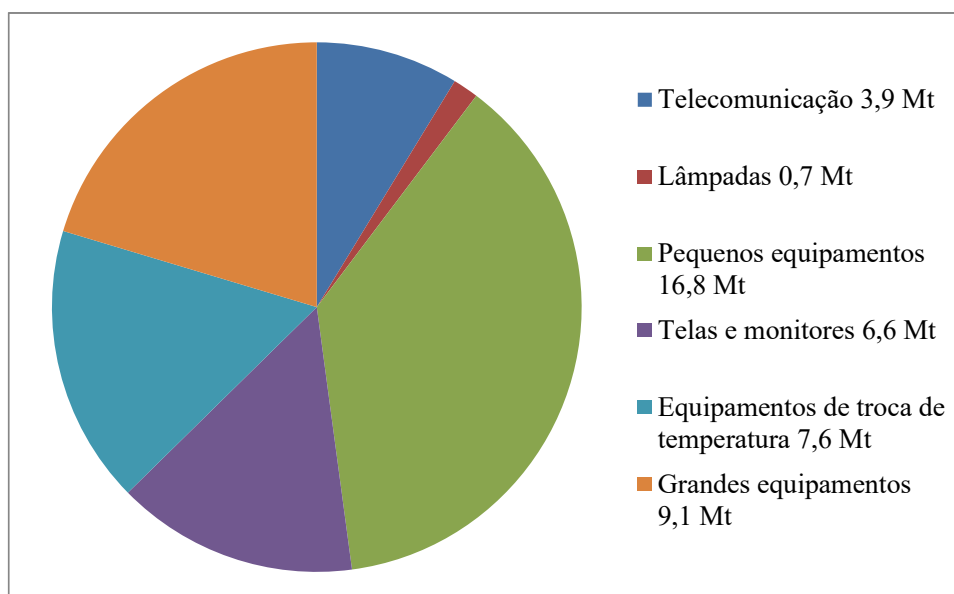
Diversos materiais, tais como plásticos, vidros, componentes eletrônicos e mais de 20 tipos de metais, compõem os REEs e a concentração de metais em cada componente pode ser variada, o que acaba dificultando sua reciclagem e, por consequência, diminuindo o valor agregado do resíduo, ocasionando menor interesse na aplicação da LR. Cada tipo de REE demanda um procedimento próprio de reciclagem, apresentando, assim, complexidade, custo e impacto maiores que outros resíduos mais conhecidos, cuja composição não é tão diversificada, tais como latas de Al, garrafas de vidro e outros (ABDI, 2013). Em 2016 apenas 20,0% dos REEs no mundo foram reciclados ou dispostos adequadamente, enquanto os 80,0% restantes permanecem sem registros (ILANKOON *et al.*, 2018; HUYNH *et al.* 2020).

De acordo com estudo apresentado por Baldé *et al.*, 2017, no “The Global E-waste Monitor 2017”, os REEs podem ser divididos em seis categorias: 1) equipamentos de troca de temperatura, tais como geladeiras, *freezers* e ares-condicionados; 2) telas e monitores, como *notebooks*, televisões e *tablets*; 3) lâmpadas, sendo os equipamentos típicos lâmpadas fluorescentes e mais recentemente as de LED; 4) grandes equipamentos, como máquina de

lavar roupa, secadoras, fogões elétricos, grandes impressoras, painéis fotovoltaicos; 5) equipamentos pequenos, micro-ondas, ventiladores, videocâmeras e barbeadores elétricos, entre outros, e 6) pequenos equipamentos de telecomunicação e de informação tecnológica: celulares, GPS, calculadoras, impressoras e telefones. Essas categorias são as mesmas dispostas no Anexo III da Diretiva Europeia nº 19 de 2012 (UE, 2012), que são as categorias adotadas pelos países europeus desde o segundo semestre de 2018.

No ano de 2016, de acordo com *United Nations University (UNU)*, *International Telecommunication Union (ITU)* e *International Solid Waste Association (ISWA)*, em relatório anual elaborado por Baldé *et al.* (2017), foram gerados 44,7 Mt de REEs no mundo, o que representa 6,1 kg/habitante. As quantidades geradas em cada um dos seis grupos de resíduos encontram-se representadas na Figura 1. As lâmpadas representam a menor fatia em peso, o que era de se esperar por possuírem tamanho e peso reduzidos quando comparadas aos resíduos dos outros grupos.

Figura 1: REEs gerados no mundo em 2016 por categoria.



Fonte: BALDÉ *et al.*, 2017.

No Brasil, os REEs são geralmente agrupados em quatro grupos: i) a linha branca, compreendida por eletrodomésticos de grande volume, como geladeiras e máquinas de lavar roupa; ii) a linha marrom, que contempla televisores e dvds, por exemplo; iii) a linha azul, composta por eletrodomésticos menores, como liquidificadores e batedeiras, e iv) a linha verde, que contempla celulares e computadores, entre outros (ABDI, 2013).

Para que a valoração de um resíduo como as lâmpadas de LED aconteça e a carga ambiental seja minimizada, fabricantes de iluminação, revendedores, formuladores de políticas e consumidores devem trabalhar juntos para implementar sistemas de reciclagem (DZOMBAK, ANTONOPOULOS e DILLON, 2019). Como os resíduos de lâmpadas no Brasil não estão incluídos nos eletroeletrônicos, seu gerenciamento deve ser feito de modo independente para atendimento da LR e de forma a garantir a disposição final adequada. Para as lâmpadas fluorescentes e incandescentes, foi publicado, em março de 2015, o “Acordo Setorial de Lâmpadas Fluorescentes de Vapor de Sódio e Mercúrio e de Luz Mista”, que prevê a responsabilidade compartilhada dos resíduos e que foi firmado entre o poder público, os fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes (SINIR, 2018).

Importante ressaltar que as lâmpadas de LED não estão incluídas nesse acordo e, em função de suas características se assemelharem aos REEs, devido aos metais presentes em sua composição, existe uma tendência de enquadramento desses resíduos junto aos REEs, assim como já foi feito na Europa.

A gestão dos resíduos de lâmpadas de LED possui ainda outros desafios específicos a serem enfrentados, tal como a localização dos fabricantes, pois grande parte dos fabricantes está concentrada na China. O tempo de vida útil das lâmpadas de LED também é uma questão importante, já que essas lâmpadas possuem tempo de vida útil mais longo que aquelas utilizadas convencionalmente. Outro ponto a ser considerado em relação à reciclagem desse resíduo é a diversidade de tamanhos e formatos dessas lâmpadas, que é um dos atrativos do LED no mercado, afetando diretamente a variedade de materiais que as compõem, o que pode dificultar o seu reaproveitamento. Nas lâmpadas de LED muitos tipos de materiais estão presentes, como vidros, plásticos, cerâmicos, Al, Cu e todos agregados, o que pode tornar sua separação mecânica mais difícil (HALPER, 2018).

Mudanças de atitude em todo o mundo com relação ao reaproveitamento de resíduos vêm sendo verificadas e, nesse novo cenário, os resíduos industriais e os urbanos têm se tornado cada dia mais valiosos para a indústria. A economia deixou de ser linear e está se tornando circular, buscando melhor aproveitamento dos recursos e minimizando desperdícios. *Urban mining* (mineração urbana), como conceito e prática, vem ganhando cada vez mais espaço nesse contexto e está intrinsecamente ligada à economia circular, visando ao manejo adequado dos recursos naturais e dos resíduos sólidos gerados pela sociedade, baseando-se na proteção do meio ambiente e, ao mesmo tempo, trazendo benefícios econômicos e de

conservação, em longo prazo, dos recursos naturais (TUNSU *et al.*, 2015). Os REEs têm importante papel na mineração urbana por serem compostos por uma grande variedade de metais, que são o maior incentivo para reciclagem desses resíduos (ILANKOON *et al.*, 2018). Na mineração urbana buscam-se metais presentes nos resíduos e, para isso, são necessárias tecnologias compatíveis que possibilitem a reciclagem desses elementos. Muitas conquistas foram atingidas nessa nova perspectiva, em termos de desenvolvimento de tecnologias, mas muito ainda deve ser desenvolvido, principalmente no que diz respeito ao reaproveitamento de resíduos que exigem alto nível de desenvolvimento tecnológico (AIVALIOTI, COSSU e GIDARAKOS, 2014).

As lâmpadas de LED são compostas por elementos químicos importantes para perenidade dos desenvolvimentos tecnológicos de ponta, por exemplo, o Ga e o In, que são matérias-primas críticas que precisarão ser obtidas a partir de fontes secundárias para atender as demandas futuras. Os estudos reportados evidenciam que é de extrema necessidade e interesse o desenvolvimento de uma rota de reciclagem para as lâmpadas de LED que seja economicamente e ambientalmente favorável, de forma a promover a superação dos desafios existentes para reciclagem desse resíduo.

### **3.2. Lâmpadas de LED**



As lâmpadas de LED vêm ganhando mais espaço no mercado mundial, principalmente em função de sua elevada durabilidade, baixa emissão de calor, economia no consumo de energia e diversidade de cores e configurações quando comparadas às lâmpadas comuns e às fluorescentes. Em função dessas características, as lâmpadas de LED podem ser usadas em diferentes áreas, como na iluminação pública, em que a frequência de troca de lâmpadas e o consumo energético são importantes, na indústria automobilística e, mais recentemente, no meio doméstico. Como exemplo, conforme apresentado por Pagden, Ngahane e Amin (2020), na Inglaterra algumas cidades reduziram até 43,7% do gasto com iluminação pública após a substituição por lâmpadas de LED. O número de lâmpadas de LED destinadas ao uso domiciliar e ao uso em todos os outros tipos de estabelecimentos vem crescendo rapidamente nos últimos anos, em substituição às lâmpadas fluorescentes e às de tungstênio (DZOMBAK, ANTONOPOULOS e DILLON, 2019). O segmento domiciliar, em que o LED é usado para iluminação residencial, representou mais de 40,0% do mercado mundial de iluminação de LED em 2016. De acordo com a perspectiva apresentada pelo grupo de pesquisa de mercado Zion, o mercado global de iluminação de LED irá crescer 13,0% ao ano até 2022, saindo de


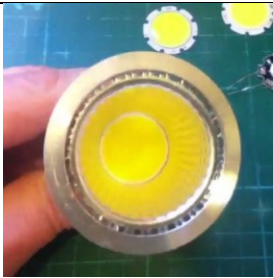
uma receita de mercado de 26,09 bilhões de dólares contabilizada em 2016 para 54,28 bilhões em 2022 (ZION, 2017).

As lâmpadas de LED apontaram no mercado mundial ao final dos anos 90 e, para sua fabricação, utilizam-se alguns elementos químicos importantes, como Au, Ga, As, Al, In, Cu, Pb, Mg, P e N. Os dissipadores de calor usados nas lâmpadas de LED são geralmente à base de Al, e os retardantes de chama, que são à base de bromo, podem também estar presentes nessas lâmpadas (LIM *et al.*, 2011).

Atualmente, no mercado, existe uma variedade de tipos de LED usados para iluminação em diversificadas aplicações, com muitos formatos e tamanhos, cujas composições das superfícies de contato e dos modos de encapsulamento variam bastante. Entretanto, existem quatro tipos principais de lâmpadas LED que são descritos e ilustrados na Tabela 1.

Tabela 1: Principais tipos de LED e suas aplicações.

Tipo	Descrição	Figuras
LED tipo pino	Baixa emissão de luz, não sendo indicado para iluminação. Geralmente encontrado em equipamentos eletroeletrônicos para indicação de estado de funcionamento e sinalização semafórica.	 <p data-bbox="1098 1435 1398 1525">Fonte: COMPRA IMPORTADOS, 2016.</p>
LED SMD ( <i>Surface Mounted Diode</i> - diodos montados em superfícies)	Possui maior capacidade de emissão de luminosidade que o LED tipo pino. Ainda assim, possui intensidade luminosa baixa para uso em iluminação doméstica. Geralmente utilizado em veículos automotores e iluminação decorativa.	 <p data-bbox="1098 1910 1398 1944">Fonte: OSRAM, 2016.</p>

Tipo	Descrição	Figuras
LED de Alta Potência ( <i>Power LED</i> )	É uma variação do LED SMD, porém com capacidade luminosa mais elevada. Esse tipo de LED necessita de um dissipador de calor para que o sistema não se danifique caso alcance elevadas temperaturas. As lâmpadas de bulbo e tubulares para iluminação são geralmente desse tipo.	 <p data-bbox="1054 656 1442 741">Fonte: LIGHT IN THE BOX, 2018.</p>
LED COB ( <i>Chips on board</i> )	Nova tecnologia de encapsulamento dos <i>chips</i> de LED, que são encapsulados em conjunto. Isso permite uma melhor distribuição da luz, evitando vários pontos de luz em um único módulo; ainda existe um ganho estético no acabamento final do produto.	 <p data-bbox="1078 1137 1414 1171">Fonte: YOUTUBE, 2016.</p>

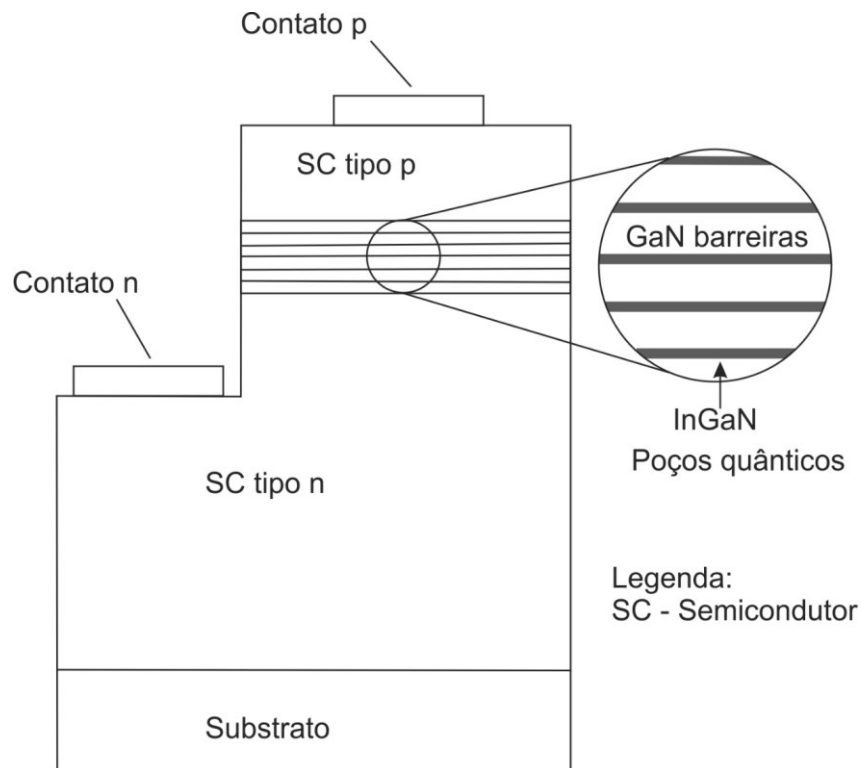
Fonte: SILVA, 2016.

As lâmpadas de LED emitem luz monocromática, e seu efeito luminoso ocorre devido à transferência de elétrons entre camadas de diferentes densidades eletrônicas induzida pela passagem de corrente elétrica; a esse efeito dá-se o nome de eletroluminescência. A base da fabricação dos LEDs usados para iluminação é o GaN, e a estrutura típica possui uma região ativa de células quânticas de InGaN separadas por barreiras de GaN que fica posicionada entre as camadas de semicondutores dopados tipo n e tipo p, conforme apresentado na Figura 2. Esse posicionamento de camadas permite, sob uma condição de polarização direta, um fluxo de elétrons partindo da camada p (ânodo) para a camada n (catodo); os elétrons ficam presos nos poços quânticos e emitem fótons, cujo comprimento de onda é determinado pela espessura e composição química dos elementos responsáveis pela dopagem dos semicondutores (OLIVER, 2016).

Semicondutores dopados têm o Si como componente básico e são adicionados outros elementos químicos que alteram sua estrutura de forma a modificá-los. Essa modificação

garante a presença de elétrons livres (carga negativa) ou de lacunas (carga positiva) em sua estrutura. Semicondutores do tipo p são dopados com elementos químicos da coluna IIIA, tais como Ga ou B, e do tipo n, com elementos da coluna VA, como o As ou P (JANDT e MILLS, 2013).

Figura 2: Estrutura básica de diodo de LED.



Fonte: OLIVER, 2016 (adaptado).

As composições químicas das matérias-primas presentes no LED determinam a cor e a intensidade das lâmpadas (SCHUBERT, 2006), como pode ser visualizado na Tabela 2. Conforme listado pelos autores Lim *et al.* (2011), todas as lâmpadas de LED possuem Ga em sua constituição, em diferentes formas minerais, ligado ao In, ao Al, ao P, ao As ou ao N. Os primeiros LEDs eram fabricados com GaAs nas cores amarela e vermelha, e a descoberta do GaN permitiu o desenvolvimento de LEDs nas cores azul, verde e branca (KHAN, KHAN e BAO, 2020).



Tabela 2: Formas minerais de Ga encontradas em lâmpadas de LED de acordo com sua cor e intensidade.

Cor do LED	Intensidade	Material Semicondutor
Vermelha	Baixa	GaAsP
Vermelha	Alta	InGaAlP
Amarela	Baixa	GaAsP
Amarela	Alta	InGaAlP
Verde	Baixa	GaP
Verde	Alta	GaN
Azul	Alta e baixa	GaN
Branca	Alta e baixa	InGaN

Fonte: LIM *et al.*, 2011; GE LIGHTING, 2018.

### 3.3. Gálio

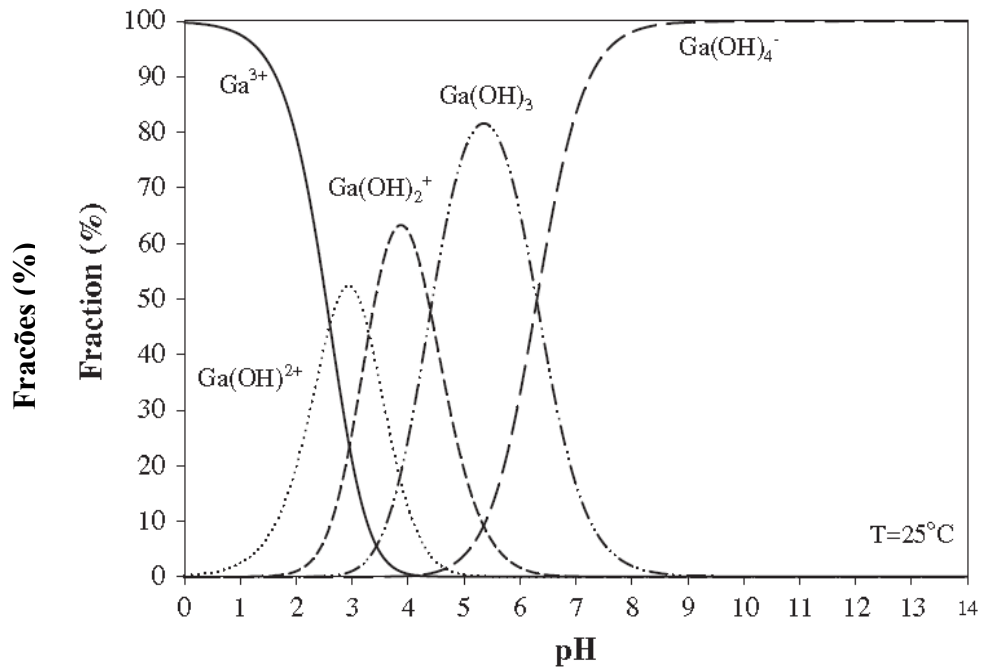
O Ga é um metal de número atômico 31, macio e que possui similaridades com o Al, tais como estado de oxidação (+3), raio atômico, coordenação tetraédrica ou octaédrica em minerais, sendo ambos anfóteros. Compostos contendo estado de oxidação mista,  $Ga^+$  e  $Ga^{+3}$ , podem ocorrer, mas são mais raros. Nos compostos,  $Ga^{+3}$  (raio iônico de 0,062 nm) apresenta semelhanças com  $Al^{3+}$  (raio iônico 0,054 nm),  $Fe^{3+}$  (raio iônico 0,069 nm) e  $Zn^{2+}$  (raio iônico 0,072 nm) (FOLEY *et al.*, 2017).

Outros elementos tipicamente associados geologicamente com Ga são Cd, In, Ge, Si e Sn. Sob certas condições geoquímicas, esses elementos podem ser separados em ambientes próximos à superfície, por exemplo, mudanças no pH ou nas condições de redução, pois suas propriedades ácido-base e eletrônicas são diferentes (FOLEY *et al.*, 2017).

Comparando as especiações em meio aquoso do Ga e do Al a 25°C, apresentadas na Figura 3 e na Figura 4, o comportamento desses dois metais difere na faixa de pH próximo do neutro, onde predominam as espécies  $(GaOH)_4^-$  e  $Al(OH)_3$ . Essa característica pode ser útil na separação do Ga a partir de soluções contendo Al, Fe, óxidos ou oxi-hidróxidos. Em pHs ácidos o Ga é menos móvel e menos hidrolisado que o Al, sendo mais apropriado para formação de complexos, especialmente ligantes orgânicos (BÉNÉZETH *et al.* 1994). De acordo com a especiação teórica do Ga e dos resultados apresentados por Luong e Liu (2014),

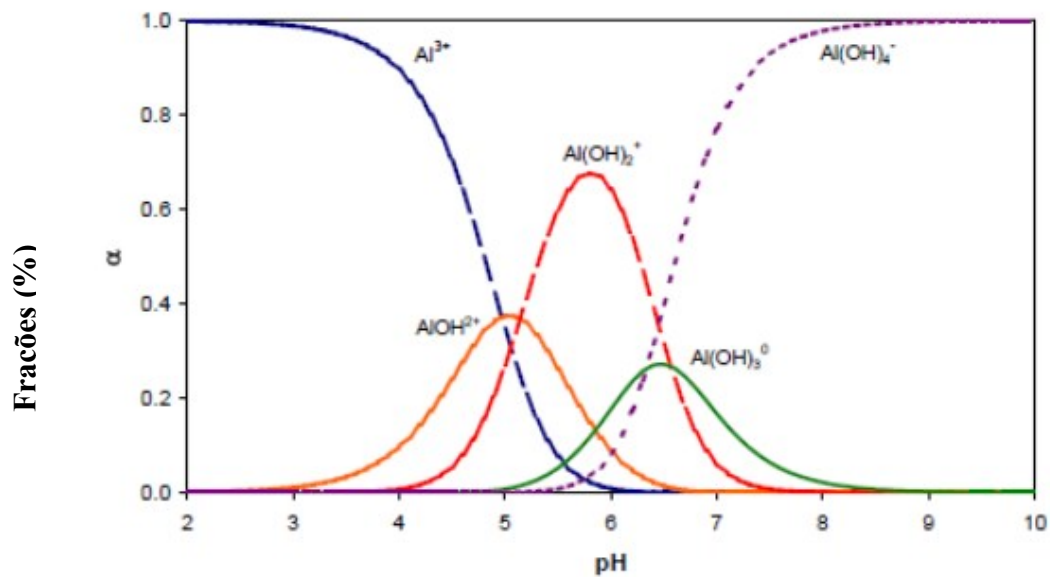
em pH < 2,0 a espécie predominante é o  $\text{Ga}^{3+}$ , no pH 2,93 o  $\text{Ga}(\text{OH})_2^{2+}$  representa 52,4% e no pH 3,86 63,3%.

Figura 3: Dissociação do Ga em água, a 25 °C, pressão 1 bar.



Fonte: LOUNG e LIU, 2004.

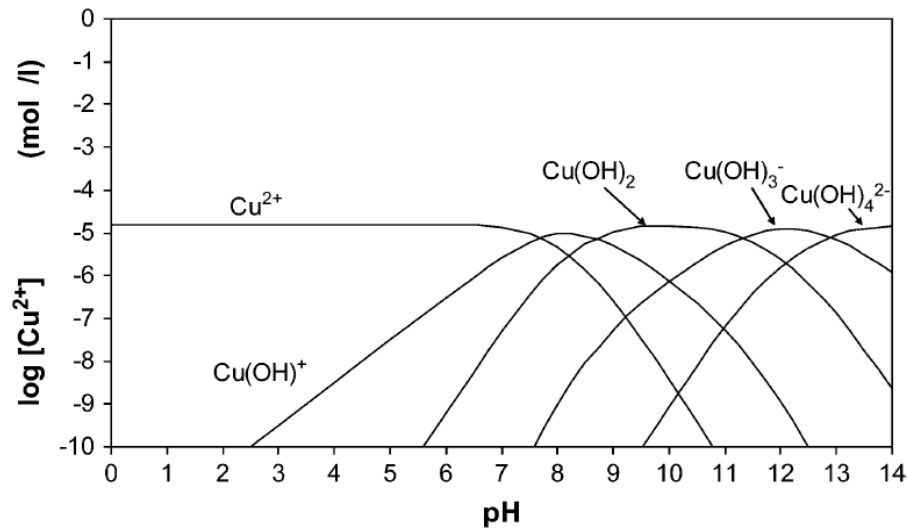
Figura 4: Dissociação do Al em água, a 25 °C, pressão 1 bar.



Fonte: TEMPERO, 2015.

Quando se avalia a dissociação do Cu, metal de maior ocorrência na crosta terrestre do que o Ga e importante no desenvolvimento de tecnologias, próximo ao pH 6, a fase mineral  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  pode estar presente em baixa concentração, o que difere do comportamento do Ga nessa mesma condição em que a fase  $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$  é predominante (Figura 5).

Figura 5: Dissociação do cobre em água a 25° C e pressão de 1 atm.



Fonte: CUPPETT, DUNCAN e DIETRICH, 2006.

Apesar de não ser um elemento raro, o Ga é encontrado na natureza de forma muito dispersa, em baixas concentrações, entre 20 e 80 mg/kg. Sua obtenção é complexa em função das fases minerais presentes nas rochas (CHITAMBAR, 2016). Ele está geralmente presente em rochas que contêm outros minerais de interesse econômico, o que aumenta a complexidade do processo de mineração e separação desse metal. As fontes principais são a bauxita e a esfarelita e, em ambas, as concentrações de Ga são baixas, podendo variar entre 0,001% - 0,1% (KIRK-OTHMER, 2005). Existem ainda minérios secundários que contêm Ga, entretanto com concentrações ainda menores.

De acordo com a Comissão Europeia (2017), a China é o maior produtor de Ga, sendo responsável por 69,0% da produção mundial. Praticamente todo o Ga consumido no mundo é obtido como subproduto dos processos de produção de Zn e da produção de Al (processo Bayer), sendo ambos os processos hidrometalúrgicos. A composição típica de uma solução residual de refinaria de Zn, de onde se obtém o Ga, é composta por 10,0% Zn, 7,6% Fe, 5,3% Al, 2,1% As, 1,1% In, 0,3% Cu e 0,03% Ga (BAHRI, REZAI e KOWSARI, 2016). No processo Bayer, em que uma das etapas principais é a de lixiviação, o Ga é solubilizado juntamente com o Al e outros elementos. Após etapas de reciclagem, o licor de onde se obtém

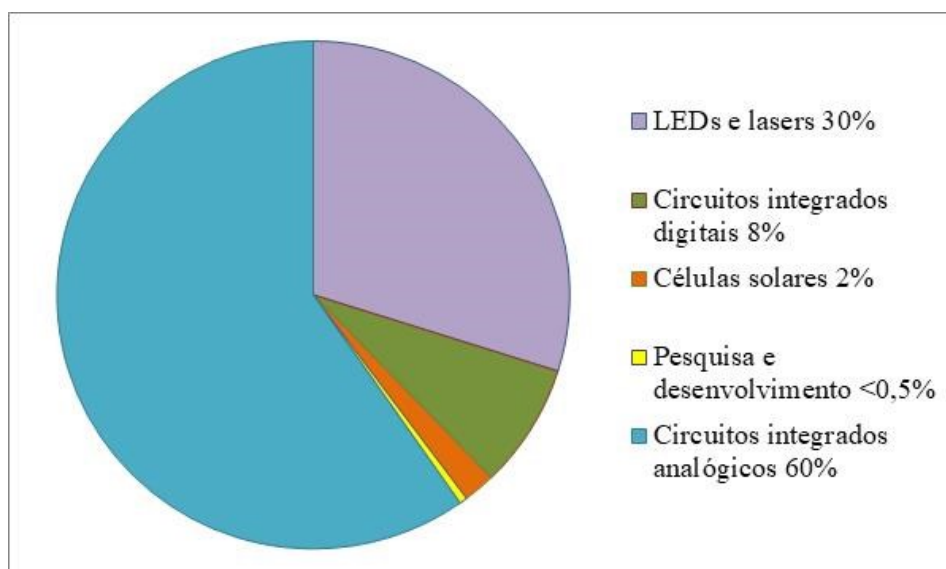
o Ga possui uma concentração de Ga que varia entre 100 e 200 mg/L (BAHRI, REZAI e KOWSARI, 2016; FIGUEIREDO *et al.*, 2002). Nessas soluções típicas, estão presentes ainda 80 g/L  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 450 g/L  $\text{Na}_2\text{O}$  (BAHRI, REZAI e KOWSARI, 2016).

Esse licor metálico residual deve ser tratado por meio de outros processos para separação e purificação; um dos processos usados para separação do Ga a partir do licor do processo Bayer é a carbonatação, na qual é formado um precipitado contendo entre 0,4 e 0,5% de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (MAGALHÃES e TUBINO, 1991). A cementação, a extração por solventes, o uso de resinas de troca iônica ou a eletrólise também são processos utilizados para purificação desse metal (ZHAO *et al.*, 2012). Na cementação, o licor do processo Bayer é colocado em contato com uma mistura de Ga e Al que, em condições ótimas de temperatura, concentração inicial da solução e agitação, permite a recuperação de 99,0% de Ga em 40 minutos (DEGREZ, 2012). De acordo com a revisão dos processos de obtenção do Ga a partir do licor Bayer, elaborada pelos autores Zhao *et al.* (2012), a extração por solvente via Kelex 100 é o processo que apresenta um dos melhores resultados para obtenção do Ga a partir de soluções básicas, entretanto é um processo lento. Ainda de acordo com os autores, o método de recuperação de Ga mais usado industrialmente é o da troca iônica, por apresentar seletividade e tempos de reações interessantes, usando-se as resinas Duolite ES-346 e DHG586.

Em função da ampliação do uso do Ga nas mais variadas aplicações tecnológicas, seu preço no mercado mundial vem crescendo nos últimos anos. É utilizado em vários equipamentos de aplicações estacionárias de energia, como sistemas de distribuição energética, sistemas elétricos, turbinas, sistemas industriais de controle, sistemas eletromecânicos computacionais, microprocessadores e sensores. Recentemente, também vem sendo usado em aplicações mais modernas, como torres eólicas, placas solares, motores elétricos e híbridos de veículos, além de semicondutores de energia que compõem importantes equipamentos na área de comunicação, como rádios, radares e satélites, devido a sua capacidade de trabalhar em frequências muito altas (SWAIN *et al.*, 2015b).

O consumo de Ga nos EUA em função da aplicação é apresentado na Figura 6, que indica que as 2 maiores aplicações do Ga em termos de volume é na fabricação de circuitos integrados e de diodos de LED (FOLEY *et al.*, 2017). Os compostos de Ga usados para fabricação de semicondutores são GaS, GaA, GaP, GaN e GaAs, sendo que os dois últimos representam 70,0% do Ga consumido nos EUA (UEBERSCHAAR, OTTO e ROTTER, 2017 *apud* ROSKILL, 2012; U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2018).

Figura 6: Principais aplicações do gálio nos EUA em porcentagem, ano 2012.



Fonte: FOLEY *et al.*, 2017.

Existem relatos de adversidades causadas pelo Ga e seus compostos, por exemplo, gosto metálico na boca, decaimento da produção celular, erupções cutâneas, disfunção da medula óssea e, em grandes doses, podem causar nefrite hemorrágica, dentre outros. Em relação ao In, elemento que também pode estar presente nas lâmpadas de LED, ele pode causar dores nas articulações, desordens nervosas e gastrointestinais, danos no fígado e nos rins, dentre outros (DEHNAVI, 2013; SWAIN *et al.*, 2016).

Estudos realizados pela Comissão Europeia, mais recentemente alinhada com a política industrial europeia e envolvida com os EUA e o Japão, indicam que a sociedade irá enfrentar a carência de matérias-primas consideradas “críticas”, dentre elas o Ga, sendo todas fundamentais para a fabricação de produtos com alta complexidade tecnológica e inovações emergentes. A primeira lista foi publicada em 2011, identificando 14 matérias-primas críticas, e a segunda lista, de 2014, elencou 20 elementos. A terceira lista criada pela Comissão, em 2017, indicou 27 elementos que são insubstituíveis na construção de painéis solares, de turbinas eólicas, de veículos elétricos e de iluminação eficiente (COMISSÃO EUROPEIA, 2017).

Sob o ponto de vista ambiental, a reciclagem é uma alternativa plausível, considerando a improbabilidade de se extrair mais bauxita para produzir mais Ga (DEGREZ, 2012). Fontes secundárias desse elemento vêm sendo buscadas em resíduos, inclusive resíduos dos próprios

processos de onde se obtém o Ga; alguns desses estudos serão discutidos posteriormente no tópico 3.7.

### **3.4. Ouro**

O Au tem importante papel na economia mundial como ativo financeiro, sendo o segundo metal precioso mais consumido no mundo, mais de 250 t por ano (BARBIERI *et al.*, 2009). Em função de suas propriedades específicas, como potencial eletroquímico, estabilidade química, elevada condutividade térmica e baixa resistividade elétrica, esse metal tem inúmeras aplicações em vários setores, como na indústria da joalheria, em tecnologias da saúde, nas ligas metálicas e nos sistemas de conexões elétricas, dentre outras aplicações tecnológicas, como a fabricação de lâmpadas LED. A demanda de Au deverá crescer mais nas áreas de controle de emissões atmosféricas, processos químicos diversos e aplicações de células de combustíveis (MURAKAMI, NISHIHAMA e YOSHIZUKA, 2015).

Principalmente em função de sua forte ligação intermetálica e das altas energias e ionização, sua resistência à oxidação é elevada, sendo ele inerte à maioria dos solventes. Quando em contato com vários metais condutores, durante o processo de lixiviação, sofre passivação em função da magnitude da corrente catódica. Dessa forma, como resultado da formação da película passivante, a dissolução desse metal é reduzida (LORENZEN e DEVENTER, 1992). O teor de Au nas minas varia muito, mas de forma geral é encontrado na natureza em baixas concentrações, comumente entre 0,5 e 15 ppm nos minerais (BARBIERI *et al.*, 2009). No processamento a partir dessas fontes primárias, é separado e concentrado geralmente por etapas de britagem, moagem, gravimetria, flotação e sequencialmente pela lixiviação com cianeto, precipitação com Zn ou sorção em carvão ativado. A cianetação pode ser realizada em pilhas de rejeitos (*dump leaching*) ou pilhas de minérios ("*heap leaching*") ou ainda em tanques que promovem agitação. Após a etapa de lixiviação, é realizada adsorção do Au em carvão ativado, seguida por etapa de dessorção com cianeto de sódio ou cementação com Zn, processo conhecido como Merrill-Crowe. A solução obtida na etapa de dessorção passa ainda por etapa de eletrorrecuperação e posterior refino por meio de fusão em fornos de indução (PEREIRA, 2014).

O processo de cianetação é o mais usado no processamento do Au primário, o que gera preocupações em função de sua toxicidade e impactos ao meio ambiente. A exposição do homem ao cianeto, muito usado no processamento aquoso para separação e concentração do Au, pode afetar o cérebro e o coração, levando à morte, e a exposição a baixas concentrações

pode resultar em problemas respiratórios, dores no coração, náuseas, dores de cabeça e aumento da tireoide (ASIF e CHEN, 2016 apud EISLER, 2000). Os riscos ao meio ambiente e aos trabalhadores inerentes à cianetação do Au são inúmeros, e a busca por outros agentes lixiviantes que possam ser utilizados alternativamente com a mesma eficiência de recuperação continua. Por exemplo, tioureia e tiosulfato vêm sendo avaliados como substitutos ao cianeto na lixiviação para recuperação do Au (ZHANG e ZHENMING, 2016), uma vez que são agentes lixiviantes menos agressivos do que o cianeto.

O Au também pode ser obtido a partir de fontes secundárias, sendo elas principalmente jóias e eletroeletrônicos (O'CONNOR *et al.*, 2015), e ainda como subproduto do refinamento de Cu e Zn (HABASHI, 1993). Processos pirometalúrgicos, tais como o método de cloração de Miller, a cupelação e a oxidação seletiva, processos eletrolíticos, tais como o método de Wolhwill e a célula de Fizzer e processos hidrometalúrgicos, tais como a extração por solventes, o método com água régia e quarteamento podem ser usados no refino do Au a partir de fontes secundárias (CORTI, 2002).

### **3.5. Índio**

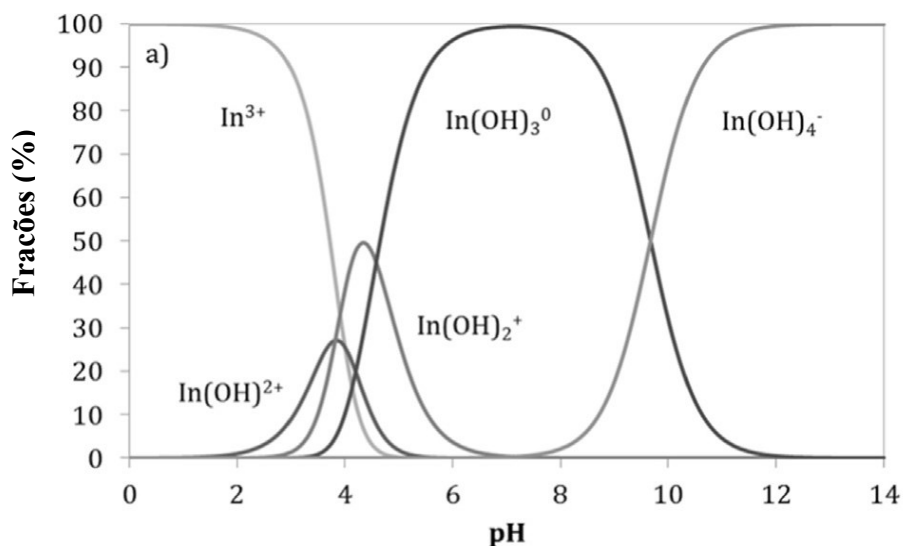
O maior consumo global de In é na produção de óxido de In e Sn, usado como revestimento em condutores elétricos em uma variedade de monitores de tela plana - mais comumente em monitores de cristal líquido (LCDs). Outros usos do In incluem ligas e soldas, componentes elétricos e semicondutores. A produção mundial em 2018 foi de 750 t, e o consumo interno nos EUA foi estimado em 170 t, partir de médias de importações recentes (USGS, 2019).

O In é encontrado em baixas concentrações em alguns minérios de sulfeto de Zn, Cu e Pb, dos quais é obtido como subproduto assim como o Ga, principalmente em refinarias de Zn e de Pb (LUPI e PILONE, 2014). O teor de In nos depósitos de Zn varia entre 1-100 ppm (USGS, 2019) e as técnicas usadas para o processamento a partir de minérios incluem etapas de lixiviação ácida, extração por solventes e eletrólise para produzir índio de alta pureza (ZHANG *et al.*, 2015). O In é também considerado um metal crítico de acordo com o acompanhamento realizado pela União Europeia, e estão sendo realizados esforços para recuperar o In a partir de fontes alternativas, tais como REE.

A solubilização de In em meio ácido a partir de REE e sua separação a partir de soluções metálicas são foco de estudo em trabalhos reportados na literatura. Fontana *et al.* (2015) identificaram o HCl como melhor ácido para a lixiviação do In, dentre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub>, a

partir de telas de LCD, corroborando Yang *et al.* (2016), que concluíram que o HCl foi melhor agente lixiviante para o In comparado ao HNO<sub>3</sub>. Em uma solução aquosa de HCl (0-12 M), o In (III) existe como complexos misturados octaédricos e, dependendo da concentração de HCl, os seguintes complexos de In são dominantes: [In(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (0-1 mol/L HCl), [In(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] (1-6 mol/L HCl), [In(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (6-10 mol/L HCl) e [In(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup> (10-12 mol/L HCl) (DEFERM *et al.*, 2017). A especiação do In em meio aquoso é apresentada na Figura 7.

Figura 7: Especiação em água do In, 1 mmol/L, 25°C e pressão ambiente.



Fonte: WERNER *et al.*, 2018.

### 3.6. Arsênio

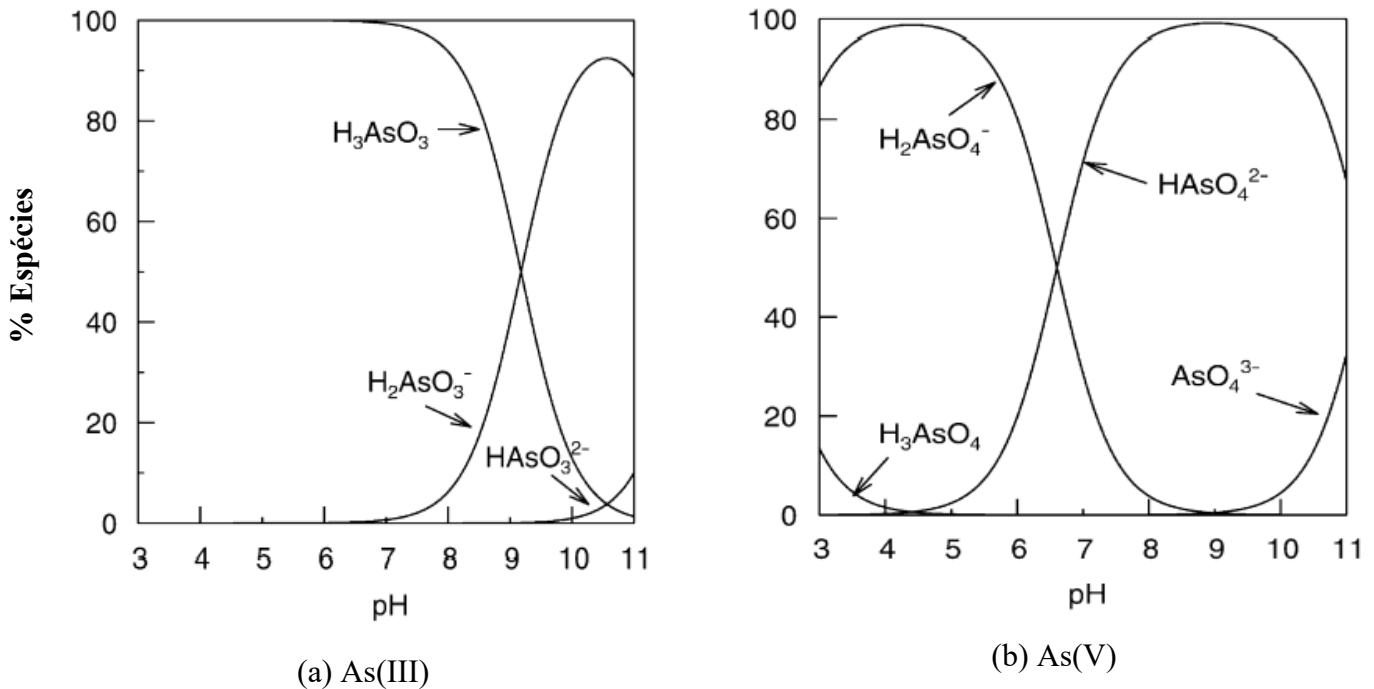
O As é conhecido por sua toxicidade e carcinogenicidade. O estado de oxidação do As influencia sua estabilidade e sua imobilização em processos de remediação, sendo o As(III) e o As(V) as espécies solúveis em água predominantes. O As(III) geralmente é mais preocupante por ser mais tóxico e também por sua maior mobilidade no solo (TEIXEIRA e CIMINELLI, 2005). As distribuições das espécies em função do pH são representadas na Figura 8. Sob condições oxidantes e ácidas, H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> será a espécie predominante, e H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> pode estar presente em condições de extrema acidez. Sob condições redutoras, H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> será a espécie predominante em meios ácidos (SMEDLEY e KINNIBURGH, 2002).

A evidenciação do As no meio acontece principalmente em processos de extração e separação de metais de interesse, tais como Cu, Sn, Pb, Zn, Ni e outros, a partir de minerais ou de resíduos que contêm o As. As emissões antropogênicas de As ocorrem na forma de sub-



produtos de processos, sendo eles sólidos, líquidos e gasosos, como escórias, poeiras, lamas, efluentes líquidos e gasosos (CAI *et al.*, 2019). É considerado um contaminante na mineração e na metalurgia extrativa, sendo sua estabilização para uma disposição final ambientalmente adequada uma questão crucial para indústrias minero-metalúrgicas (HOUNGALOUNE *et al.*, 2013).

Figura 8: Especificação do As(III) (a) e do As(V) (b) em água a 25°C em função do pH, 0,01 mol/L.



Fonte: SMEDLEY e KINNIBURGH, 2002.

Quando o As entra em contato com meios ácidos concentrados, existe uma preocupação ainda maior em função da possibilidade de formação de um gás altamente tóxico, a arsina,  $AsH_3$ . De acordo com os experimentos conduzidos por Scott, Carter e Fernando (2010), a  $AsH_3$  se forma quando GaAs entra em contato com HCl em concentrações acima de 9 mol/L. Os autores avaliaram a possibilidade de formação desse gás também na presença de outros ácidos, tais como  $HClO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $C_6H_8O_6$ ,  $C_6H_8O_7$  e  $CH_3COOH$  e não detectaram a formação do  $AsH_3$ . Esses autores também reportaram que, quando GaAs foi colocado em contato com uma solução de 11,6 mol/L HCl, na presença de outros elementos, a saber Cd, Sn, Cu, Al, Fe,  $Al^{+3}$ ,  $Sn^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Sn^{+4}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $H_2O_2$  e  $As_2O_3$ , a formação da  $AsH_3$  foi inibida. Apenas Zn e  $Zn^{+2}$  não evitaram a formação do gás em tais condições. Uma das possibilidades levantadas pelos autores seria a passivação do GaAs por esses elementos, prevenindo a formação desse gás.

Oxidação/redução, precipitação, troca iônica, coagulação, separação por membranas, osmose inversa (OI), eletrodialise, adsorção e biorremediação são processos utilizados como rotas de tratamento e de recuperação do As (LITTER *et al.*, 2019; SIDDIQUI, NAUSHAD e CHAUDHRY, 2019). De acordo com os autores Houngaloune *et al.* (2013), a solidificação é um dos processos mais efetivos para evitar a contaminação de solo por As. Já Litter *et al.* (2019) fizeram uma comparação entre as técnicas usadas com maior frequência, considerando suas vantagens e suas limitações e é possível concluir que cada caso deve ser avaliado para identificação de qual técnica melhor se aplica. Fatores como o estado de oxidação do As, demais elementos presentes, pH, volume de efluente a ser tratado, custo de investimento e de manutenção, dentre outros, são fatores importantes nessa decisão.

### **3.7. Lixiviação**

A recuperação de metais de interesse a partir de REEs é possível, e existem estudos reportados visando à recuperação de elementos químicos, principalmente metais, a partir desses tipos de resíduos, tais como, Luyima, Shi e Zhang (2011), Zhan *et al.* (2015), Dutta *et al.* (2018), Moreira *et al.* (2019), Silva *et al.* (2019) e outros. Os principais métodos utilizados e pesquisados são processos pirometalúrgicos ou hidrometalúrgicos, sendo esse último bastante empregado por possibilitar a recuperação de metais a partir de sólidos que contêm baixas concentrações do metal de interesse.

A lixiviação é uma etapa de operação crítica e muito importante em rotas de recuperação de metais. Essa técnica possibilita que constituintes presentes em fase sólida, quando em contato com uma solução apropriada, sejam solubilizados na fase aquosa. A solubilização dos metais depende de vários fatores, tais como o agente lixiviante e sua concentração, a razão sólido:líquido, a área de contato e a temperatura (HABASHI, 1993). As etapas de lixiviação são geralmente as primeiras em rotas hidrometalúrgicas para recuperação de metais, tanto a partir de fontes primárias como de fontes secundárias, conforme vários estudos apresentados na presente tese. A solução rica em metais de interesse, o lixiviado, deve passar por outras etapas de separação e purificação por meio de processos mais seletivos. As etapas posteriores à lixiviação geralmente são mais complexas, pois quanto mais espécies metálicas estiverem presentes na matriz, mais desafiador é o processo de separação desses metais.

#### **3.7.1. Recuperação do ouro a partir de fontes secundárias**

Alguns trabalhos reportados na literatura utilizaram etapas de lixiviação para a recuperação de Au, e os processos mais tradicionais para a recuperação desse metal são os de solubilização.

Luyima, Shi e Zhang (2011) recuperaram 85,0% do Au a partir de resíduo de PCI (computadores) em solução de água régia (20% do volume), lixiviando por 60 minutos a 80°C, sem agitação. Park e Fray (2009), lixiviando também resíduo de PCI porém em água régia concentrada, por 180 minutos, a 20°C, sem agitação, recuperaram 97,0% do Au presente no resíduo. As eficiências de lixiviação foram elevadas, entretanto as condições usadas por esses autores são condições de lixiviação agressivas em concentração e / ou em temperatura.

Annoni *et al.* (2020) recuperaram 14,4% do Au presente em diodos de lâmpadas de LED de cor vermelha após 2 etapas de lixiviação, sendo a primeira em meio nítrico, 1,5 mol/L, 90 minutos, 40 °C, 200 rpm, e a segunda em solução de água régia 1,5 mol/L, 360 minutos, 40 °C, 200 rpm, razão S:L 1:46. A baixa recuperação evidencia a dificuldade de lixiviação do Au em condições mais amenas. É sabido que a lixiviação do Au é complexa, condições de processo agressivas são necessárias para obtenção de boas eficiências de lixiviação, e algumas rotas propostas exploram técnicas que possibilitam a manutenção do Au em fase sólida, removendo os demais metais presentes. Por exemplo, Alzate, López e Serna (2016) recuperaram 99,4% do Au presente em PCIs de computadores mantendo-o em fase sólida e lixiviando os demais metais presentes em solução de persulfato de amônia ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). Barbieri *et al.* (2009) também recuperaram Au em fase sólida e lixivaram os demais componentes em meio CuCl<sub>2</sub>/HCl ou FeCl<sub>3</sub>/HCl a partir de REEs.

### 3.7.2. Recuperação de gálio a partir de fontes secundárias

Ao longo dos últimos anos, a reciclagem de REEs é uma prática que vem ocupando espaço cada vez maior à medida que a tecnologia vem sendo aprimorada. A recuperação de Ga, de Au, de In e de outros metais a partir de resíduos sólidos, tais como REEs, e/ou a partir de subprodutos de processos, é foco de diversos estudos reportados na literatura.

A lama vermelha, que é um resíduo alcalino do processo Bayer, contém Ga em concentrações entre 0,002 e 0,008% m/m e, mais recentemente, vem despertando interesse como fonte desse metal (LU *et al.*, 2018; FUPENG *et al.* 2017, GLADYSHEV *et al.*, 2015; ABDULVALIYEV *et al.*, 2015). Associando técnicas de lixiviação em meio clorídrico, recirculação e troca iônica, os autores Lu *et al.* (2018) recuperaram Ga a partir desse resíduo, chegando a uma solução com concentração de 97,54 mg/L nas melhores condições testadas. Na avaliação do melhor ácido para lixiviação do Ga, os autores reportaram que o HCl apresentou melhores eficiências de lixiviação se comparados ao HNO<sub>3</sub> e ao H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A recuperação de Ga a partir do resíduo de refinaria de Zn, que contém inicialmente 0,4 - 0,5% m/m desse metal, desperta

interesse também em vários autores (NISHIHAMA, HIRAI e KOMASAWA, 1999; LIU *et al.*, 2016; NUSEN *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2017a ; LIU *et al.*, 2017b; LU *et al.*, 2018; RAO *et al.*, 2019).

Degrez (2012), em seu trabalho de revisão de métodos de obtenção de Ga a partir de subprodutos de processos de fabricação ou de produtos ao final de sua vida útil, reporta a possibilidade de obtenção de Ga a partir de soluções ácidas, por meio de extração por solvente e precipitação seletiva. Qin *et al.* (2015) também reportaram a recuperação de Ga a partir da lixiviação ácida seguida por precipitação a partir de pó de carvão mineral. Swain *et al.* (2015b) exploraram a lixiviação ácida do resíduo gerado no processo de fabricação dos *chips* de LED durante o processo de deposição química na fase vapor, buscando a recuperação de Ga e In. Os resultados obtidos por esses autores, nesse processo inovador na literatura, de tentativa de recuperação do Ga a partir de pó de deposição química, indicaram possibilidades de recuperação desse metal por rotas hidrometalúrgicas. Foram testados os efeitos dos ácidos clorídrico, nítrico e sulfúrico, a concentração desses ácidos, razão sólido-líquido e temperatura, atingindo uma recuperação de 64,6% de Ga e 99,9% de In, operando a 100°C. Esses autores avaliaram, ainda, qual o melhor ácido para a lixiviação de Ga e In e concluíram que o ácido clorídrico é melhor que os ácidos nítrico e sulfúrico em termos de eficiência de recuperação. Em um outro trabalho desse mesmo grupo de autores, Swain *et al.* (2015a), melhores recuperações de metais foram atingidas quando o mesmo resíduo foi submetido a tratamento mecanoquímico seguido por tratamento térmico em que 73,7% do Ga foi lixiviado.

Hu *et al.* (2015) estudaram a recuperação de Ga e de As por meio de lixiviação em HNO<sub>3</sub>, HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e precipitação, a partir de um resíduo de uma fábrica de produção de lâmpadas LED, resíduos de GaAs. Alguns parâmetros foram investigados pelos autores para a identificação das melhores condições operacionais para recuperar os metais, entre eles temperatura, tempo, concentração e agitação. A maior recuperação reportada por esses autores foi obtida a 200 rpm, ácido nítrico com concentração de 1,5 mol/L, uma hora e meia de reação e temperaturas maiores ou iguais a 40°C. Como resultado, soluções com pH 3 e 4 proporcionaram precipitações de 90,0 e 100,0% de Ga, respectivamente.

Chen, Hsu e Wang (2018), variando o agente lixiviante, a concentração, a pressão, a temperatura, a razão sólido:líquido e o tempo, buscaram as melhores condições para lixiviação do Ga a partir de resíduos da produção de GaN, avaliando o efeito da pressão (1 e 23 atm), da temperatura (25 e 90°C), do agente lixiviante (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HF e HCl), da

concentração (0,5 a 12 mol/L) e do tratamento térmico ( $\text{LiBO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{NaOH}$ ). Corroborando Swain *et al.* (2015a), o melhor ácido avaliado por eles para a lixiviação do Ga foi o HCl. Na lixiviação em pressão ambiente, sem tratamento térmico, a lixiviação de Ga observada por esses autores foi de 8,9%, a 90°C, 1:20, 4 horas. Na lixiviação envolvendo tratamento térmico por 10 horas a 1.000°C, na razão 1:10, e posterior lixiviação com HCl 10 mol/L, a 90°C, 1:20, 4 horas, a melhor eficiência de lixiviação obtida por eles foi de 52,9 % de Ga. Entretanto, na lixiviação sob pressão em meio clorídrico, sem tratamento térmico, as eficiências de recuperação de Ga se elevaram consideravelmente, e nas condições ótimas, 0,25 mol/L HCl, S:L 1:30, 200°C, pressão de 15 atm, 180 minutos, 98,5% do Ga foi lixiviado.

### **3.7.3. Recuperação de metais a partir de lâmpadas de LED**

A recuperação de elementos a partir de lâmpadas de LED é um assunto recente e ainda pouco explorado. Gupta, Mudhar e Singh (2007) e Gupta *et al.* (2007) avaliaram a extração e separação de Ga proveniente de resíduos de LED por lixiviação (HCl 2 mol/L, 24 horas, razão S:L 1:10, sem agitação, temperatura ambiente) seguida de extração por solventes. Com intuito de separar o Ga dos demais metais presentes nesse lixiviado, Gupta, Mudhar e Singh (2007), usando 0,5 mol/L Cyanex 272 como extratante dissolvido em tolueno, em faixa de pH entre 1 e 3, e recuperado posteriormente por etapas de remoção usando solução de HCl 0,1 mol/L, 91,0% do Ga com 99,0% de pureza foi obtido. Gupta *et al.* (2007), a partir desse mesmo licor, usando como extratante o Cyanex 923 com concentração de 0,5 mol/L e como diluente o tolueno, obtiveram extração de aproximadamente 90,0% do Ga presente em solução. Entretanto, em ambos os estudos os autores não especificaram o tipo de LED estudado e não apresentaram a composição inicial do resíduo usado no trabalho.

Os autores Murakami, Nishihama e Yoshizuka (2015) avaliaram a recuperação de Au a partir de lâmpadas de LED usando troca iônica com poliamina, lixiviação com água régia a 80°C, por 24 horas, seguida de precipitação com boroidreto de sódio. Esses autores trabalharam com condições agressivas, tais como temperatura de lixiviação e água régia concentrada, 12 mol/L. A pureza do Au obtida, conforme apresentado pelos autores, foi de 100,0%, mas eles não indicam a porcentagem de recuperação do Au. Os autores Zhan *et al.* (2015) realizaram um estudo investigativo preliminar buscando a recuperação de Ga e In a partir de lâmpadas de LED, por meio de pirólise, seguida por desagregação física e separação metalúrgica a vácuo. De acordo com os dados reportados, os autores recuperaram Ga e In nas proporções de 93,5% e 95,7%, respectivamente, sob as condições de aquecimento até 1.100 °C, separação a vácuo

com pressão de 0,01-0,1 Pa, por 60 minutos. Entretanto, essa rota envolve etapa de tratamento térmico, o que dificulta sua aplicabilidade.

Um estudo realizado por Nagy *et al.* (2017) avaliou a possibilidade de recuperação de Ga a partir de LEDs provenientes de uma televisão LCD (*liquid crystal display*). Entre as etapas propostas por esses autores estão contempladas a cominuição, separação eletrostática, tratamento mecanoquímico com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , secagem a  $60^\circ\text{C}$ , tratamento térmico a  $1.200^\circ\text{C}$  e lixiviação com  $\text{HCl}$  4 mol/L,  $80^\circ\text{C}$ , razão S:L 1:50. A concentração de Ga na solução final foi de 6,75 mg/L, e a recuperação do Ga foi de 99,5%, entretanto é uma rota que utiliza processos com temperaturas elevadas. Para que seja viável a reciclagem de resíduos como os LEDs, processos mais simples e com menor gasto energético precisam ser desenvolvidos, de forma a incentivar seu processamento sob o ponto de vista econômico e prático, principalmente porque as concentrações de metais de maior valor econômico são baixas.

Pourhossein e Mousavi (2019) avaliaram a biolixiviação de Ga, Cu e Ni, a partir de resíduos de lâmpadas de LED do tipo pino, em meio de *Acidithiobacillus ferrooxidans*, recuperando 84,0%, 83,0% e 97,0% de Ga, Cu e Ni respectivamente, em razão S:L 1:20, granulometria  $<70\ \mu\text{m}$ , temperatura de  $29^\circ\text{C}$ , após 15 dias de processamento. Os autores obtiveram os melhores resultados comparando métodos de contato direto e indireto com as bactérias e pelo método indireto foi possível reduzir o tempo de processo de 30 para 15 dias. Ainda assim, é um processo que demanda um tempo consideravelmente superior ao da lixiviação convencional e também em relação às técnicas pirometalúrgicas, além de ser um sistema mais sensível, o que demanda maior conhecimento e controle sobre os parâmetros operacionais.

Zhou *et al.* (2019) investigaram a aplicação da pirólise seguida por lixiviação ácida na recuperação de Ga a partir de resíduos de LED do tipo SMD. A etapa de pirólise teve o objetivo de reduzir componentes orgânicos e concentrar os metais, em que os resíduos foram aquecidos em forno na ausência de oxigênio por 60 minutos na temperatura de  $460^\circ\text{C}$ . Os autores obtiveram os melhores resultados com o ácido oxálico quando comparados aos resultados obtidos para os ácidos clorídrico, cítrico e málico. Após a pirólise e a lixiviação a  $90^\circ\text{C}$ , por 60 minutos, razão S:L 1:100, solução ácido oxálico 0,7 mol/L, granulometria do sólido 48-75  $\mu\text{m}$ , 90,4% do Ga foi recuperado.

Maarefvand, Sheibani e Rashchi (2020) propuseram a recuperação de metais a partir de LEDs de lâmpadas não especificadas avaliando etapa inicial de incineração, com objetivo de

remover os polímeros presentes, separação dos *chips* de LEDs com acetona, seguidas por tratamento térmico com duração de 150 minutos, variando a temperatura (1.000-1.200°C) e ainda por uma última etapa de lixiviação ácida. De acordo com os autores, a etapa de tratamento térmico teve o intuito de transformar o GaN em Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que é mais solúvel e facilitaria a etapa posterior de lixiviação. Nas melhores condições avaliadas por eles, a etapa de oxidação foi realizada a 1.100°C e a lixiviação em solução de HCl 4 mol/L, a 93°C, por 2 horas, 3:1, 700 rpm, em que 91,4% do Ga foi lixiviado.

Zhan *et al.* (2020) usaram método solvotérmico e fluido sub-supercrítico para remover o encapsulamento superficial de LEDs do tipo SMD. Os autores encontraram bons resultados usando etanol anidro a 250°C como solvente na remoção do encapsulamento e da superfície-suporte, usando uma pressão de 7,5 MPa, com duração de 90 minutos. A segunda etapa proposta por eles é a degradação da resina por meio da mistura de água subcrítica e etanol a 300°C, 240 minutos, chegando à recuperação de 93,1% Ga, 85,7% de In, 93,8% As e 100,0% de Ag.

Annoni *et al.* (2020) avaliaram PSMs aplicados à concentração de Ga a partir de lâmpadas de LED vermelhas do tipo SMD, por meio de lixiviação em HNO<sub>3</sub> e água régia, 40°C, em que as eficiências de recuperação foram de 99,8% para Ga, 74,6% para As, 15,7% para Au e 98,9% para Cu. O estudo também testou a possibilidade de separação do Ga e Au por membranas de ultrafiltração (UF) e de nanofiltração (NF) a partir de soluções sintéticas e do lixiviado obtido. Os autores obtiveram recuperações de 85,0% para Ga, 52,7% para As e 74,1% para Cu via NF a temperatura ambiente, partindo do lixiviado real. Foi um estudo pioneiro e exploratório, que indica o potencial desses processos, que devem ser mais profundamente investigados e otimizados, tais como o desempenho da membrana, a influência do pH e da pressão e a seletividade. Esse é o único trabalho reportado na literatura até o momento onde PSMs são usados para concentração de metais a partir de resíduos de LEDs.

Os trabalhos citados incluem uma ou mais etapas de aquecimento, seja na etapa de lixiviação, seja na etapa de pré-tratamento, acarretando em maior gasto energético. São estudos recentes no tema, que podem ser otimizados em termos de consumos de reagentes e temperaturas de processo de forma a simplificar o processamento e a incentivar a reciclagem desse tipo de resíduo.

#### **3.7.4. Discussão e síntese dos processos**

Os processos de tratamento reportados na literatura para recuperação de Ga a partir de fontes secundárias diversas são, em sua maioria, baseados em processos hidrometalúrgicos, e quase todos ainda associados a processos térmicos. De acordo com os resultados encontrados, a lixiviação ácida é a mais utilizada para recuperação de metais a partir de REEs e é geralmente a primeira etapa das rotas de recuperação. A Tabela 3 resume resultados e condições de operação apresentados na literatura para lixiviação ácida de Ga a partir de lâmpadas de LED ou outros resíduos, contendo alguns estudos que foram citados nos tópicos 3.7.2 e 3.7.3 e outros que foram acrescentados para efeito de comparação.



Tabela 3: Recuperação de gálio a partir de lixiviação, principais condições operacionais e eficiência da lixiviação.

Fonte	Eficiência de Lixiviação do Ga (%)	Condições Operacionais	Referência
Lâmpadas de LED (Tipo SMD, cor vermelha)	99,75%	Moagem em moinho de peneiras e peneiramento, 1ª lixiviação HNO <sub>3</sub> 1,5 mol/L, 90 min., 40°C, 200 rpm, razão S:L 1:46, 2ª lixiviação água régia 1,5 mol/L, 360 min, 40 °C, 200 rpm	Annoni <i>et al.</i> (2020)
Resíduos de LED	91,40%	Incineração, britagem, banho de acetona, tratamento térmico, 150 minutos, 1.100°C, lixiviação HCl 4 mol/L, 93°C, 2 h, razão S:L 1:333, 700 rpm	Maarefvand, Sheibani e Rashchi (2020)
Resíduos de LED	90,36%	Pirólise, britagem e moagem em moinho de bolas, granulometria 48-75 µm, ácido oxálico 0,7 mol/L, 90°C, 60 min, razão S:L 1:100	Zhou <i>et al.</i> (2019)
Resíduo da produção de GaN	98,46%	Triturado em moinho de argamassa, moagem em moinho de bolas com isopropanol por 24h, secagem em 80°C por 4h, 0,25 mol/L HCl, razão S:L 1:50, 200°C, pressão de 15 atm, 180 min	Chen, Hsu e Wang (2018)
LED de TV LCD	99,52%	Moagem em moinho de facas, granulometria 0,106-1,00 mm separação eletrostática, tratamento Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , secagem por 2h, 60°C, tratamento térmico a 1.200°C por 4h, lixiviação com HCl 4 mol/L, 2h, 80°C, razão S:L 1:50	Nagy <i>et al.</i> (2017)
Resíduo da produção de Zn	98,00%	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,6 mol/L, 150°C, razão S:L 1:8, adição Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> na proporção de 20 g/L, pressão 0,40 MPa, 3h agitação	Liu <i>et al.</i> (2016)
Resíduo da produção de GaN e InGaN (pó)	64,62%	4 mol/L HCl > HNO <sub>3</sub> , 100°C, 60 min, razão S:L 50:1, 400 rpm	Swain <i>et al.</i> (2015b)
Resíduo de uma planta de produção de lâmpadas LED (GaAs)	96,70%	Moagem e peneiramento, granulometria <0,149 mm, HNO <sub>3</sub> , 200 rpm, 1,5 mol/L, 150 min, acima de 40°C, razão S:L 1:40, para precipitação do As adição Na <sub>2</sub> S 0,1-0,4 mol/L	Hu <i>et al.</i> (2015)
Resíduos de <i>Wafer</i> de Si	99,90%	Secagem 105°C por 48h, moagem, granulometria < 0841mm, HNO <sub>3</sub> 4 mol/L, razão S:L 1:33, temperatura ambiente, 60 min, com agitação constante, precipitação com NaOH e adição de Na <sub>2</sub> S ou FeO(OH) para coagulação de As	Chen <i>et al.</i> (2012)
Resíduo produção de GaAs	99,00%	2 mol/L HNO <sub>3</sub> , 60°C, 2 h, 1:40, 500 rpm, granulometria 0,149-0,074 mm	Lee e Nam (1998)

A partir dos resultados apresentados, é possível afirmar que a lixiviação ácida é bastante usada para a obtenção do Ga, e os ácidos clorídrico e nítrico foram os que apresentaram melhor *performance* na lixiviação do Ga, sendo os mais usados nos estudos citados independentemente do pré-tratamento aplicado. Importante lembrar que o melhor agente lixivante a ser usado depende muito da forma mineral em que se encontra o Ga, porém, em alguns trabalhos encontrados na literatura, não foi especificado o resíduo estudado. As temperaturas usadas nas etapas de lixiviação variaram entre 40°C e 200°C, e as eficiências variaram entre 64,6% e 99,9%. As diferentes formas em que o Ga pode estar presente nos resíduos influenciam a eficiência de lixiviação, além da granulometria, que também interfere nesse processo e que não é reportada pelos autores em alguns trabalhos.

O licor obtido após a lixiviação contém vários elementos em solução além dos metais de interesse, que precisam ser separados dos demais constituintes presentes na solução, sendo geralmente as concentrações baixas. Os maiores desafios nas rotas são de encontrar condições menos agressivas, nas etapas de lixiviação, mediante redução da quantidade consumida de reagentes e diminuição das temperaturas de processo, e principalmente aprimorar o conhecimento sobre possíveis etapas posteriores à lixiviação, que necessitam ser mais profundamente investigadas. As etapas posteriores à lixiviação devem promover a separação seletiva desses metais que se encontram em solução, assim gerando a menor quantidade de resíduos possível e com menor custo no que diz respeito ao gasto com reagentes e gasto energético, principalmente com processos conduzidos a altas temperaturas.

A Tabela 4 apresenta alguns estudos que visam à separação de Ga e Au a partir de soluções ricas em vários metais, envolvendo etapas de precipitação, troca iônica ou extração por solventes, que são processos usados para separação seletiva de metais. Conforme exemplificado na Tabela 4, na literatura são reportados trabalhos em que se aplica a extração por solventes como etapa posterior à lixiviação para separação e concentração. Entretanto, a busca por métodos menos agressivos ao meio ambiente em termos de toxicidade e com menor valor econômico, impulsiona a busca por novas técnicas. Foi encontrado somente um estudo pioneiro na literatura que utiliza processos de separação por membranas aplicado a lixiviados ácidos de *chips* de LED. O entendimento dos mecanismos de retenção nos PSMs a partir de matrizes aquosas em que vários metais estão presentes é mais complexo do que naquelas soluções que possuem somente um ou dois componentes, assim requerendo estudos direcionados para tal aplicação.

Tabela 4: Separação de gálio e de ouro a partir de extração por solvente, troca iônica ou precipitação, principais condições operacionais e eficiência de recuperação.

Fonte	Eficiência de Recuperação (%)		Condições Operacionais	Referência
	Ga	Au		
Cinzas e semicondutores	90,00 – 95,00	N.A.	Cyanex 272 a partir de soluções ácidas	Gupta, Mudhar e Singh (2007)
Cinzas de incinerador e resíduos de LED	91,00	N.A.	Cyanex 923 a partir de soluções ácidas (0,5 mol/L, tolueno, 0,1 mol/L HCl extrator)	Gupta <i>et al.</i> (2007)
Licor Bayer	98,00 96,00	N.A.	Kelex 100 (Ga a partir de soluções básicas) com adição de ácido neodecanoico Duolite ES-346 e DHG586	Zhao <i>et al.</i> (2012)
Solução sintética	98,00	N.A.	Precipitação em pH ácido com di(n-octil) fosfinato de sódio	Dumortier, Weber e Vera (2005)
Lâmpadas de LED	N.A.	N.A.	Lixiviação com água régia a 80 °C, troca iônica com poliamina por 24 h, seguida de precipitação de Au com boroidreto de sódio, concentração da solução 145 mg/L.	Murakami Nishihama e Yoshizuka (2015)
Lâmpadas de LED tipo SMD, cor vermelha	85,00	N.A.	Ultrafiltração e nanofiltração aplicados ao lixiviado, pressão 1.000 kPa, fluxo 2,4 L/min	Annoni <i>et al.</i> (2020)

### **3.8. Processos de separação por membranas (PSMs)**

Mais recentemente, os PSMs vêm sendo avaliados em rotas para recuperação de metais a partir de efluentes e soluções. É um grupo importante de técnicas de separação de espécies que podem ser definidas como aquelas que oferecem uma barreira seletiva que, sob a ação de uma força motriz, promovem a separação de determinados componentes de uma solução. Para que ocorra o transporte através da membrana, é necessária a existência dessa força motriz, sendo ela originada pelo gradiente de potencial químico ou elétrico através da membrana. Em geral, o gradiente de potencial químico pode ser expresso em termos de gradiente de pressão ou de concentração, uma vez que os processos são atérmicos (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

O transporte através da membrana pode ocorrer por difusão ou por convecção, e a morfologia da membrana define sua capacidade seletiva. Nos processos de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF), eletrodialise (ED) e diálise (D), o tamanho dos poros da membrana é um fator determinante para sua seletividade (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006). O efeito de carga também é um fator importante a ser considerado quando a solução a ser processada possui elevada concentração de íons, como é o caso de matrizes ácidas, em que a presença do  $H^+$  é elevada. Nos processos de NF as cargas na superfície da membrana são mais importantes que em outros processos de separação nos quais a pressão é a força motriz. Dessa forma, 2 membranas iguais em termos de tamanho de poro e permeabilidade podem apresentar retenções diferentes caso as cargas na superfície sejam diferentes (MANTTARI, PIHLAJAMAKI e NYSTROM, 2006).

Para processos que são impulsionados pelo gradiente de pressão, como é o caso da UF e da NF, a capacidade seletiva em relação a cada espécie é avaliada por meio do coeficiente de recuperação ou retenção (R), que é uma relação entre a concentração da espécie na solução de alimentação ( $C_0$ ) e a concentração no permeado ( $C_p$ ) (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006). Os parâmetros que afetam diretamente a recuperação de um soluto são massa molar, tamanho da molécula, constante de dissociação ácida (pKa), hidrofobicidade/hidrofilicidade e coeficiente de difusão (BELLONA *et al.*, 2004).

Os PSMs apresentam vantagens como economia de energia, seletividade, separação de compostos sensíveis a variações de temperatura, simplicidade de operação e escalonamento. Esses processos são utilizados em diversas áreas, como química, farmacêutica, alimentícia,

medicina, tratamento de água e tratamento de efluentes industriais (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

Os PSMs vêm sendo usados para separação de vários metais a partir de efluentes ácidos de diferentes processos industriais. Dependendo do tamanho da partícula que precisa ser retida, UF, NF ou OI podem ser usadas (GUNATILAKE, 2015). O processo de UF é geralmente usado na remoção de partículas de tamanho 10-100 nm. Como os poros da membrana são maiores que os raios de alguns íons, o aumento do pH leva à precipitação e formação de espécies de baixa solubilidade que podem ser retidas pela membrana (ANDRADE *et al.*, 2017). Além da precipitação, outras técnicas podem ser associadas para promover aumento do tamanho das moléculas, como a complexação. Alguns trabalhos que envolvem a UF e a NF para a concentração e a recuperação de metais serão comentados a seguir.

A UF suportada por polímeros solúveis em água é empregada para capturar as pequenas espécies de solutos em função das interações entre eles, e a retenção ou recuperação dos íons metálicos é afetada pela retenção dos polímeros solúveis em água pela UF. Aroua, Zuki e Sulaiman (2007), a partir de soluções aquosas contendo cromo, obtiveram 100,0% de retenção desse metal em pH acima de 7,0 usando UF suportada por polímeros. Bohdziewicz *et al.* (2000) avaliaram a recuperação de íons cromo de água subterrânea via processo de complexação/UF e concluíram que foi possível reter 98,0% do complexo de cromo. Molinari, Poerio e Argurio (2008) separaram seletivamente Cu e Ni via complexação/UF a partir de uma solução aquosa, a pressão de 2 bar, e obtiveram 100,0% e 94,0% de recuperação respectivamente.

Gao *et al.* (2019) avaliaram separação seletiva de Al, Fe, Li, Mn, Co, Ni e Cu a partir da lixiviação ácida da bateria  $\text{LiNi}_{0.46}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_2$ . Al e Fe foram inicialmente separados por precipitação, e os outros metais foram separados pela formação de complexos polímero-metálicos a partir da adição de poliacrilato de sódio e separação por UF usando membrana de disco rotativo (RDM). As taxas de separação de Li, Mn,-Co-Ni e Cu foram de 96,0%, 94,6% e 99,1% respectivamente.

A dissociação induzida por cisalhamento com ultrafiltração (SID-UF) foi a técnica usada por Tang e Qiu (2019) na separação de íons de metais pesados a partir de efluentes de galvanoplastia, na recuperação seletiva de Ni, Zn e Cu, usando agentes complexantes poliméricos. Foram avaliados os efeitos do pH, da razão polímero e íons metálicos e da

velocidade de rotação. Foi verificado que o efeito do pH influencia o processo de recuperação principalmente em função da formação dos complexos além da velocidade de rotação. As melhores condições reportadas pelos autores para recuperação de metais, pH 7,0 e as recuperações foram acima de 99,0% para os metais avaliados.

Andrade *et al.* (2017) aplicaram processos de UF e NF ao tratamento de efluente de mineração de pH ácido, caracterizado por elevadas concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$  (2.403 – 3.912 mg/L), de Ca (347 – 515 mg/L) e de As (0,7 – 507 mg/L). Foram avaliados o efeito do pH e da temperatura na remoção dos principais constituintes presentes, e as melhores condições encontradas foram membrana de NF, NF90 com pré-tratamento com UF, com ajuste do pH da alimentação para 5,0 e sob temperatura ambiente. O As foi o elemento que apresentou menor índice de retenção, chegando ao máximo de 55,0% no pH 2,2. Ricci *et al.* (2015) avaliaram a separação de Cu, Ni e Co associando processos de MF, NF e OI a partir de efluente proveniente da etapa de pré-oxidação do Au, que possui características de elevada acidez (pH 1,46). A MF foi conduzida com membrana de polímero à base de polieterimida, marca Pam. As recuperações obtidas na etapa de MF com pH original da amostra foram de 31,2%, 33,1% e 20,8% de Cu, Ni e Co respectivamente e, em etapa de NF subsequente, as recuperações foram de 63,8%, 64,7% e 76,0% para Cu, Ni e Co. A solução concentrada obtida representa um grande potencial de utilização em etapas posteriores de recuperação de metais.

Ortega *et al.* (2005) compararam a eficiência de quatro tipos de membrana de NF na remoção do cromo (III) de um efluente do processamento do couro e obtiveram diferentes resultados, dependendo da membrana utilizada, das concentrações usadas e das condições de operação. A membrana DS 5 apresentou os melhores resultados, com retenção de 99,0% do cromo (III) combinado com alta permeabilidade, para uma faixa de pH entre 2,8 e 3,5, indicando a aplicabilidade da NF para separação do metal cromo. Cséfalvay, Pauer e Mizsey (2009) estudaram a aplicação de NF e osmose inversa na separação do Cu a partir de soluções de  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  e típicas de uma planta industrial de recobrimento têxtil. Os experimentos de filtração em contracorrente conduzidos com membranas resistentes à acidez apresentaram recuperação superior a 95,0%, independentemente da pressão aplicada. O efluente gerado em processos de galvanização contém sais e metais que necessitam ser tratados, e os processos de separação de membranas são utilizados para tal fim, conforme reportado na literatura. Um outro exemplo de remoção de Ni é apresentado por Petrinic *et al.* (2015) que, combinando UF e OI, removeram completamente o Ni de um efluente rico em metais proveniente de uma indústria de recobrimentos metálicos.

Ricci *et al.* (2016) avaliaram o desempenho dos processos de NF e OI no tratamento do efluente proveniente da etapa de oxidação sob pressão do beneficiamento de Au, visando à recuperação de metais e de ácido sulfúrico. De acordo com os autores, foi possível recuperar o ácido e produzir uma corrente enriquecida em metais com estabilidade satisfatória da membrana em condições ácidas, em que aproximadamente 90,0% dos metais foram retidos pelo processo de NF e 88,0% do ácido foi recuperado. López *et al.* (2019) estudaram a NF aplicada a efluentes provenientes de mineração, que possuem características de elevada acidez, são ricos em Fe, Cu e Zn e contêm terras raras em baixas concentrações. As retenções de ácido sulfúrico e dos metais foram avaliadas em função da variação do pH (1,0 e 1,5) e em função da variação da concentração de Al (600 a 2200 mg/L). Na avaliação do efeito da concentração, foi observado pelos autores que a permeabilidade da membrana varia para o mesmo íon, o que evidencia a dependência da permeabilidade da membrana em função da concentração. Em relação à recuperação de ácido e de metais, a membrana Desal DL apresentou melhores resultados em termos de recuperação de ácido e de recuperação dos metais valiosos, acima de 95,0%. De acordo com os autores, a especiação química dos metais foi um parâmetro importante na seletividade do processo.

Lixiviados de resíduos sólidos contendo Zn foram tratados por NF com Nanomax-50, que é uma membrana muito usada em sistemas de tratamento de água. A recuperação do Zn foi avaliada em diferentes condições operacionais, e os resultados indicaram uma recuperação de 96,0% a 99,0% do Zn, dependendo das condições aplicadas. Para soluções de 75 ppm, a pressão na qual se obteve a melhor recuperação foi a de 5 bar (BELKHOUCHE, 2009). Pino *et al.* (2018) avaliaram dois tipos de membranas de NF na remoção de Al, Cu, Zn e sulfato, a partir de um lixiviado de drenagem ácida de uma mina de Cu ativa, e obtiveram elevadas recuperações desses metais. Werner *et al.* (2018) avaliaram a separação seletiva de In e de Ge em membranas poliméricas de NF a partir de uma solução de  $\text{SO}_4^{2-}$  sintética, simulando um lixiviado proveniente de um processo de biolixiviação. Variando o pH entre 2 e 12, a 25°C e 15 bar, os autores reportaram a separação desses dois metais, em função da interação eletrostática das espécies e a carga da membrana, de forma que um permeado rico em Ge foi obtido.

Membranas mais resistentes à operação em condições ácidas extremas, abaixo de pH 2, estão sendo desenvolvidas nos últimos anos e, conforme os estudos apresentados, identificou-se a possibilidade de aplicação de processos de separação de membranas a soluções ácidas que contêm metais. É possível dizer que a NF apresenta maior capacidade de retenção de metais,

apesar de tanto a NF como a UF serem usadas para tal finalidade (RICCI *et al.*, 2017). A NF trabalha em pressões mais altas do que a UF e considerando a minimização de custos, a UF é mais econômica. Os desafios em relação a UF dizem respeito ao uso de técnicas associadas que possibilitem a retenção dos metais, como por exemplo a precipitação, em que o conhecimento sobre a especiação dos metais envolvidos é um fator preponderante.

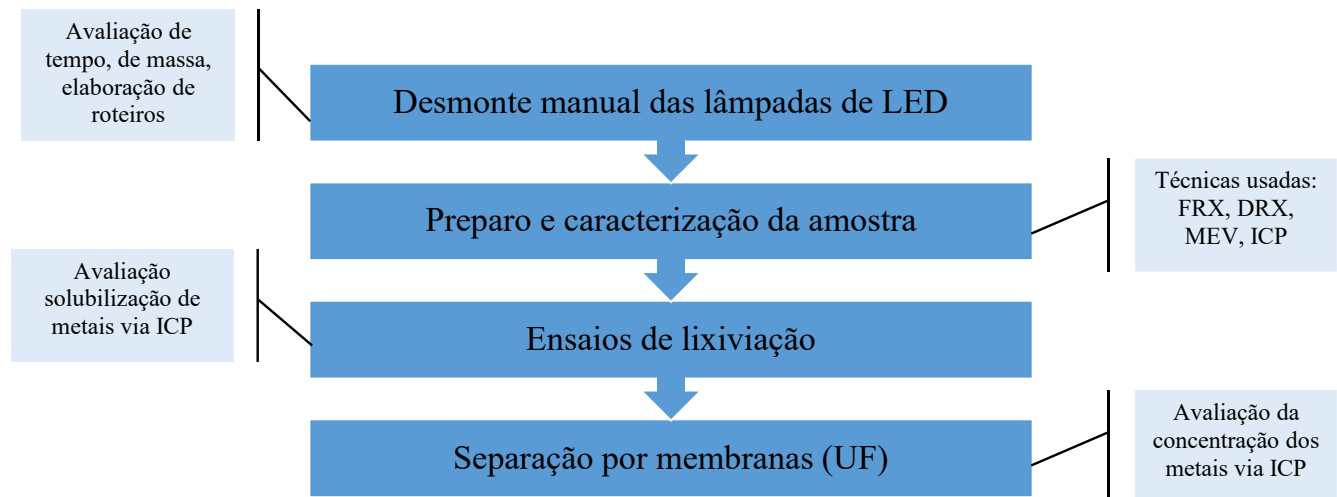
Diante do exposto, foram verificados alguns possíveis processos que podem ser aplicados à recuperação de metais, a partir de lâmpadas de LED. O presente trabalho teve como foco a investigação da aplicação de técnicas de lixiviação ácida seguidas por UF para recuperação de Ga, In e Au a partir de *chips* de LED provenientes de lâmpadas usadas de LED da cor branca. A avaliação do comportamento do As foi também contemplada em função dos possíveis danos que ele pode causar à saúde e ao meio ambiente. O Cu e o Al por estarem presentes em maior concentração no resíduo, foram aqui quantificados durante o trabalho de pesquisa, entretanto ocupando uma posição de menor relevância na presente tese.



## 4. MATERIAL E MÉTODOS

No presente estudo, a metodologia foi dividida em quatro etapas, descritas nos tópicos 4.1 até 4.4 e representadas na Figura 9.

Figura 9: Principais etapas experimentais com indicação dos métodos/técnicas de análise usados em cada etapa.



### 4.1. Desmonte manual das lâmpadas de LED utilizadas em iluminação

O desmonte das lâmpadas é uma etapa importante para empresas recicladoras e cooperativas de catadores de materiais recicláveis. O presente trabalho buscou avaliar a eficiência da desmontagem por meio de balanços de massa dos componentes e de análises de tempo de processamento.

Para o desenvolvimento deste estudo, foram utilizadas lâmpadas de LED de cor branca usadas para iluminação, ao final de sua vida útil, e/ou com defeitos, de marcas variadas e dos tipos tubular e de bulbo simples. Essas lâmpadas foram doadas pela Loja Elétrica LTDA, localizada em Belo Horizonte, MG, empresa que comercializa materiais elétricos e que recebe devoluções de lâmpadas com defeitos e que também recebeu, por um determinado período, os descartes de lâmpadas usadas de alguns clientes, funcionando como um ponto de recolhimento desses resíduos. As lâmpadas usadas para iluminação foram escolhidas por ser de uso comum, em função de sua aplicação, pois são utilizadas nos setores público e privado e também em residências.

As lâmpadas coletadas foram agrupadas de acordo com seu formato, tamanho e tipo de revestimento externo. Em um primeiro momento, foram escolhidos três modelos de lâmpadas tubulares e um modelo de lâmpada de bulbo, com especificações técnicas semelhantes e tipos de revestimento diferentes conforme apresentado na Tabela 5. As lâmpadas foram desmontadas manualmente seguindo as etapas apresentadas nos fluxogramas da Figura 10:, Figura 11 e

Figura 12. Os materiais utilizados para o desmonte foram luvas de couro ou de borracha e óculos de segurança para proteção individual, tesoura (utilizada para corte de fios no material, principalmente na etapa de remoção da placa de LED), chaves do tipo Philips e de fenda, martelo, cobertor grosso comum, estilete simples para remoção dos estilhaços de vidro que permaneciam grudados nas fitas suporte e alicate universal.

Tabela 5: Especificações dos modelos de lâmpadas A, B, C e D usados na avaliação do tempo de desmonte e avaliação das massas.

<b>Tipo lâmpada</b>	<b>Tubular A</b>	<b>Tubular B</b>	<b>Tubular C</b>	<b>Bulbo D</b>
<b>Comprimento</b>	1.200 mm	1.213 mm	2.400 mm	---
<b>Revestimento</b>	plástico	vidro	plástico + metal	plástico

A medição do tempo do desmonte foi feita em bateladas de três lâmpadas. Em seguida, foi feita a análise do tempo médio para desmontagem de uma unidade de lâmpada de cada modelo por pessoa e foi calculada uma previsão da capacidade produtiva de uma pessoa com jornada de trabalho de oito horas. Os tempos gastos no desmonte foram então comparados.

As massas iniciais das lâmpadas foram aferidas e em seguida foi realizada a caracterização física das lâmpadas por inspeção visual conforme prática usual para REE (KOHL & GOMES, 2018). Os componentes foram separados e agrupados de acordo com a sua funcionalidade, sendo eles: conectores, componentes eletrônicos, fitas ou placas-suporte contendo diodos de LED e revestimentos das lâmpadas. As peças foram pesadas individualmente (balança modelo Mark 1000, marca BEL, com capacidade de 10.000g e precisão de 1g), a massa média foi calculada para cada parte dos tipos de lâmpadas e foi realizada uma avaliação das massas obtidas.

Figura 10: Roteiro de desmonte de lâmpada tubular com envoltório de vidro.

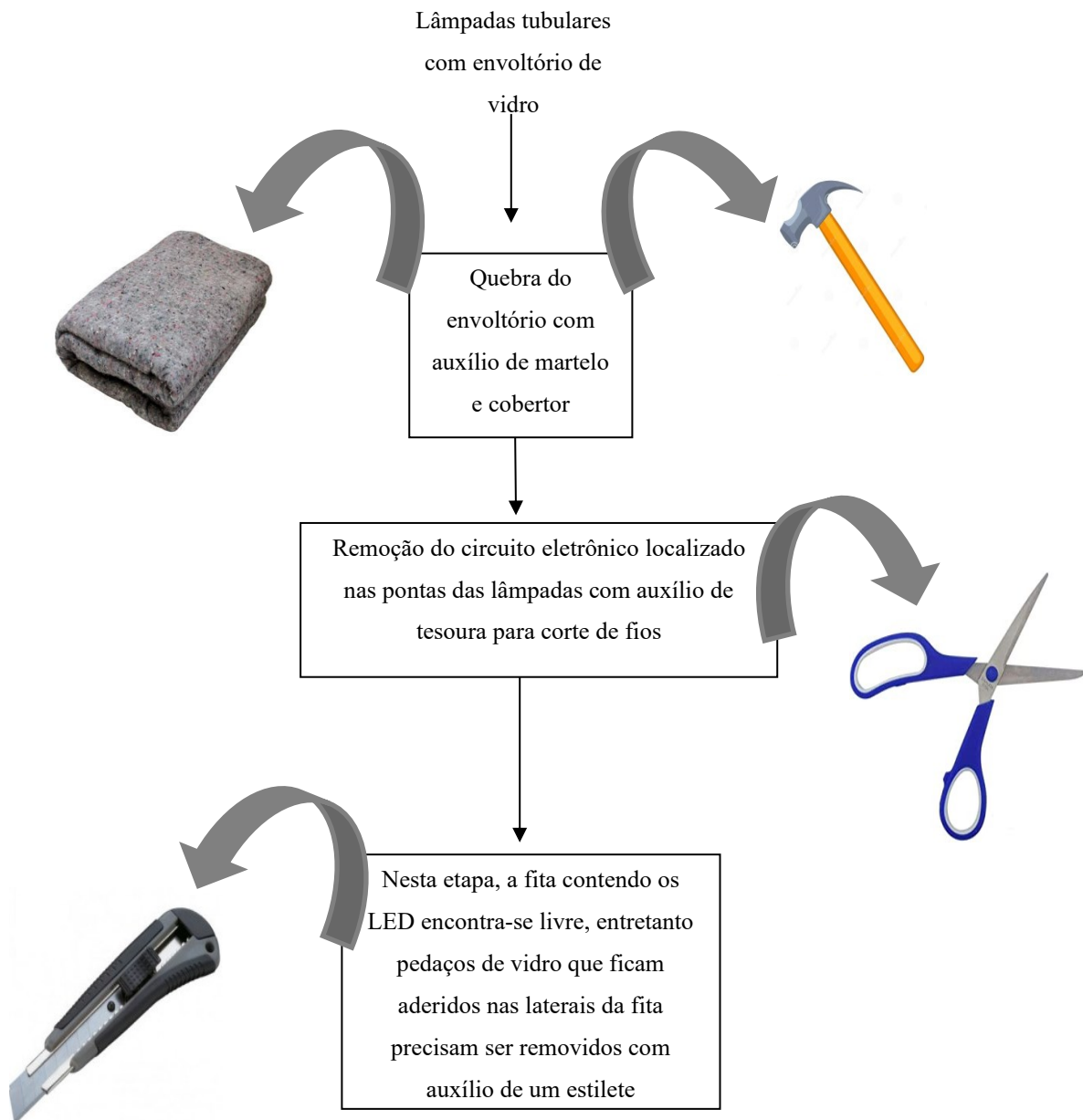


Figura 11: Roteiro de desmonte de lâmpada tubular com envoltório de plástico ou de plástico e metal conjugados.

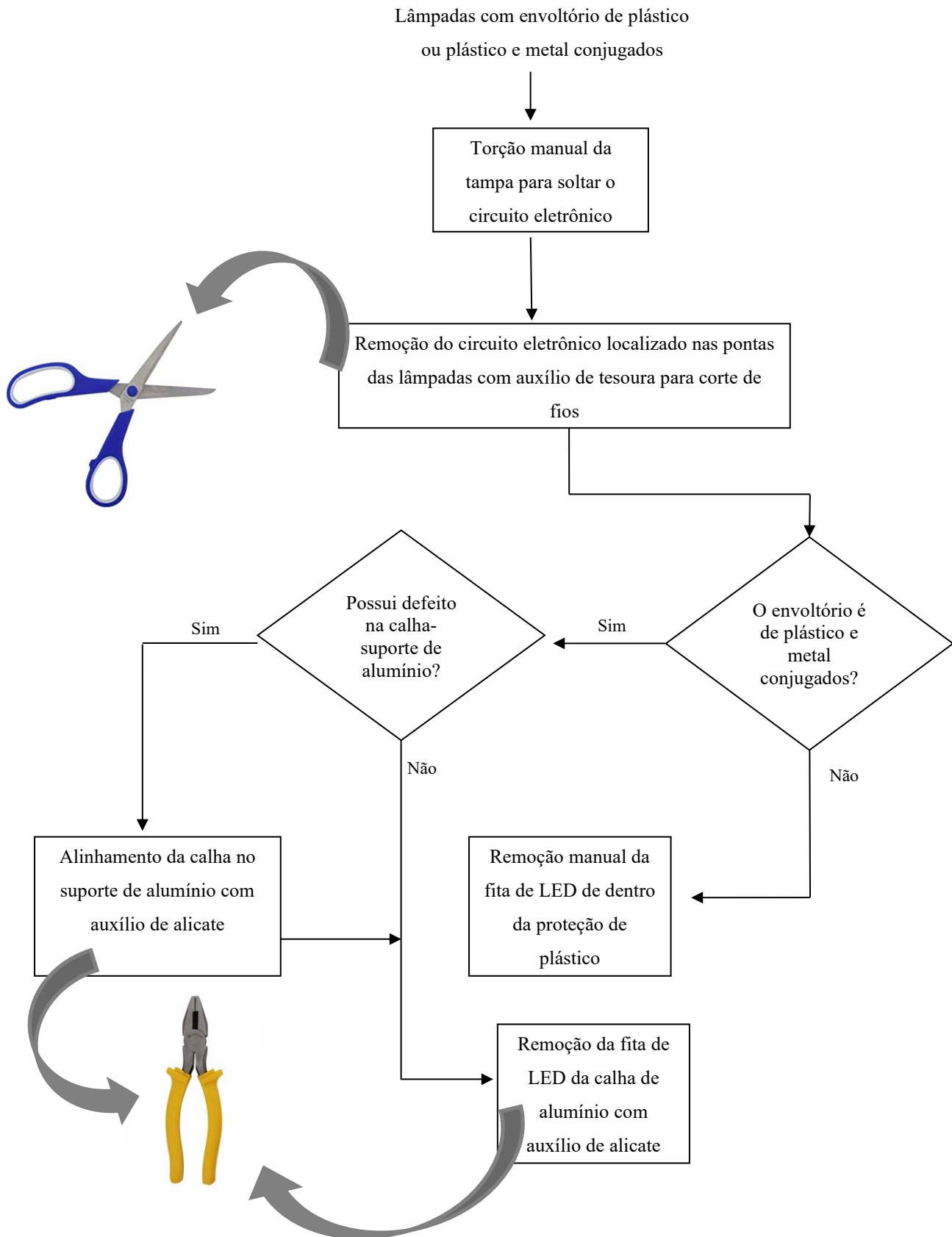
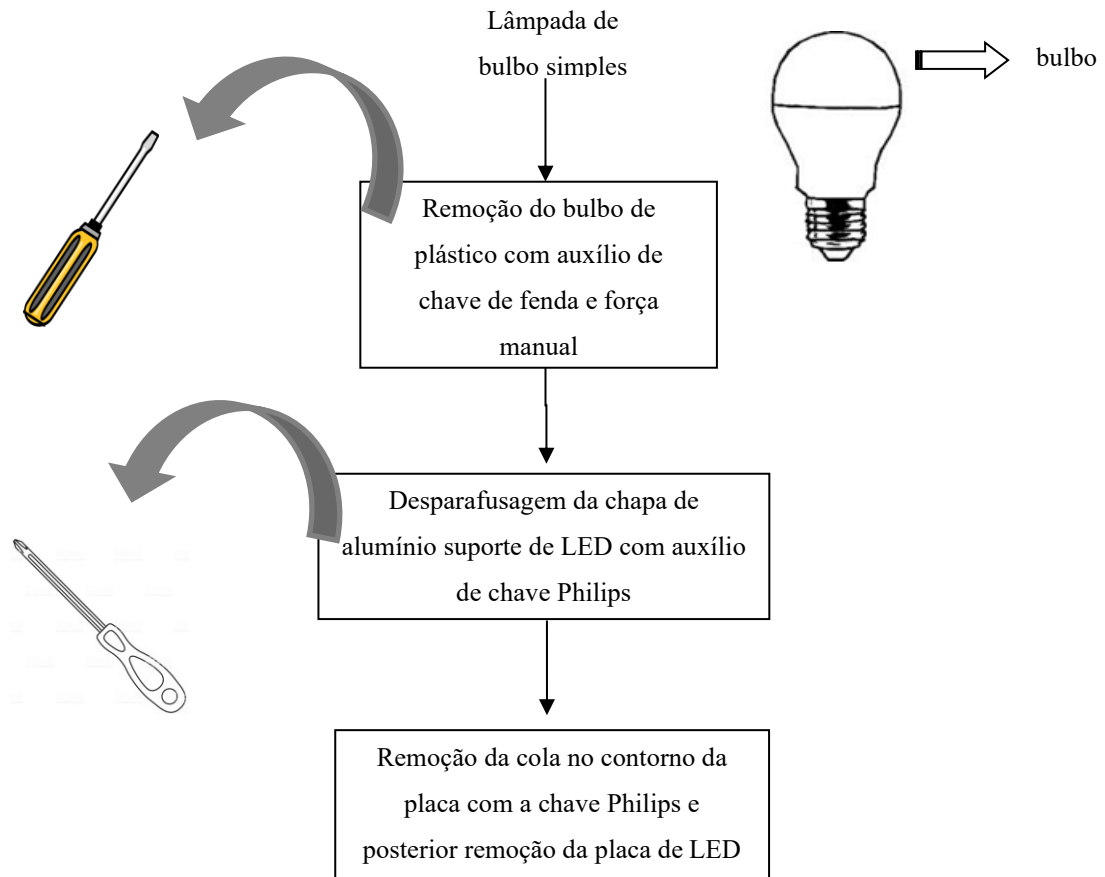


Figura 12: Roteiro de desmonte da lâmpada de bulbo simples.



#### 4.2. Processamento das fitas e das placas de LED

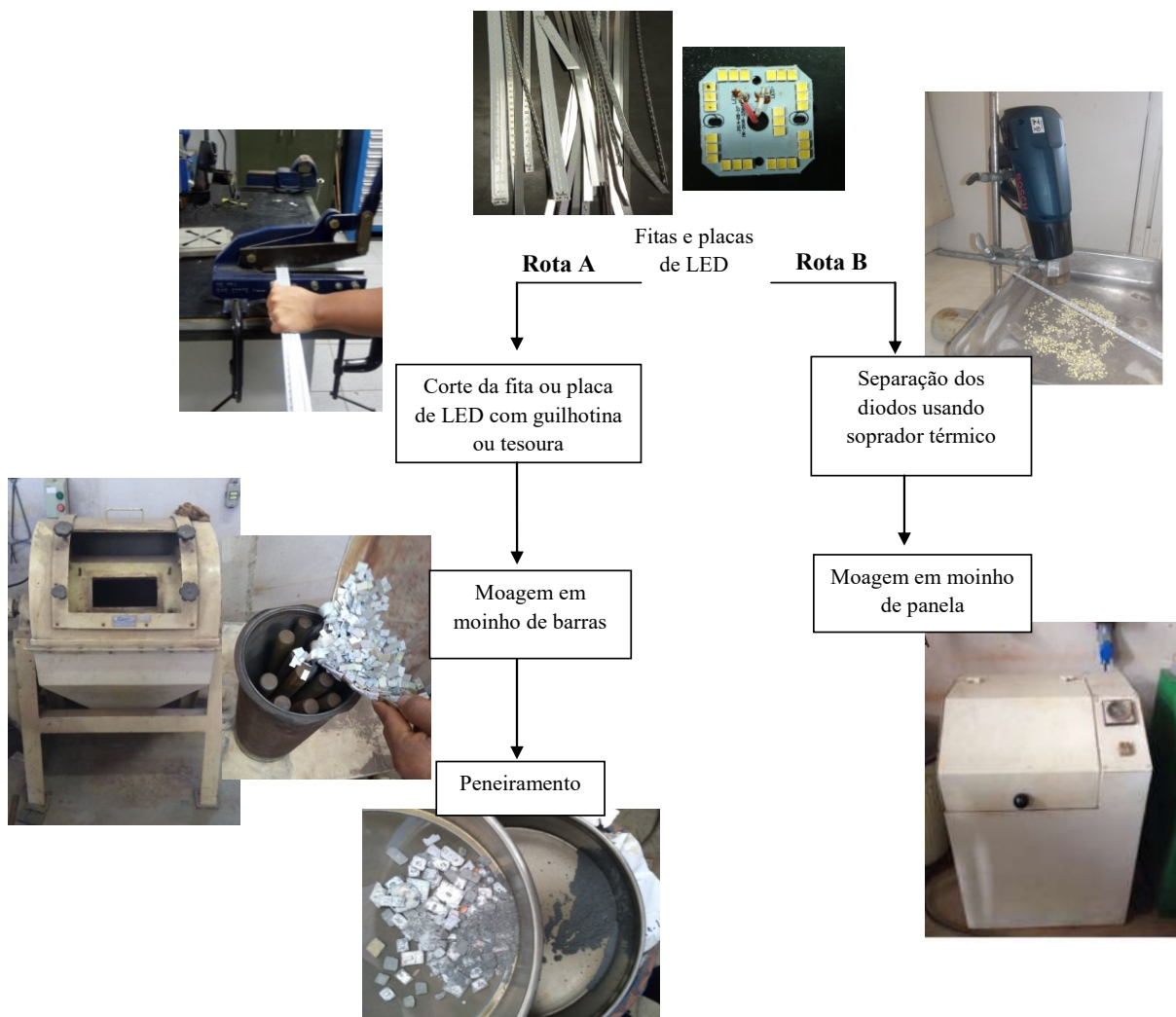
Após a etapa de desmonte, as placas e as fitas contendo os diodos de LED foram processadas por 2 rotas. Na Figura 13 são apresentadas as rotas de processamento avaliadas, rotas A e B. Na rota de processamento A, os diodos de LED permanecem acoplados à fita ou à placa-suporte, geralmente metálica, seguindo então para etapa de corte com guilhotina (Departamento de Engenharia Mecânica - DEMEC/UFMG), moagem em moinho de barras em bateladas de aproximadamente 4,0 kg cada, por 2 horas e peneiramento realizadas no (Departamento de Engenharia de Minas - DEMIN/UFMG). Ao final o material obtido é composto por um pó fino. As placas metálicas que não se quebraram no processo de moagem, retidas na peneira de 3,40 mm, são muito maiores do que o restante do material e foram separadas após o peneiramento.

No processamento B os diodos foram descolados da fita ou da placa-suporte em função do calor fornecido por um soprador térmico marca Bosch GHG 630 DCE (DEMET/UFMG),

com temperatura de 450°C e vazão de 300 L/min, por aproximadamente 3 minutos até a completa separação dos diodos. As fitas e placas-suporte foram descartadas, e os diodos foram então moídos em moinho de panela por 2 minutos (marca Renard, modelo BIR-200x800 - DEMIN/UFMG) e ao final foi obtido um pó metálico. As amostras foram então quarteadas em quarteador tipo rifles (DEMIN/UFMG) e posteriormente foram peneiradas em sistema de peneiras vibratórias para avaliação de sua distribuição granulométrica.

Para determinar as massas de diodos contidas em cada modelo de lâmpada, placas e fitas-suporte de lâmpadas do tipo B (10 unidades) e do tipo D (30 unidades) foram submetidas a tratamento térmico usando o soprador. As massas dos diodos “livres” foram aferidas e foi calculada a massa média de diodos por lâmpada.

Figura 13: Rotas A e B de processamento das fitas e das placas.



### **4.3. Caracterização das amostras**

As amostras foram coletadas em dois pontos na rota A, antes e após o peneiramento, e 1 amostra ao final da rota B. O peneiramento da rota A teve a função de separar as partes maiores, compostas principalmente por Al, provenientes da placa ou da fita-suporte que contém os diodos de LED. O passante da peneira foi avaliado e as partes de maior granulometria (acima de 3,40 mm) foram descartadas.

#### **4.3.1. Avaliação da composição química**

Os métodos utilizados para determinar a composição química das amostras de LED foram (1) espectrometria de fluorescência de raios X (FRX - espectrômetro de fluorescência de raios X marca Philips, modelo PW 2400); (2) Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado (ICP-AES - espectrômetro de emissão atômica por plasma acoplado, marca SPECTRO, modelo SPECTROFLAME série 2503/89) e por (3) Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS - espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado, PerkinElmer, modelo ELAN DRC-e). As análises de FRX foram realizadas no DEMIN/UFMG, enquanto que as de ICP-AES e de ICP-MS foram realizadas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN.

As análises obtidas pelo método FRX são qualitativas, ou semiquantitativas, e permitem identificar os elementos químicos presentes no material. Por essa técnica foram avaliadas três amostras obtidas pela rota A de processamento dos diodos de LED com preparo diferente para identificar quais elementos estão presentes em cada parte do resíduo, sendo elas: a) o material exatamente como foi obtido após a passagem por moinho de barras; b) o material de menor granulometria obtido após peneiramento (pó) e c) o material de maior granulometria após peneiramento (resíduos das placas metálicas).

As análises via ICP-AES e ICP-MS são quantitativas, permitem determinar o teor dos principais elementos metálicos identificados pelo método qualitativo e foram usadas neste trabalho como complementares em função do limite de detecção dos dois equipamentos utilizados. Por essas técnicas foram avaliadas três amostras, sendo 2 amostras da rota A, antes e depois do peneiramento e 1 amostra obtida pela rota B.

A realização de análises por ICP-AES e ICP-MS requer a dissolução do material por meio de digestão em água régia (HCl Química Moderna, 97,0% P.A.; HNO<sub>3</sub> NEON, 65,0% P.A.). O procedimento foi realizado em capela e a mistura da solução ácida e do sólido foi aquecida



por 2 horas em chapa elétrica de aquecimento, à temperatura de 80 a 100°C. Após esse período de aquecimento, a solução foi mantida em capela por mais 22 horas para resfriamento. O procedimento foi realizado em béquer coberto com vidro de relógio para minimizar perda de solução por evaporação. Ao final do tempo de ensaio, a solução foi filtrada em funil de vidro e papel de filtro quantitativo de filtração rápida. O sólido retido foi lavado com água ultrapura e posteriormente seco em mufla por 48 horas, temperatura entre 70 e 80°C. Após esse período, foi mantido em dessecador por 24 horas e posteriormente pesado em balança analítica. As digestões das amostras para posterior análise foram realizadas em triplicata. As concentrações obtidas foram expressas como percentagem massa por massa (% m/m).

#### 4.3.2. Ensaio de perda ao fogo

O sólido residual seco obtido após digestão das amostras foi submetido ao ensaio de perda ao fogo para determinação das frações polimérica e cerâmica. Os cadinhos cerâmicos contendo os papéis de filtro e os sólidos residuais secos (10 g), obtidos após a digestão, foram submetidos a tratamento térmico em mufla a 700°C por 1 hora. Após esse período o material foi retirado e colocado em dessecador até seu completo resfriamento por aproximadamente 3 horas, e o peso foi aferido em balança analítica (balança modelo Mark 1000, marca BEL, com capacidade de 10.000g e precisão de 1g). O balanço de massa foi calculado baseado nas equações 1, 2 e 3:

$$Me + C + P = 1 \quad \text{Equação 1}$$

$$P = (M_{sr} - M_{sf}) / M_{si} \quad \text{Equação 2}$$

$$Me = (M_{si} - M_{sr}) / M_{si} \quad \text{Equação 3}$$

Onde, Me: fração metálica; M<sub>si</sub>: massa inicial, amostra aferida antes da digestão; C: fração cerâmica; P: fração polimérica; M<sub>sr</sub>: massa do sólido retida no papel de filtro; M<sub>sf</sub>: massa do sólido após perda ao fogo.

#### 4.3.3. Avaliação da composição mineralógica e morfológica

A eficiência da etapa de lixiviação é influenciada pela composição mineralógica, pois a solubilidade das espécies minerais presentes no resíduo depende da forma com que ele se encontra na fase sólida. Nesta pesquisa, os métodos utilizados para determinar a composição

mineralógica e morfológica das amostras foram a (1) difração de raios X (DRX - difratômetro de raios X, Philips-PANalytical, PW1710) e (2) microscopia eletrônica de varredura equipada com espectrometria de dispersão de energia (MEV-EDS - microscópio eletrônico de varredura, equipado com espectrômetro de dispersão de energia, Quanta 200 FEI e EDS acoplado Pioneer Si (Li) com resolução de 134 eV e Jeol JSM- IT300).

Os ensaios de DRX foram realizados no DEMET/UFMG para amostras obtidas ao final das rotas A e B, não sendo necessária nenhuma preparação específica da amostra. Para as análises de MEV/EDS foram necessários preparos das amostras, realizados no Centro de Microscopia da UFMG e na Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais – PUC/MG. Os LEDs das lâmpadas de cor branca foram avaliados de duas formas: (1) amostra em pó processada via rota A após o peneiramento e posteriormente metalizado com C para garantir o contraste necessário no momento da análise, (2) os diodos, provenientes de diferentes marcas de lâmpadas de LED de cor branca, acoplados em sua placa-suporte, em um corte transversal, embutidos em resina e, posteriormente, metalizada inicialmente com C e em um segundo momento, com Au.

#### **4.4. Ensaios de lixiviação**

A lixiviação foi realizada em duas etapas, sendo a primeira etapa executada em um *shaker* para avaliar o melhor tipo de ácido a ser usado, e a segunda etapa em reator, para avaliação do comportamento da reação ao longo do tempo. Os ensaios foram realizados no DESA/UFMG, no laboratório de resíduos sólidos.

##### **4.4.1. Primeira etapa**

A amostra obtida via rota A, após peneiramento, foi lixiviada em soluções de HCl (Química Moderna, 97,0% P.A.), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Química Moderna, 95,0% P.A.) e HNO<sub>3</sub> (Neon, 65,0% P.A.), em duplicata, por 24 h, em temperatura de 25°C, sob agitação constante de 200 rpm em *shaker* marca Quimis, modelo Q816M20. Nessa etapa foram também variados os parâmetros concentração do agente lixiviante (2 M e 4 M), razão sólido:líquido (S:L) (1:4, 1:10 e 1:20), escolhidos a partir de estudos reportados na literatura e também em ensaios preliminares. A amostra processada via rota B foi lixiviada após a análise dos resultados obtidos para as amostras da rota A, e foram aplicadas as melhores condições encontradas para a amostra A. As lixiviações para amostra B foram também realizadas em duplicata, utilizando HCl em concentrações de 2 e 4 mol/L, razão S:L 1:20. Foi feito também um ensaio com 4 mol/L HCl

e razão S:L de 1:33 para investigar se o aumento da razão continuaria beneficiando a solubilização do Ga.

As amostras de LED foram pesadas e colocadas em erlenmeyers (4, 8 ou 20 g); as soluções do agente lixiviante foram preparadas em capela, em um béquer, e a temperatura foi monitorada com um termômetro; bolsas térmicas foram utilizadas para manutenção da temperatura em equilíbrio quando necessário durante o preparo das soluções. Após estabilização da temperatura, a solução foi transferida para um balão volumétrico, e seu volume foi completado com água deionizada; a solução lixiviante foi adicionada em cada erlenmeyer contendo as amostras de sólidos já pesadas; os erlenmeyers foram fechados com fita veda rosca e papel alumínio e posicionados dentro do *shaker* conforme Figura 14; a temperatura (25°C) e a velocidade de agitação do *shaker* (200 rpm) foram ajustadas. Ao final do tempo de ensaio, as amostras foram filtradas, em processo de filtração simples, e os sólidos retidos foram lavados com água ultrapura e posteriormente secos em mufla por 48 horas, em temperatura entre 70 e 80 °C. Após esse período, foram mantidos em dessecador por 24 horas e posteriormente pesados. Os lixiviados obtidos foram encaminhados para análise dos parâmetros Al, Ga, Au, As, Cu, Fe e In, via ICP-AES e ICP-MS. Os resultados obtidos na lixiviação foram apresentados como eficiências de lixiviação (% m/m) para cada um dos metais avaliados baseados nas concentrações presentes nas soluções finais. As eficiências foram avaliadas tomando por base a composição química média das amostras iniciais citadas na Tabela 11.

Figura 14: Ensaio no *shaker* e posterior etapa de filtração.



Ao final dos experimentos, os resultados obtidos foram comparados quanto à maior solubilização dos metais. Os efeitos da concentração do agente lixiviante e da razão S:L foram avaliados. As condições de processo menos agressivas foram também levadas em consideração, uma vez que interferem diretamente no custo do processo.

#### **4.4.2. Segunda etapa**

Em uma segunda etapa, nas condições de processo selecionadas a partir da primeira etapa, foram feitas lixiviações, em reator, e nessa etapa foram realizados testes com a amostra peneirada, obtida via rota A, em HCl 2 e 4 mol/L (Química Moderna, 97,0% P.A.), na razão S:L 1:20 conduzidos em reator, 200 rpm, temperatura 25°C, 2 h.

As amostras de LED foram pesadas (10 g) e colocadas em béqueres; as soluções do agente lixiviante foram preparadas em capela, e a temperatura foi monitorada. Quando necessário, antes e durante os ensaios a temperatura foi controlada com auxílio de bolsas térmicas. A velocidade de agitação do *jar test* (marca Nova Ética, modelo 2018-6LDBE) foi ajustada e então foi iniciada a agitação. Amostras de 15 mL do lixiviado foram coletadas após 5, 30, 60, 90, 120 minutos, filtradas, em processo de filtração simples. Os sólidos retidos foram lavados com água ultrapura e posteriormente secos em mufla por 48 h, temperatura entre 70 e 80 °C. Após esse período, foram mantidos em dessecador por 24 horas e posteriormente pesados. Os lixiviados obtidos foram encaminhados para análise dos parâmetros Al, Ga, Au, As, Cu, Fe e In, via ICP-AES (SPECTRO, modelo SPECTROFLAME série 2503/89) e ICP-MS (PerkinElmer, modelo ELAN DRCE). Os resultados obtidos na lixiviação foram apresentados como eficiências de lixiviação (% m/m) para cada um dos metais avaliados com base nas concentrações presentes nas soluções finais em função do tempo de reação. As eficiências foram avaliadas tomando por base a composição química média inicial das amostras citada na Tabela 11. Os resultados obtidos foram comparados quanto à maior solubilização dos metais e comparados aos resultados obtidos na etapa anterior de lixiviação. As curvas de lixiviação foram também avaliadas.

### **4.5. Ensaios de separação por membranas**

#### **4.5.1. Ultrafiltração**

Os ensaios de UF foram realizados em três etapas, sendo a primeira conduzida com solução sintética contendo somente Ga (31 mg/L), simulando uma solução estudada por outro pesquisador do presente grupo de pesquisa. A segunda foi conduzida também com solução

sintética que simula o lixiviado obtido pelos autores Gupta *et al.* (2007) e Gupta, Mudhar e Singh (2007), contendo Ga (8,0 mg/L), Fe (24,0 mg/L), Al (10,0 mg/L) e Cu (2,0 mg/L). Essa composição foi utilizada no presente estudo como referência por ter sido a mais semelhante encontrada na literatura no momento do início dos ensaios de UF. A intenção foi de simular o lixiviado que seria obtido na etapa de lixiviação usando o HCl como agente lixiviante. Após avaliação dos resultados obtidos com as soluções sintéticas nas etapas 1 e 2, as melhores condições de operação foram aplicadas para produção do lixiviado, descrita no item 4.4, que foi utilizado na terceira etapa dos ensaios de UF.

As membranas de UF utilizadas foram membranas Millipore de UF, configuração plana, descritas na Tabela 6. Elas foram submetidas inicialmente a banhos em álcool etílico por 30 minutos cada e esse procedimento foi repetido 4 vezes. O procedimento de limpeza química das membranas consistiu em 2 lavagens de 20 minutos cada em banho de ultrassom, sendo o primeiro banho em solução de ácido cítrico (0,3%) e o segundo em solução de hidróxido de sódio (0,4%). Antes de se iniciar a permeação com as soluções, foi realizado o processo de compactação da membrana. Foram feitas permeações com água destilada nas pressões 10, 15 e 20 psi, até que se verificou a estabilização do fluxo permeado.

Tabela 6: Principais características operacionais das membranas de UF utilizadas.

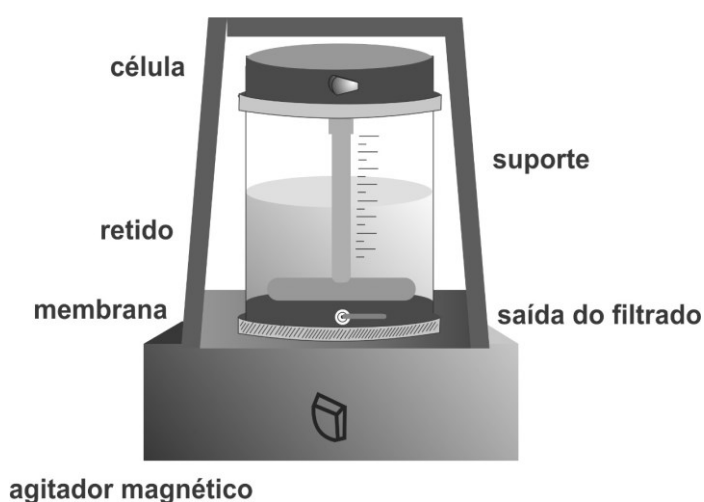
<b>Nome Comercial</b>	<b>Ultracel 100 kDa</b>	<b>Ultracel 10 kDa</b>	<b>Ultracel 5 kDa</b>
Fabricante	Millipore	Millipore	Millipore
Etapas em que foram utilizadas as membranas	Etapas 1 e 2	Etapas 2 e 3	Etapa 3
Material	Celulose Regenerada (suportada em polietileno de ultra alta massa molar)	Celulose Regenerada (suportada em polietileno de ultra alta massa molar)	Celulose Regenerada (suportada em polietileno de ultra alta massa molar)
Massa molar de corte	100 kDa	10 kDa	5 kDa
pH de operação	2-13	2-13	2-13
Pressão máxima de operação	2 bar (30 psi)	2 bar (30 psi)	2 bar (30 psi)
Temperatura máxima (°C)	80 °C	80 °C	80 °C

Anteriormente ao processo de UF, com objetivo de promover a precipitação de alguns metais e visando a uma separação seletiva, o ajuste do pH das soluções a serem filtradas foi realizado com NaOH. Após a correção do pH, as soluções foram deixadas em repouso por 1 hora antes dos ensaios serem iniciados, para que o equilíbrio da solução fosse atingido. Foi verificada a

precipitação e formação de uma camada fina de sólidos ao fundo dos recipientes após essa etapa. As faixas de pH avaliadas foram escolhidas em função das faixas de precipitação esperadas para o Ga, para o Al e para o Cu, de acordo com a especiação desses elementos, sendo elas 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5 e 5,0.

Em uma proveta, foram medidos 200 mL da amostra, e o conteúdo foi transferido para uma célula de UF (Amicon 8400) da Milipore, área de filtração de 31,7 cm<sup>2</sup> (Figura 15) com pressurização de ar comprimido de 20 psi e mantida sob agitação magnética. A UF ocorre por escoamento frontal, com agitador magnético paralelo à membrana para diminuir o efeito de polarização de concentração. O permeado foi coletado continuamente e medido em balança analítica em intervalos de 1 minuto, e as amostras finais foram enviadas para análise de concentração de metais via ICP-AES (marca SPECTRO, modelo SPECTROFLAME série 2503/89) e ICP-MS (PerkinElmer, modelo ELAN DRCe).

Figura 15: Unidade de UF.



a) Desenho esquemático da célula de UF.



b) Unidade de UF Amicon 800.

A taxa de recuperação ( $\alpha$ ) utilizada foi de 50,0% e a duração dos ensaios variou entre 45 min e 2 horas. Com o fim da permeação de cada solução, a membrana foi lavada com água destilada, e a permeabilidade com água foi medida novamente para verificar recuperação da permeabilidade inicial da membrana. A vazão volumétrica foi calculada a partir da vazão mássica, utilizando-se uma balança analítica, e a densidade da água foi considerada (1 kg/L) para os cálculos. Para correção do pH, foi utilizado hidróxido de sódio (NaOH), marca Synth, 98,0% P.A. Para confecção de soluções sintéticas foram utilizados padrões de Ga, In, As e Cu

da marca Specsol, concentrações de 10.000 mg/L, com pureza superior a 99,9% e ácido clorídrico já descritos anteriormente. A permeabilidade foi obtida pela razão entre o fluxo e a pressão aplicada, e o fluxo, por sua vez, foi calculado dividindo-se a vazão volumétrica pela área da membrana. O cálculo da porcentagem de recuperação do Ga em cada ensaio foi realizado comparando a concentração do metal na alimentação, com as concentrações do permeado.

#### 4.5.2. Principais equações utilizadas

A equação utilizada para a definição do fluxo permeado pela membrana em uma determinada temperatura é representada na Equação 4, em que  $J(T)$  é o fluxo permeado em uma dada temperatura  $T$ ,  $\Delta V$  é o volume de permeado coletado,  $\Delta t$  é o tempo de coleta e  $A$  é a área de filtração da membrana.

$$J(T) = \frac{\Delta V}{A \cdot \Delta t} \quad \text{Equação (4)}$$

A normalização do fluxo de permeado foi realizada mediante o uso da viscosidade dinâmica da água na temperatura de 20°C, Equação 5, em que  $J(T)$  é o fluxo permeado na temperatura de permeação,  $\mu(T)$  é a viscosidade dinâmica da água na temperatura de permeação,  $\mu(20^\circ\text{C})$  é a viscosidade dinâmica da água a 20°C e  $J(20^\circ\text{C})$  é o fluxo permeado corrigido para 20°C.

$$J(20^\circ\text{C}) = \frac{\mu(T)}{\mu(20^\circ\text{C})} * J(T) \quad \text{Equação (5)}$$

O cálculo para determinação do fluxo de soluto permeado foi realizado de acordo com a Equação 6, em que  $J_j$ ,  $B$ ,  $C_{j_0}$  e  $C_{j_l}$  são respectivamente o fluxo, a permeabilidade, a concentração na alimentação e a concentração no permeado do soluto  $J$ .

$$J_j = B \cdot (C_{j_0} - C_{j_l}) \quad \text{Equação (6)}$$

O fluxo do solvente  $J_i$  é proporcional à pressão efetiva aplicada ( $\Delta P - \Delta \pi$ ), conforme expresso pela Equação 7, em que  $L_p$  é a permeabilidade do solvente,  $\Delta P$  é a pressão aplicada e  $\Delta \pi$  é a pressão osmótica.

$$J_i = L_p \cdot (\Delta P - \Delta \pi) \quad \text{Equação (7)}$$

A resistência intrínseca ( $R_m$ ) da membrana foi determinada por meio da permeabilidade hidráulica, conforme expresso pela Equação 8, em que  $K(20^\circ C)$  é a permeabilidade hidráulica da membrana a  $20^\circ C$  e  $\mu(20^\circ C)$  é a viscosidade dinâmica da água a  $20^\circ C$ .

$$R_m = \frac{1}{K(20^\circ C) \cdot \mu(20^\circ C)} \quad \text{Equação (8)}$$

A retenção ou recuperação  $R(\%)$  é definida pela Equação 9, em que  $R$  é recuperação percentual observada da espécie  $i$  e  $C_{ai}$  e  $C_{pi}$  são respectivamente a concentração de uma espécie  $i$  na alimentação e no permeado.

$$R(\%) = \frac{C_{ai} - C_{pi}}{C_{ai}} \quad \text{Equação (9)}$$

A concentração de um componente  $i$  no concentrado ( $C_{ci}$ ), para uma dada taxa de recuperação  $\alpha$ , foi calculada por meio de balanço de massa, de acordo com a Equação 10, em que  $C_{ai}$  e  $C_{pi}$  são as concentrações da espécie  $i$  na alimentação e no permeado respectivamente.

$$C_{ci} = \frac{100 \cdot C_{ai} - \alpha \cdot C_{pi}}{100 - \alpha} \quad \text{Equação (10)}$$

A taxa de recuperação  $\alpha$  é definida pela Equação 11, em que  $Q_p$  e  $Q_a$  são respectivamente a vazão volumétrica de permeado e de alimentação em uma dada etapa de filtração.

$$\alpha = \frac{Q_p}{Q_a} * 100 \quad \text{Equação (11)}$$

A resistência intrínseca ( $R_m$ ) da membrana foi determinada por meio da permeabilidade hidráulica, conforme expresso pela Equação 12.

$$R_m = \frac{1}{K(25^\circ C) * \mu(25^\circ C)} \quad \text{Equação (12)}$$

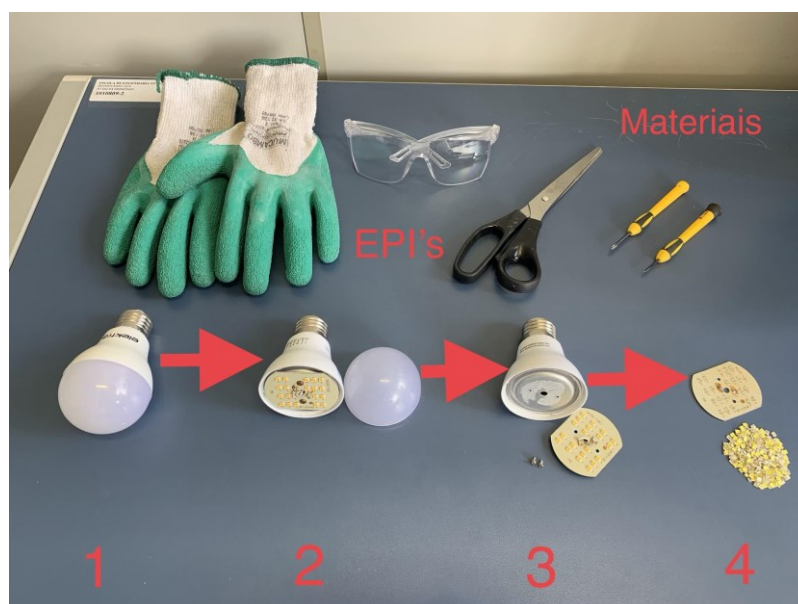


## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Desmonte das lâmpadas

Durante a realização do desmonte das lâmpadas, foi possível verificar que cada um dos modelos de lâmpada exigiu adaptações nas etapas de desmonte em função das variações apresentadas por diferentes fabricantes, como o tipo de encaixe, o tipo de cola, o tipo de material e os formatos das peças. As lâmpadas do modelo A demandaram apenas o uso de chave de fenda para desconectar seus componentes. Por questões de segurança, as lâmpadas do modelo B foram envolvidas por um tecido grosso (cobertor) no momento de quebra do vidro que envolvia as lâmpadas, de forma a evitar que estilhaços atingissem o operador e todo o ambiente do entorno. Depois de quebrados os revestimentos das lâmpadas, pedaços de vidro permaneciam acoplados às fitas-base devido à cola utilizada no processo produtivo, e tais pedaços foram removidos das fitas com auxílio de estiletes, o que demanda maior tempo e cuidado no manuseio. Já as lâmpadas do modelo C foram desmontadas com o uso de alicate, tesoura e chave Phillips de tamanho apropriado para que seus componentes fossem devidamente separados. As etapas realizadas no desmonte de lâmpadas de bulbo são ilustradas na Figura 16.

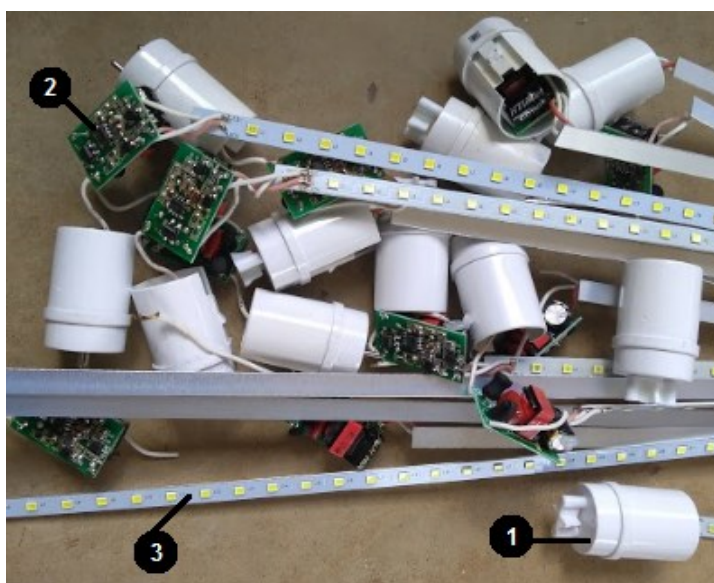
Figura 16: Etapas de desmonte para lâmpadas de bulbo: (1) lâmpada de bulbo usada; (2) bulbo removido; (3) separação da placa-suporte; (4) separação dos diodos de LED por aplicação de calor (soprador térmico).



### 5.1.1. Análise de tempo de desmonte e aferição de massas por grupo funcional

Os componentes das lâmpadas foram divididos em 4 grupos de componentes, sendo eles (1) conectores, (2) componentes eletrônicos (placas de circuito impresso - PCIs), (3) fitas e placas-suporte, que suportam os diodos de LED e (4) os revestimentos externos. Os grupos 1, 2 e 3 são apresentados na Figura 17 e as massas totais de cada um dos grupos para cada modelo de lâmpadas e suas respectivas frações mássicas são apresentadas na Tabela 7. As massas médias e o tempo médio de desmonte foram calculados para cada modelo e também são apresentados na Tabela 7.

Figura 17: Componentes das lâmpadas tubulares de LED (1) conectores, (2) componentes eletrônicos e (3) fitas e placas-suporte de lâmpadas.



Para os três modelos de lâmpadas tubulares, o revestimento externo é o grupo com maior fração mássica, representando entre 69,0% e 79,7% do peso total das lâmpadas, enquanto que para as lâmpadas de bulbo (modelo D) o revestimento representa apenas 18,9% do peso total em média. Nas lâmpadas do modelo D, os conectores e componentes eletrônicos representam a maior fração mássica da lâmpada, 74,6%. Comparando os três modelos tubulares, o revestimento do modelo C representa 79,7% da massa total da lâmpada, enquanto nos modelos A e B, que possuem metade do comprimento do modelo C, o revestimento representa 69,0% e 69,5% respectivamente. As fitas-suporte do modelo C, mesmo sendo 2 vezes mais compridas e apresentando uma massa aproximadamente 2 vezes maior que as fitas dos modelos A e B, representam 11,2% do peso da lâmpada de 2,4m; já nos modelos A e B representam 15,8% e 12,2% respectivamente. É possível afirmar que a massa das fitas-suporte para os diodos apresenta grande variabilidade de acordo com o modelo e a marca da lâmpada, principalmente das lâmpadas tubulares, uma vez que a composição dessas fitas pode ser

diferente para cada modelo. Elas podem ser confeccionadas em material metálico, ou majoritariamente plástico ou fibra, o que interfere diretamente em sua massa. Observando as massas dos grupos de componentes 1 e 2, verifica-se uma semelhança entre as lâmpadas B e C, que são diferentes do modelo A.

Tabela 7: Massa final média e fração mássica dos grupos de componentes para os modelos de lâmpada A, B, C e D.

<b>Modelo de lâmpada</b>	<b>Nº lâmpadas avaliadas</b>	<b>Grupo 1: Conectores (g) e (%)</b>	<b>Grupo 2: Componentes eletrônicos (PCIs) (g) e (%)</b>	<b>Grupo 3: Fitas-base (g) e (%)</b>	<b>Grupo 4: Revestimentos (g) e (%)</b>	<b>Massa média de uma lâmpada (g)</b>	<b>Tempo médio para desmonte</b>
<b>A</b>	16	12,9	11,2	25,7	113,1	162,8	01 min e 04,8 s
		(7,9%)	(6,8%)	(15,8%)	(69,5%)		
<b>B</b>	41	5	33,8	25,2	142,7	206,8	07 min e 56,1 s
		(2,4%)	(16,3%)	(12,2%)	(69,0%)		
<b>C</b>	12	5,8	35,1	50,3	358,2	449,4	01 min e 35,3 s
		(1,3%)	(7,8%)	(11,2%)	(79,7%)		
<b>D</b>	30	52,1		4,5	13,2	69,9	01 min e 12 s
		(74,6%)		(6,4%)	(18,9%)		

Para efeito comparativo, conforme apresentado por Rahman *et al.* (2017), desmontando uma lâmpada de LED de massa inicial 40,5 g, a placa de circuito impresso (PCI) representou 28,0% (11,4 g), a matriz de LED 3,5% (1,4 g) e as demais partes 64,0% (26,1 g). A massa do PCI encontrada por esses autores se assemelha ao modelo A do presente estudo e difere dos demais modelos. Comparando as porcentagens mássicas das fitas-suporte dos LEDs obtidas no presente trabalho, os modelos B e C são semelhantes entre si e se assemelham às porcentagens das placas-suporte dos modelos 1 e 2 avaliadas por Hendrickson *et al.* (2010). De acordo com os autores, foram avaliados 3 modelos de lâmpadas de LED e foi feito um desmonte detalhado, em que as contribuições mássicas dos grupos funcionais variaram bastante. Dez anos após a realização desse estudo, é possível perceber a diferença e diminuição na complexidade das lâmpadas, além da redução no número de peças presentes nas lâmpadas de LED. Diante do exposto e dos resultados apontados no presente trabalho, é

possível concluir que as massas dos grupos podem variar consideravelmente em função de marca e modelo das lâmpadas.

O modelo B foi o que demandou maior tempo para o desmonte, sendo que seu tempo por lâmpada foi 6 vezes maior que o dos outros modelos. A diferença desse modelo de lâmpada foi o tipo da carcaça (revestimentos externos), que era de vidro, enquanto nos modelos A, C e D era de plástico. O vidro requer maior cuidado no desmonte manual, por isso essa variação considerável. Caso o desmonte seja feito industrialmente por algum equipamento capaz de quebrar o vidro e remover os estilhaços que ficam retidos na fita de LED o risco aos operadores será eliminado. Pela observação dos dados apresentados, apesar de a lâmpada de bulbo (modelo D) demandar menor tempo para desmonte, a quantidade de diodos de LED é menor, assim como as quantidades dos demais componentes para reciclagem.

O tipo de defeito de cada lâmpada pode influenciar diretamente no tempo gasto na desmontagem. Isso ocorre especialmente nas lâmpadas com revestimento de metal e de plástico. As fitas contendo os diodos de LED são inseridas em uma calha de metal que, quando está danificada, dificulta a retirada dos diodos. Após o operador ter prática no desmonte de cada modelo, ele se torna apto a identificar as lâmpadas que oferecerão maior dificuldade e pode gerenciar melhor o tempo de trabalho, tornando-o mais efetivo, priorizando as unidades que são mais fáceis de desmontar.

No Brasil, é comum que os catadores de resíduos recolham, separem e vendam materiais de interesse para reciclagem e para o reúso. Considerando esse cenário, estimou-se a quantidade de lâmpadas que uma pessoa seria capaz de desmontar por dia em um turno de 8 horas de trabalho, considerando 7 horas úteis de trabalho em função das pausas necessárias ao longo do dia e considerando que o intervalo para almoço é descontado separadamente. O modelo com maior potencial de reciclagem manual foi o A, com possibilidade de desmontagem de 388 lâmpadas por dia por pessoa. O modelo D, de bulbo, tem possibilidade de 350 unidades por dia por pessoa, seguido pelas lâmpadas do modelo C, 264 lâmpadas e, por último, as do modelo B, as quais poderiam ter 52 lâmpadas desmontadas por dia. É importante lembrar que esses tempos foram medidos em bateladas de 3 unidades de lâmpadas sem interrupções e que não se sabe ao certo sobre as necessidades de pausas do operador ao longo de 1 dia de trabalho. Assim, essas quantidades diárias de desmonte podem ser inferiores às apresentadas neste estudo em função das paradas necessárias ao longo da jornada e também da necessidade de retirar e guardar ferramentas e EPI's por exemplo.

Considerando a quantidade de placas e fitas-suporte dos diodos presentes em cada modelo, em 1 dia de desmonte é possível obter 1.575,0g a partir de lâmpadas de bulbo (tipo D) e 9.971,6g, 1.310,4g e 13.279,2g a partir das lâmpadas tubulares dos tipos A, B e C respectivamente. É possível concluir que o modelo C é o mais vantajoso e o modelo B, como já discutido, o menos vantajoso considerando o desmonte manual. Os modelos A e B são os mais comumente encontrados, sendo o modelo C o menos usual em sistemas de iluminação.

Apesar de terem seu funcionamento comprometido de acordo com informações reportadas pelo doador, a maior parte das lâmpadas não apresenta defeitos visualmente aparentes. Dessa maneira, acredita-se que o potencial de reuso e de reciclagem dos grupos de componentes seja elevado, incluindo as carcaças de plástico que, na grande maioria dos casos, estava intacta e aqueles que possuem maior quantidade de metal compondo suas fitas e seus revestimentos. As lâmpadas que estavam visivelmente danificadas apresentavam variadas características comprometidas, tais como placa de circuito queimada, conectores elétricos fora do padrão, diodos com manchas escuras e revestimento quebrado, entre outros.

Sobre os componentes das lâmpadas de LED, pode-se considerar que são quase todos recicláveis, como propõe a diretiva N° 19/2012 da Comunidade Europeia (UE, 2012), que determina diretrizes para reduzir a geração de REEs e estabelece estratégias para reuso e reciclagem dos mesmos, mas demanda maior investigação para identificação de possibilidade de aplicação.

### 5.1.2. Aferição da massa de diodos: separação via soprador térmico

A separação dos diodos utilizando o soprador foi realizada em bancada e as massas de diodos obtidas para os tipos de lâmpadas B e D são apresentados na Tabela 8. É possível perceber que a massa dos diodos representa menos de 1,0% do peso das lâmpadas e menos de 8,0% do peso das fitas e das placas-suporte. Entretanto, são nos diodos que estão presentes os metais de maior valor econômico das lâmpadas de LED.

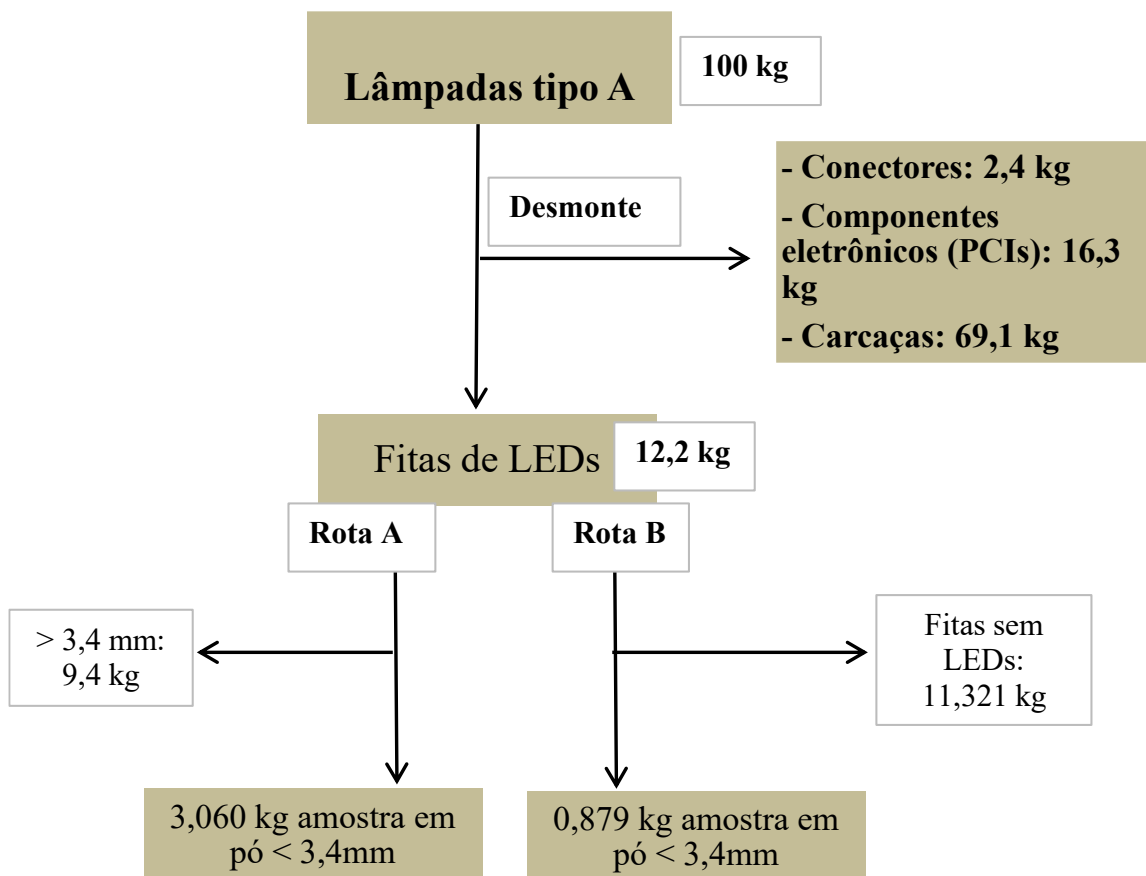
Tabela 8: Massas de diodos obtidas após separação via soprador térmico.

Modelo de lâmpada	Massa média por fita ou placa por lâmpada (g) (contendo diodos)	Massa média de diodos por fita ou placa (g) e fração mássica (%)

Tipo B	25,2 g	1,9 g (0,9% da lâmpada, 7,5% da fita)
Tipo D	4,5 g	0,3 g (0,4% da lâmpada; 6,7% da placa-suporte)

Na Figura 18 é apresentado um fluxograma simulando o desmonte de 100 kg de lâmpadas tubulares do tipo A. As massas obtidas ao final de cada uma das rotas avaliadas de processamento das fitas de LED podem ser comparadas e é possível afirmar que a massa final obtida na rota A é mais de 3 vezes maior do que a obtida na rota B.

Figura 18: Fluxograma comparativo das rotas A e B.



Para o desenvolvimento desta tese, pela rota A foram processadas 15,31 kg de placas e de fitas-suporte dos diodos de LED. Ao final da rota, a massa de amostra obtida foi de 3,84 kg, que representa um rendimento de 25,1%. Processando os diodos pela rota B, a massa dos diodos já separados sem as placas era de 309,74 g e, após moagem em moinho de panelas, foi de 297,70 g, o que representa 96,1% de rendimento. Essa diferença de rendimento entre as rotas ocorre porque a remoção das placas-suporte dos diodos acontece antes do

processamento na rota B, de forma que a massa das placas não foi contabilizada na rota B. Já na rota A, a massa das placas faz parte do processo e quando elas são removidas na etapa de peneiramento o rendimento cai consideravelmente.

Apesar da potencialidade de reciclagem desse tipo de resíduo, as lâmpadas do tipo LED apresentam o desafio de serem fabricadas na sua maioria em território chinês, e isso demanda que sejam instituídas políticas públicas exigindo, talvez do importador e também das empresas brasileiras cujas fábricas se localizam na China, que haja algum tipo de responsabilidade por parte deles na coleta e na reciclagem dessas lâmpadas ao final de sua vida útil.

## **5.2. Caracterização das amostras obtidas pelas rotas A e B**

As amostras obtidas antes e depois do peneiramento na rota A e ao final da rota B foram submetidas a análises granulométricas realizadas em triplicata, e as porcentagens mássicas médias obtidas para cada faixa são apresentadas na Tabela 9. Os resultados para a amostra processada via rota A antes do peneiramento corroboram a observação visual, indicando que a maior parte da massa obtida encontra-se com granulometria maior: são as placas metálicas que foram preservadas no processo de moagem. Essa distribuição granulométrica indicou a necessidade de separação das placas que contêm os diodos do restante do material, principalmente porque essas placas são feitas à base de Al metálico que, caso seja separado, pode ser encaminhado diretamente para reciclagem. Por isso o peneiramento foi então incorporado na rota A, e a granulometria da amostra foi reavaliada. Pela comparação dos resultados das análises granulométricas entre as amostras da rota A após o peneiramento e a amostra da rota B, é possível observar que mais da metade da amostra obtida pela rota A encontra-se abaixo de 212  $\mu\text{m}$ , enquanto a amostra obtida pela rota B concentra-se principalmente na faixa entre 300  $\mu\text{m}$ -1,2 mm. É possível concluir que as partículas de ambas as amostras encontram-se com granulometria inferior a 3,4mm, sendo que aproximadamente 27,0% das partículas das 2 amostras possuem tamanho entre 1,20 mm e 3,40 mm.

Tabela 9: Distribuição granulométrica das amostras, processadas nas rotas A antes e após o peneiramento e B, valores médios.

	<b>Rota A (antes do peneiramento)</b>	<b>Rota A (após peneiramento)</b>	<b>Rota B</b>
<b>Faixas granulométricas</b>	<b>Percentual (%)</b>	<b>Percentual (%)</b>	<b>Percentual (%)</b>

< 212 $\mu\text{m}$ (<70#)	14,70	56,91	13,41
212 $\mu\text{m}$ - 300 $\mu\text{m}$ (70# - 48#)	1,39	5,38	8,38
300 $\mu\text{m}$ - 1,2 mm (48# - 16#)	2,66	10,30	50,28
1,20 mm - 3,40 mm (16# - 6#)	7,08	27,41	27,93
>3,40 mm (>6#)	74,13	---	---

### 5.2.1. Avaliação da composição química - análise semiquantitativa

Pela avaliação dos espectros de FRX, foi possível identificar os elementos presentes, que são apresentados na Tabela 10, para as três amostras avaliadas, provenientes da rota A, sendo elas: (1) antes do peneiramento, contendo placas e pó (2) amostra material após peneiramento (pó) e (3) material de maior granulometria retido na peneira (restos de placas preservadas na moagem). Pela análise comparativa entre os três espectros foi possível verificar diferenças entre as intensidades dos sinais de cada elemento.

Tabela 10: Avaliação semiquantitativa via FRX, avaliação do teor dos elementos e comparação entre as intensidades dos espectros.

<b>Elementos identificados</b>	<b>(1) pó+placas</b>	<b>(2): somente o pó</b>	<b>(3): somente as placas</b>
<b>Al</b>	Alto teor	Alto teor, menor intensidade	Alto teor
<b>Sn</b>	Médio teor	Médio teor	Médio teor, menor intensidade
<b>Rb</b>	Baixo teor, intensidade intermediária	Baixo teor, maior intensidade	Baixo teor, menor intensidade
<b>Br</b>	Médio teor	Médio teor	Médio teor, menor intensidade
<b>Cu</b>	Alto teor	Alto teor, menor intensidade	Alto teor
<b>Zn</b>	Baixo teor	Baixo teor, maior intensidade	Baixo teor
<b>Elementos</b>	<b>(1) pó+placas</b>	<b>(2): somente o pó</b>	<b>(3): somente as placas</b>



<b>identificados</b>			
<b>Pb</b>	Traço	Traço	Traço
<b>Fe</b>	Médio teor	Médio teor, maior intensidade	Médio teor
<b>Cr</b>	Traço	Traço	Traço
<b>Ti</b>	Traço	Traço	Traço
<b>Ca</b>	Médio teor	Médio teor	Médio teor
<b>P</b>	Traço	Traço	Traço
<b>Mg</b>	Alto teor, intensidade intermediária	Alto teor, maior intensidade	Alto teor, menor intensidade
<b>Si</b>	Alto teor, intensidade intermediária	Alto teor, maior intensidade	Alto teor, menor intensidade
<b>Ga</b>	Traço, intensidade intermediária	Traço, maior intensidade	Traço, menor intensidade
<b>Ni</b>	Traço	Traço, maior intensidade	Traço
<b>Mn</b>	---	Traço	Traço
<b>Y</b>	Traço	Traço	---
<b>S</b>	Traço	Traço	Traço, menor intensidade
<b>Pa</b>	---	Traço	---
<b>Sr</b>	---	Traço	---
<b>Ce</b>	---	Traço	---

Pela avaliação dos espectros de FRX apresentados no Anexo 01 da presente tese, pode-se dizer que existem elementos com concentração elevada, tais como Al, Cu, Si e Mg, e outros com concentração média, baixa ou muito baixa, o que dificulta a avaliação dos constituintes desse material. Foram identificados 22 elementos, dentre eles o Ga, conforme esperado, uma vez que, de acordo com a literatura, ele está presente em diodos de todas as cores de LED. O As, o In e o Au não foram identificados por esse método, entretanto esses elementos foram detectados por outros métodos. O ocorrido pode ser devido às concentrações desses elementos serem inferiores às concentrações dos demais elementos presentes ou à questão da heterogeneidade das amostras, por serem provenientes de resíduos de fabricantes diferentes

ou, ainda, a algum tipo de interferência nas análises, principalmente porque o número de elementos presentes é grande.

O teor de Al mais elevado era esperado nas amostras que contêm só as placas ou placas e pó, em função da presença das placas suporte da amostra. Pela análise comparativa dos espectros, pode-se concluir que os picos do Al da amostra que contêm somente o pó são menores do que os picos das outras amostras que contêm as placas. A elevada concentração de Si identificada pode ser justificada pela composição dos LEDs e circuitos, que têm esse elemento como base de sua fabricação. O Ga, também como era esperado, apresenta picos relativamente maiores na amostra que contêm somente o pó, uma vez que ele se encontra somente nos diodos e não nas fitas-suporte. Pela análise da amostra da rota A após o peneiramento, pode-se dizer que a quantidade de Al diminuiu, em função da remoção das placas suporte de maior granulometria, enquanto outros elementos ficaram mais concentrados, por exemplo, o Ga.

Avaliando ainda a Tabela 10, as reduções das intensidades verificadas para o Al e o Cu na amostra após o peneiramento sugerem que esses sejam os principais constituintes das fitas-suporte, enquanto o Sn, Rb, Br, Mg, Si, Ga, S, Y, Ce, Pa e Sr se apresentaram com menor intensidade ou não foram detectados nas placas, assim sugerindo que esses elementos estejam presentes somente nos diodos.

### **5.2.2. Avaliação da composição química - análise quantitativa**

As composições químicas médias das amostras obtidas antes e depois do peneiramento na rota A e ao final da rota B obtidas via ICP-AES ou ICP-MS são apresentadas na Tabela 11. Cu, Fe, Al, Mg e Zn são os elementos que aparecem em maior quantidade na amostra, corroborando as análises obtidas por FRX. Entretanto, o aumento da concentração de Fe verificado após as etapas de processamento, tanto na rota A, quanto na rota B, podem ser interferência externa, uma vez que as amostras foram processadas em um laboratório que processa minério de ferro diariamente. Apesar da limpeza realizada nos equipamentos, acredita-se que pode ter ocorrido contaminação durante os processos de moagem ou de quarteamento, causando aumento na concentração do Fe. O aumento considerável na concentração de Zn observado principalmente no processamento da rota B, indica também uma possível contaminação durante a etapa de moagem ou quarteamento. Apesar de As, Au e In não terem sido detectados na FRX, eles foram encontrados na abertura da amostra, sendo que Au e In foram os elementos encontrados em menor quantidade, o que pode justificar a não detecção pela técnica de FRX.

Tabela 11: Composição química das amostras de LED antes e após peneiramento no processamento A e processamento B, abertura em água régia, 24 horas.

Elementos	Processamento A antes do peneiramento n=3		Processamento A após peneiramento n= 6		Processamento B n=2	
	%		%	DV	%	DV
<b>Al</b>	<b>76,569</b>	7,460	<b>12,081</b>	0,460	<b>0,343</b>	0,122
<b>As</b>	<b>0,014</b>	0,000	<b>0,057</b>	0,010	<b>0,016 *</b>	0,000
<b>Au</b>	<b>0,008</b>	0,000	<b>0,028</b>	0,000	NA	NA
<b>Ca</b>	<b>1,252</b>	0,650	<b>5,627</b>	0,260	<b>0,613</b>	0,090
<b>Ce</b>	---	---	<b>0,004</b>	0,000	---	---
<b>Cu</b>	<b>17,420</b>	3,460	<b>50,382</b>	1,230	<b>56,921</b>	0,400
<b>Fe</b>	<b>1,622</b>	0,790	<b>12,650</b>	1,720	<b>10,029</b>	0,079
<b>Ga</b>	<b>0,014</b>	0,000	<b>0,004</b>	0,000	<b>0,002 *</b>	0,000
<b>In</b>	<b>0,006</b>	0,000	<b>0,017</b>	0,000	NA	NA
<b>Mg</b>	<b>1,507</b>	0,720	<b>5,403</b>	0,090	<b>0,248</b>	0,030
<b>Mn</b>	<b>0,014</b>	0,010	<b>0,020</b>	0,040	<b>0,021</b>	0,000
<b>Ni</b>	<b>0,041</b>	0,020	<b>0,446</b>	0,240	<b>0,348</b>	0,098
<b>Pb</b>	<b>0,397</b>	0,270	<b>1,172</b>	0,140	<b>1,420</b>	0,138
<b>Sn</b>	<b>0,112</b>	0,070	<b>6,675</b>	0,480	<b>7,967</b>	0,059
<b>Ti</b>	<b>0,010</b>	0,000	<b>0,017</b>	0,000	<b>0,020</b>	0,000
<b>Zn</b>	<b>1,016</b>	0,600	<b>5,413</b>	0,581	<b>22,052</b>	0,070
<b>Total %</b>	100,000	---	99,999	---	100,000	---

n= número de amostras avaliadas; NA = não foi possível avaliar; \* avaliados por ICP-MS.

A concentração de Ga encontrada foi baixa, entretanto é um valor que se enquadra no intervalo de concentrações de Ga encontradas na bauxita e na esfarelita, as principais fontes primárias usadas para fabricação do Ga, cujas concentrações podem variar entre 0,001% - 0,1% (KIRK-OTHMER, 2005). Au, As e In foram encontrados em concentrações menores. As concentrações de Au e de In aumentaram após peneiramento na rota A, conforme esperado, já que esses elementos são encontrados geralmente nos diodos e não nas placas-suporte, assim como o Ga deveria ser também maior após o peneiramento.

A quantidade de Al presente nas amostras da rota A antes e após o peneiramento mudaram consideravelmente, indo de 76,6% para 12,1%, o que já era esperado conforme inspeção visual e ainda corroborando os espectros de FRX. O processamento via rota B apresentou menor quantidade ainda de Al em função da separação completa das placas-suporte de LED por meio do uso do soprador. Após o peneiramento, o Ni ficou mais concentrado, o que pode ser outro metal a ser explorado.

O As, que é considerado um contaminante em função de sua toxicidade, foi encontrado no presente estudo em concentrações superiores a outros trabalhos que estudaram REE's, tais como 0,005% e 0,007% reportados por Kumar *et al.* (2019) e Rebello *et al.* (2020), respectivamente. A presença do As em resíduos é um fator importante a ser considerado em função de sua toxicidade, representando uma preocupação com sua disposição final e tratamento.

Na Tabela 12 é apresentada uma comparação entre as concentrações dos principais metais de interesse encontrados nas lâmpadas de LED envolvidas neste estudo e em lâmpadas de LED e em placas de circuito interno de outros trabalhos. As placas de circuito interno se encontram em estágio mais avançado no quesito reciclagem e reaproveitamento de metais, por isso foi feita a opção dessa comparação.

A concentração de Ga encontrada por Annoni *et al.*, (2020) em lâmpadas de LED de cor vermelha, foi de 0,135%, superior às concentrações avaliadas no presente estudo, ao contrário dos estudos reportados por Rebello *et al.* (2020) e Kumar *et al.* (2019), em que o metal Ga não foi detectado, indicando que, além de ser muito baixa, provavelmente a concentração desse elemento varia em função de marca e modelo da lâmpada avaliada. As concentrações de Ga reportadas por Lim *et al.* (2011) foi 10 vezes menor do que a concentração encontrada neste estudo para as amostras obtidas via rota após o peneiramento. No presente estudo foram utilizadas lâmpadas de cor branca, de modelos variados e também de marcas variadas, o que pode justificar essa variação nas concentrações de Ga. Conforme os resultados obtidos por FRX, era esperado um aumento na concentração desse metal após o peneiramento na rota A, o que não aconteceu. Também era esperada uma maior concentração de Ga na amostra processada pela rota B, em função de o Ga estar localizado nos diodos, mas a concentração encontrada para esse elemento na rota B foi menor que a encontrada nas amostras obtidas pela rota A. Esse fato pode ser justificado em função dos grupos de amostras processados por cada rota, que foram diferentes (marcas e modelos), dificultando a comparação.

A porcentagem de Cu foi menor para amostra da rota A peneirada do que para a amostra sem peneiramento, ao contrário dos resultados obtidos por FRX. As porcentagens de Cu avaliadas no presente estudo variaram entre 17,4% e 56,9%, a depender da rota de processamento usada e da aplicação ou não de peneiramento. Esses resultados corroboram as porcentagens de Cu reportadas por Annoni *et al.* (2020) para diodos de LED de cor vermelha, por Dutta *et al.* (2018) e por Silva *et al.* (2019) em placas de circuito interno de computadores com concentração de 29,0%, 19,3% e 24,0%, respectivamente. As concentrações de Cu reportadas por Dutta *et al.* (2018) e Silva *et al.* (2019) são similares aos *chips* de LED processados juntamente com as placas-suporte sem peneiramento. Após o peneiramento da amostra e também separando os *chips* de LED com soprador, as concentrações de Cu são superiores aos estudos reportados na Tabela 12. A concentração de Sn reportada por Silva *et al.* (2019) é superior aos valores encontrados no presente estudo.

O teor de Au encontrado nos diodos de LED processados pela rota A após peneiramento é superior ao reportado por Lim *et al.* (2015) e inferior aos demais trabalhos apresentados na Tabela 12. O teor de Zn no presente estudo foi consideravelmente superior aos demais trabalhos reportados, e a concentração de In foi mais elevada do que o teor reportado por Zhan *et al.* (2020). As concentrações de Ni encontradas no presente estudo, nas duas rotas de processamento, são semelhantes a concentração reportada por Lim *et al.* (2011) e são concentrações superiores às reportadas por Kumar *et al.* 2019 e Rebello *et al.* 2020.

É importante ressaltar que as formas de preparo e de processamento, bem como o número de lâmpadas amostradas e a variação de marcas e de modelos nos estudos apresentados na Tabela 12, podem interferir consideravelmente nas concentrações dos metais presentes nas amostras obtidas.

Tabela 12: Comparativo das concentrações (% m/m) de alguns metais presentes em lâmpadas de LED e placas de circuito interno.

Resíduo	Cu	Au	Ga	In	Sn	Zn	Ni	Referência bibliográfica
Lâmpada LED cor vermelha (SMD)	29,0000	0,0360	0,1350	--	--	--	--	Annoni <i>et al.</i> 2020
Lâmpada LED cor branca	9,4492	0,0349	ND	--	--	--	0,0761	Rebello <i>et al.</i> 2020
Lâmpada de LED	2,1065	--	--	--	--	1,9325	0,0290	Kumar <i>et al.</i> 2019
LED cor branca	0,0032	0,0116	0,0004	ND	--	0,0049	0,4083	Lim <i>et al.</i> 2011
Lâmpadas de LED tipo pino (3 e 5 mm)	1,1500	--	0,4000	--	5,3900	--	--	Pourhossein e Mousavi (2019)
Lâmpadas de LED tipo SMD	--	--	0,0041	0,0021	--	--	--	Zhan <i>et al.</i> (2020)
Placas de circuito interno de computadores	19,3400	--	--	--	--	0,1100	--	Dutta <i>et al.</i> 2018
Placas de circuito interno de computadores	23,9500	--	--	--	19,8000	--	--	Silva <i>et al.</i> 2019
Lâmpada de LED branca, processamento rota A (antes e após o peneiramento)	17,4200/ 50,3820	0,0080/ 0,0280	0,0140/ 0,0040	0,0060/ 0,0170	0,1120/ 6,6750	1,0160/ 5,4130	0,4460	Este estudo
Chips de lâmpadas de LED cor branca (processamento rota B)	56,9210	--	0,0020	--	7,9670	22,0520	0,348	Este estudo
Preço (USD/kg)	6,08*	47.460,10 **	350,00 (alta pureza) ***	310,00 ***	17,43*	2,25*	13,48 **	*Lme, 2019; **Infomine, 2019; ***Usgs, 2019

Dentre os metais avaliados neste estudo, os de maior valor econômico atual são Au, Ga e In e são encontrados em proporções menores. O Cu e o Zn, em função de estarem presentes em maiores concentrações, principalmente na rota B, e de serem metais cuja reciclagem já é realizada, contribuem para a valoração do resíduo e podem incentivar ainda mais a reciclagem.

### 5.2.3. Ensaio de perda ao fogo

As frações mássicas médias obtidas para as amostras obtidas pela rota A após peneiramento e pela rota B são apresentadas na Tabela 13. De acordo com os resultados apresentados, observa-se uma diferença entre as amostras A e B, em que a amostra obtida a partir da rota B possui uma fração metálica duas vezes maior que a amostra A e uma fração cerâmica quase um terço menor. Essa diferença se deve às diferentes rotas utilizadas para processamento das fitas e placas-suporte dos LEDs.

A fração metálica encontrada para a amostra A se assemelha à de outros REEs, conforme estudos reportados por Bizzo *et al.*, (2014) que, avaliando alguns estudos de placas de circuito internas de computadores, concluíram que a porcentagem de metais varia entre 20,0 e 40,0%. Moreira *et al.* (2019) concluíram que placas de circuito interno de *tablets* são compostas por 33,0% de material cerâmico, 35,0% de metal e 32,0% de plástico e também que se assemelha às porcentagens encontradas para a amostra A. Já no estudo realizado por Rebello *et al.* (2020), os metais representam 50,0% da massa dos componentes eletrônicos das lâmpadas de LED, o que se assemelha à amostra obtida pela rota B do presente trabalho. De acordo com Yamane *et al.* (2011), as placas de circuito interno de computadores são compostas por 45,0% de metais, enquanto as placas de celulares, por 63,0% de metais, o que se assemelha ainda mais à porcentagem de metais encontrada na amostra B.

Tabela 13: Frações mássicas médias para amostras das rotas A e B.

	Fração metálica média (%)	Fração cerâmica média (%)	Fração polimérica média (%)
<b>Amostra rota A</b>	31,0%	31,6%	37,4%
<b>Amostra rota B</b>	61,0%	13,2%	25,8%

### 5.2.4. Avaliação da composição mineralógica

A amostra obtida via rota A (após o peneiramento) e amostra obtida via rota B foram avaliadas por DRX. Os espectros obtidos contendo a representação dos principais picos das fases minerais encontradas são apresentados na Figura 19 e Figura 20.

As fases Fe, Zn, Cu, Al e Sn foram identificadas em ambos os espectros. Todos esses elementos foram encontrados nas análises via ICP-AES e corroboram as análises realizadas por MEV. A SiO<sub>2</sub> foi identificada somente na amostra da rota A. Os LEDs de cor vermelha

avaliados por Annoni *et al.* (2020) apresentaram similarmente as fases Zn, Fe Cu e SiO<sub>2</sub>. Ga, In, Au e As também não foram detectados por esse método, provavelmente em função das baixas concentrações desses elementos nas amostras.

Figura 19: Difratoograma da amostra pela rota A peneirada.

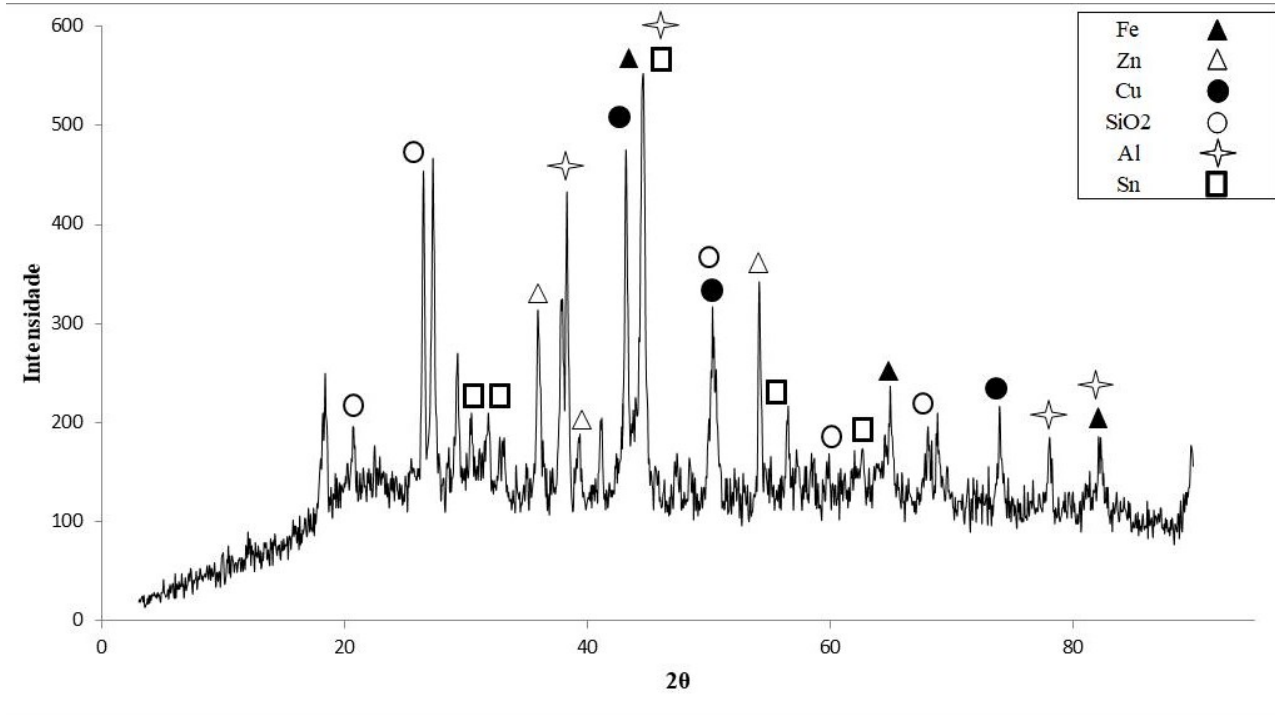
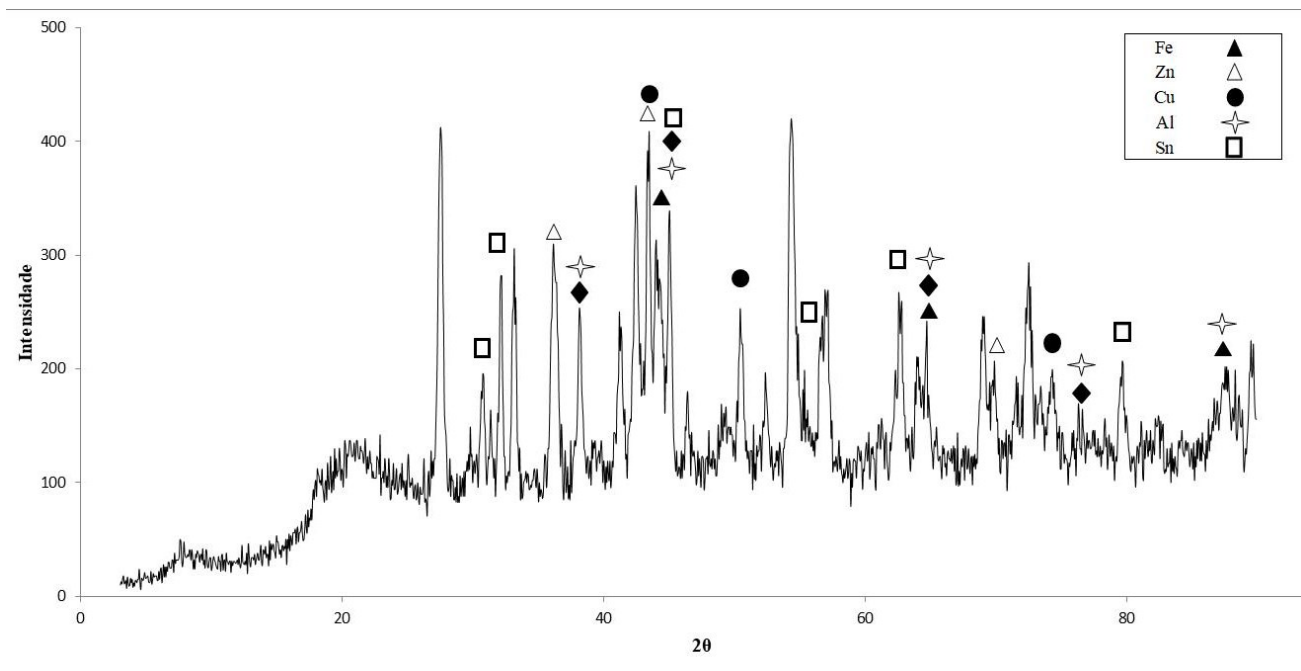


Figura 20: Difratoograma da amostra pela rota B.



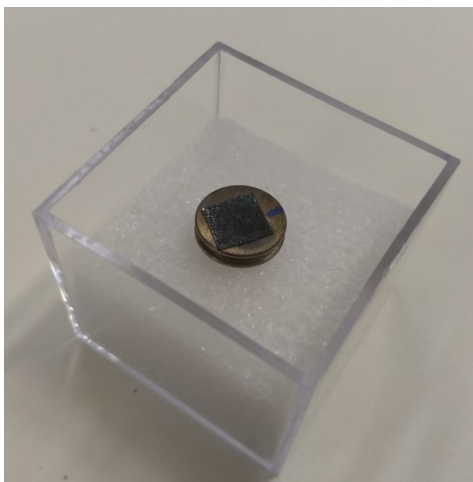


### 5.2.5. Avaliação da composição morfológica e mineralógica

Os LEDs das lâmpadas de cor branca foram avaliados de duas formas: (1) amostra em pó processada via rota A após o peneiramento e posteriormente metalizado com C para garantir o contraste necessário no momento da análise, Figura 21-a e (2) os diodos, provenientes de diferentes marcas de lâmpadas de LED de cor branca, acoplados em sua placa-suporte, em um corte transversal, embutidos em resina e, posteriormente, metalizada inicialmente com carbono e em um segundo momento, com Au, Figura 21-b.

Na Figura 22 são apresentadas as micrografias da amostra 1 (pó) obtidas por MEV. Pela análise das imagens, é possível dizer que as formas e os tamanhos são variados, não apresentando um padrão comum. Podem ser visualizados formatos mais arredondados como bastonetes ou círculos, ou formatos irregulares, apresentando pontas de diferentes tamanhos, como se fossem peças quebradas. É possível visualizar ainda os diferentes desgastes entre camadas dentro da mesma partícula, em cores diversas, além da diferença considerável de tamanhos entre as partículas. Nessa amostra foram avaliados 4 pontos com EDS; os elementos identificados em cada um dos pontos são apresentados na Tabela 14. Os espectros obtidos para os pontos 1 a 4 são apresentados no Anexo 02.

Figura 21: Amostras avaliadas no MEV-EDS.



a) Amostra em pó; as dimensões do quadrado onde está localizada a amostra é de 1 cm<sup>2</sup>.



b) LEDs fixados nas placas, com corte transversal, embutidos em resina, dimensões 3,0 cm raio x 1,2 cm de altura.

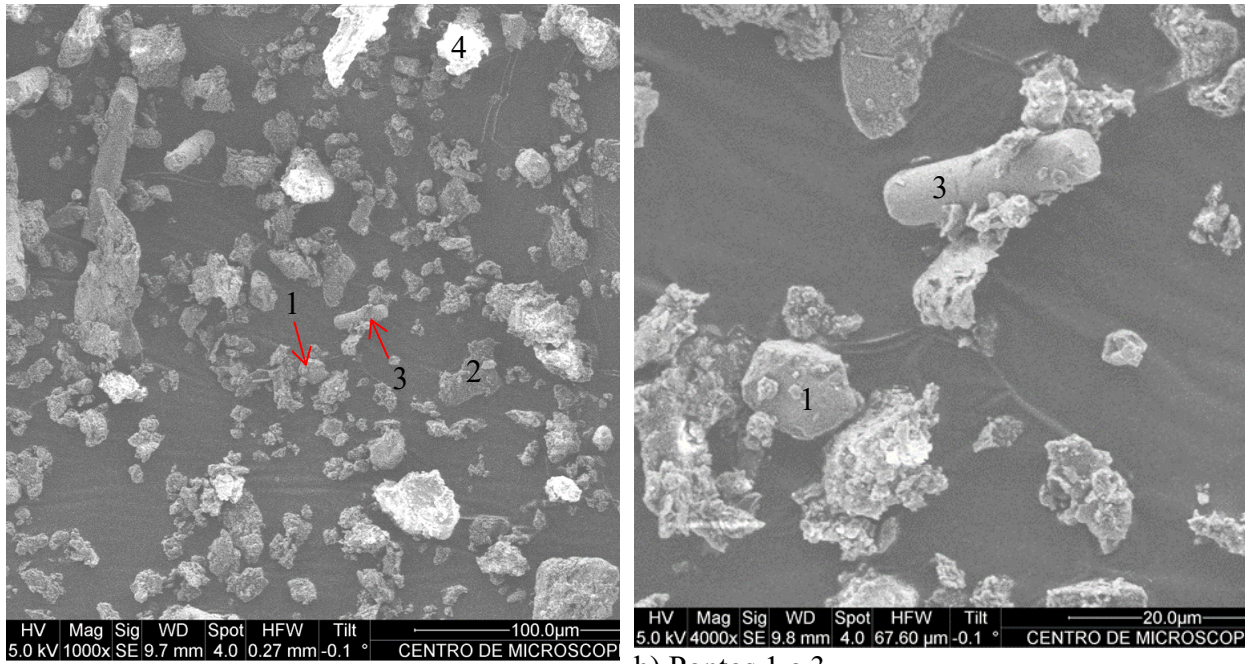
Tabela 14: Composição química elementar qualitativa por EDS, amostra 1, Figura 22-a, avaliados em 4 pontos da amostra.

<b>Elementos</b>	<b>Ponto 1</b>	<b>Pontos 2 e 4</b>	<b>Ponto 3</b>
<b>Si</b>	x	x	x
<b>Ca</b>	x	x	x
<b>Mg</b>	x	x	x
<b>Al</b>	x	x	x
<b>Cu</b>	-	x	-
<b>Fe</b>	x	x	-
<b>Ti</b>	x	x	-
<b>Sn</b>	-	x	-

Não foi identificada a presença de Ga nem de Au, o que se deve provavelmente à baixa concentração desses elementos na amostra ou ao fato de se tratar de um resíduo que apresenta variações em função dos fabricantes e tipos de lâmpadas processadas. De acordo com os pontos avaliados, de maneira geral, pode-se dizer que os elementos que apareceram em maior concentração na análise química foram identificados pelo EDS. Ainda por essa análise os elementos parecem estar misturados entre si, o que pode ser inferido pelo fato de serem identificados em quase todos os pontos. Os pontos 1 e 3 não apresentaram Cu nem Sn, indicando que essas partes do resíduo sofreram melhor separação que as demais. Pode-se supor que no moinho de barras essas partículas tenham sido mais desbastadas em suas camadas, removendo melhor todo o diodo.

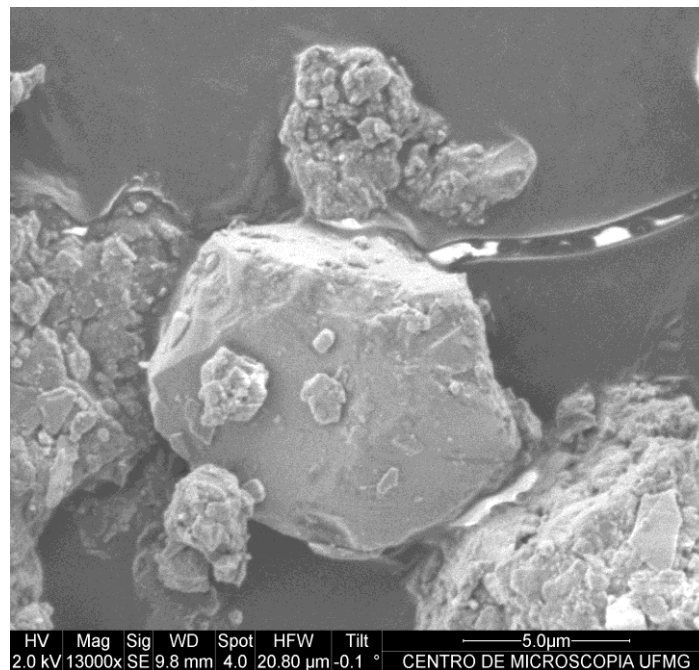
Da amostra 2 (Figura 21-b) foi escolhido de modo aleatório inicialmente 1 diodo para análise, (diodo 1) que foi analisado pelo equipamento MEV da marca Quanta, e posteriormente outros 2 diodos (diodo 2 e diodo 3), que foram avaliados pelo equipamento MEV da marca Jeol. A Figura 23 representa a micrografia do corte transversal do diodo 1 acoplado à placa. Pode-se perceber que o diodo possui camadas, sendo a parte mais inferior na imagem a placa-suporte. Os pontos avaliados pelo EDS encontram-se identificados por setas e letras, e suas respectivas composições estão listadas na Tabela 15. Os espectros são apresentados no Anexo 02.

Figura 22: Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de elétrons secundários da amostra 1.



a) Pontos 1 a 4.

b) Pontos 1 e 3.



c) Aproximação do ponto 1 das imagens a e b.

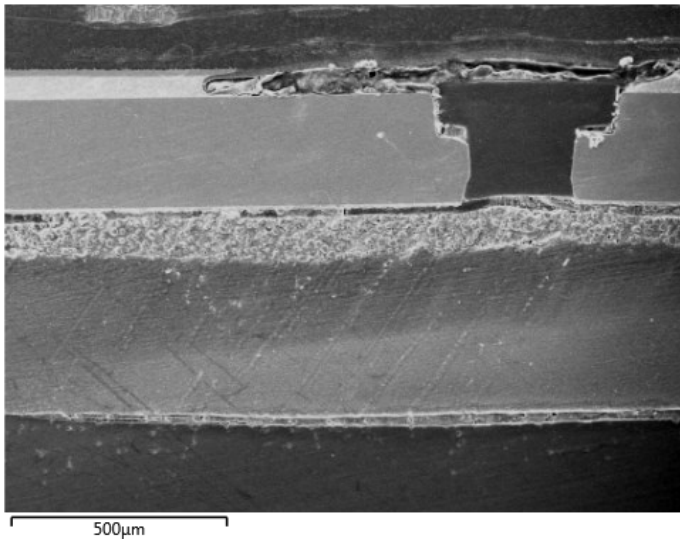


O ponto I, como esperado, é composto por Al elementar, que corresponde à placa que suporta os diodos. Conforme discutido anteriormente, essa composição pode se alterar em função de cada fabricante. Os pontos G e H representam a camada interconectora, composta por Si, Ca, Mg, S e Al. A camada A é a camada de encapsulamento do diodo, composta por Si, que corrobora o reportado por Park e Kimb (2016). O Cu e o Fe estão localizados somente na camada identificada pelos pontos C. Os pontos E e F possuem Si, Al, Ti e Ca.

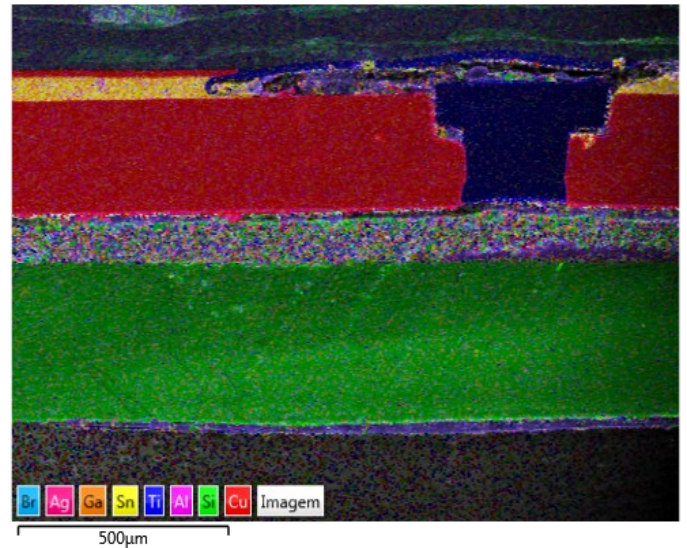
O ponto J também possui somente Al, que fica no interior da peça retangular menor que aparece dentro da camada superior, que é o *chip* de LED. Na camada superior do *chip*, a camada fina branca representada pela letra B é onde se encontra o Ga ligado ao N e ao Al. De acordo com alguns estudos, tais como os de Lim *et al.* (2011) e Khan, Khan e Bao (2020), por se tratar de uma lâmpada de cor branca, era esperado que o Ga estivesse ligado ao N e não ao As. A posição em que se encontra o Ga indica a necessidade de processamento mecânico do material para acesso ao metal. A parte mais clara, identificada pelos pontos D é composta somente por Sn e é onde se localiza a solda do diodo na placa. Pela análise dos pontos, não foi identificada presença de Au, de In e de As, corroborando as análises de FRX. Uma avaliação mais aprofundada de outros tipos de LED e de outros fabricantes pode ser feita para comparação e melhor entendimento.

A amostra 2 (diodos de LED embutidos em resina) foi então submetida à metalização com Au, e 2 diodos de marcas distintas foram avaliados quanto à distribuição dos elementos químicos. As imagens representadas na Figura 24, na Figura 25 e Figura 26 se referem à avaliação da distribuição dos elementos químicos em um corte transversal de chip de LED acoplado a sua placa-suporte, aqui denominado diodo 2.

Figura 24: Micrografias da amostra 2, diodo 2, corte transversal LED acoplado à placa-suporte, metalização em Au.



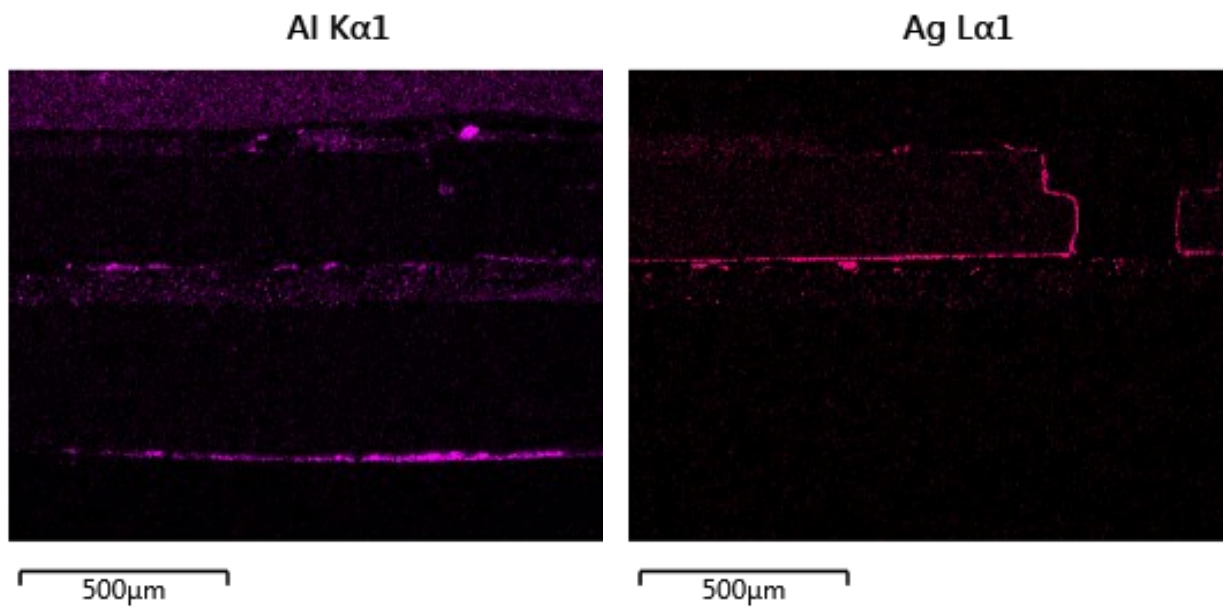
(a) Micrografia diodo 2.



(b) Camadas de EDS, elementos Br, Ag, Ga, Sn, Ti, Al, Si e Cu.

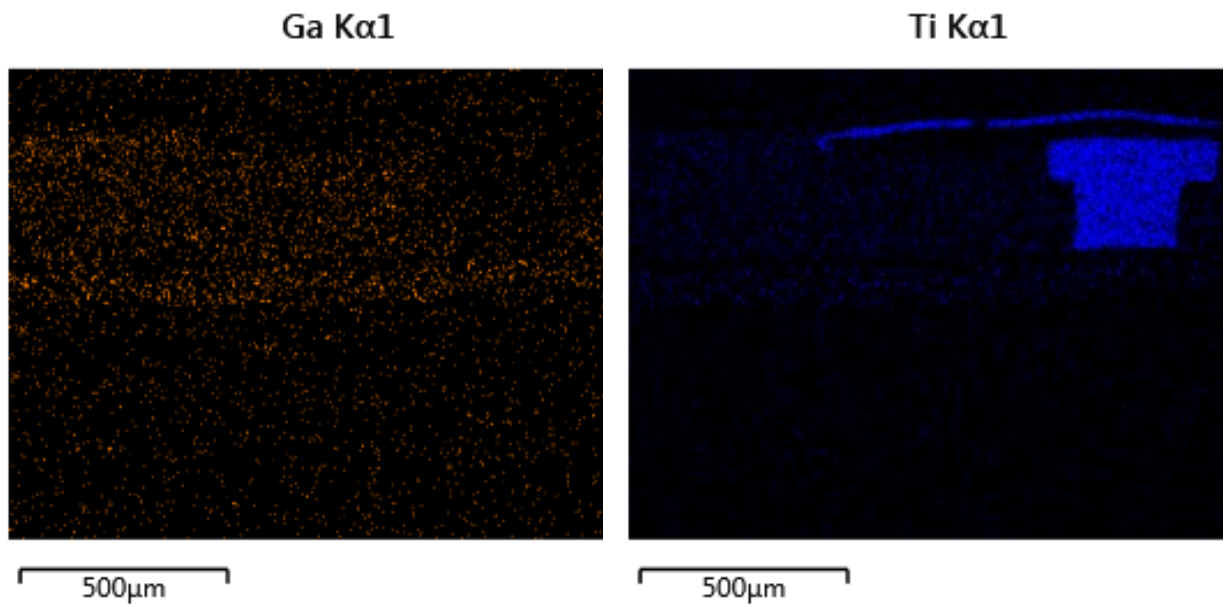
Pela observação da distribuição dos elementos químicos encontrados na micrografia do diodo 2 é possível concluir que nesse modelo e marca de lâmpada, a placa-suporte de diodos é fabricada em Si, possuindo acabamento em Al, camadas inferior e superior da placa-suporte. O Al também aparece na parte superior do *chip*, igualmente fazendo o acabamento superior. A presença do Sn pode ser visualizada em uma nítida camada, indicando possivelmente um local de solda, assim como evidenciado na micrografia do diodo 1. O Ga aparece em pequena quantidade e disperso conforme esperado na parte superior onde se encontra o diodo, mas sem posição definida como fica evidenciado pela Figura 23, diodo 1. O Au não pode ser identificado porque a amostra foi metalizada com esse mesmo elemento. O Cu pode ser encontrado em grande quantidade no diodo em quase toda sua extensão. O Ag foi identificado também no diodo, contornando-o, como uma camada de proteção. Por ser um elemento de elevado valor de mercado, representa a possibilidade de exploração também desse metal, mas não foi quantificado no presente estudo. A presença do Br foi identificada nas partes externas, revestindo o *chip* e também a placa. Ele é utilizado como retardante de chamas e é usado em equipamentos eletroeletrônicos para tal finalidade. O Ti aparece em grande quantidade na peça em formato de T no *chip*, indicando que ele é usado por esse fabricante no sistema de condução do *chip*, em posição contrária à do Cu. As posições em que foram encontrados o Cu e o Ti nos diodos 1 e 2 são similares.

Figura 25: Camadas de EDS avaliadas separadamente por elemento, Al, Ag, Ga e Ti, micrografia da Figura 24-a.



(a) Distribuição do Al avaliada por EDS.

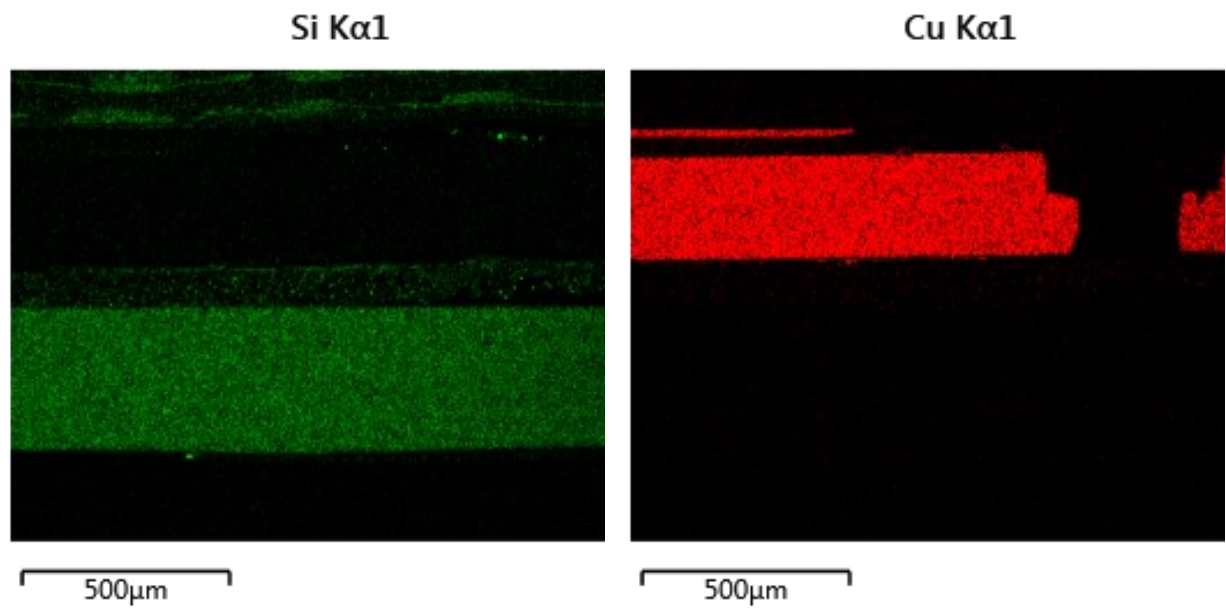
(b) Distribuição do Ag avaliada por EDS.



(c) Distribuição do Ga avaliada por EDS.

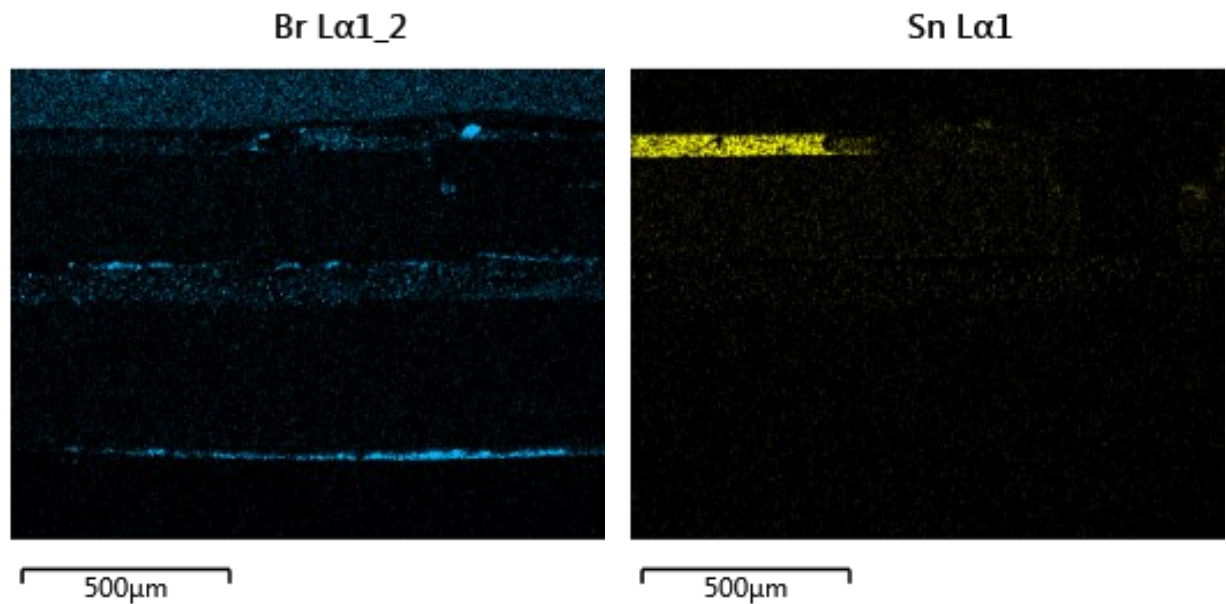
(d) Distribuição do Ti avaliada por EDS.

Figura 26: Camadas de EDS avaliadas separadamente por elemento, Si, Cu, Br e Sn, micrografia da Figura 24-a.



(a) Distribuição do Si avaliada por EDS.

(b) Distribuição do Cu avaliada por EDS.



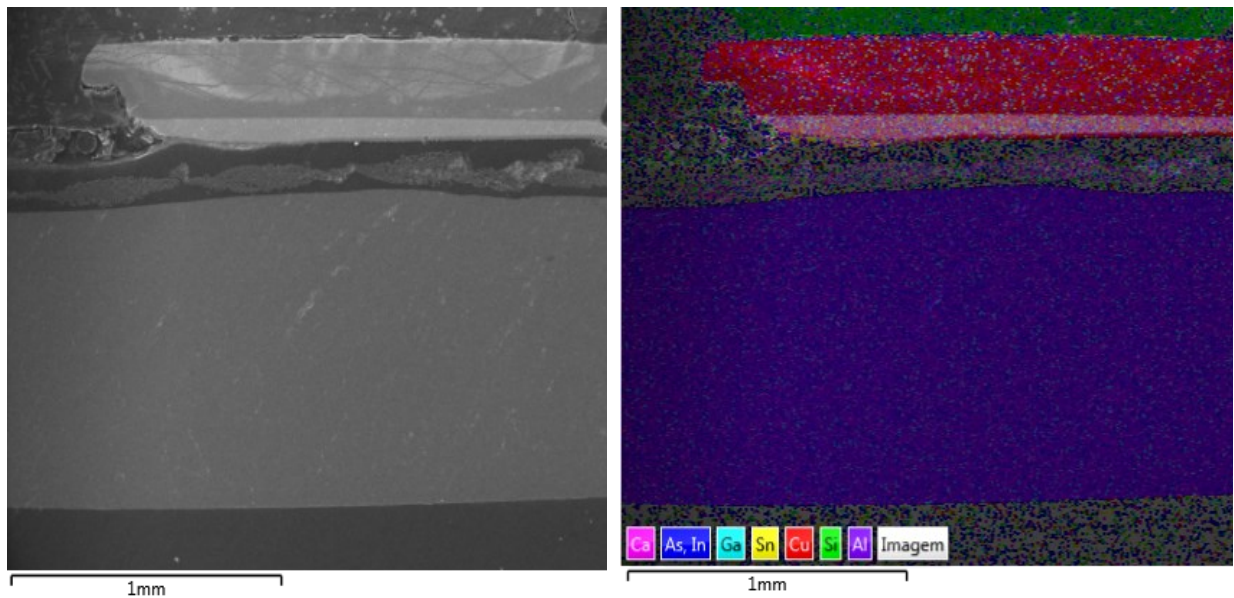
(c) Distribuição do Br avaliada por EDS.

(d) Distribuição do Sn avaliada por EDS.



Foi realizada a avaliação por MEV e EDS de uma terceira seção transversal de *chip* de LED acoplado em sua placa-suporte da amostra 2, aqui denominado diodo 3, e as micrografias são apresentadas na Figura 27, na Figura 28 e na Figura 29.

Figura 27: Micrografias da amostra 2, diodo 3, corte transversal LED acoplado à placa-suporte, metalização em Au.

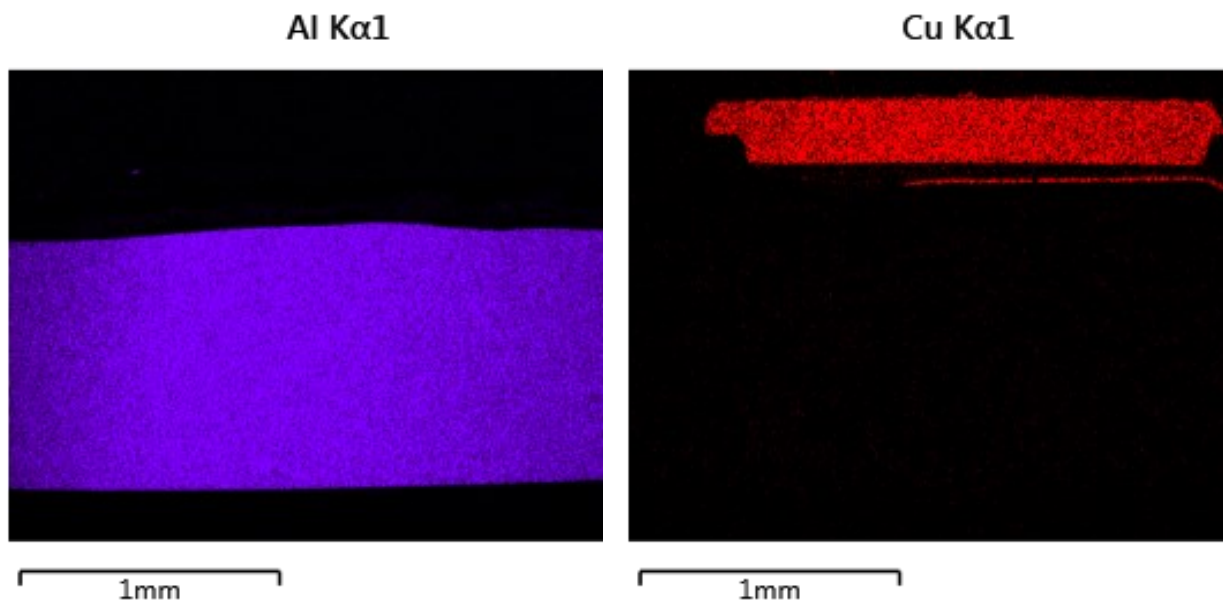


(a) Micrografia do diodo 3.

(b) Camadas de EDS, elementos Ca, As, In, Ga, Sn, Cu, Si e Al.

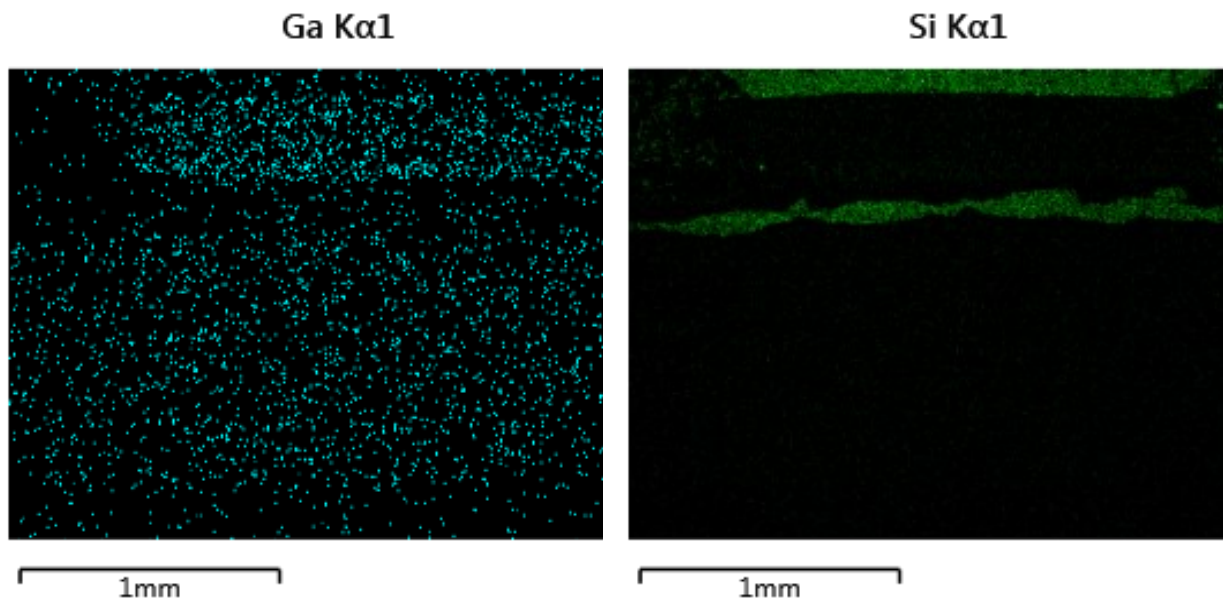
Diferentemente dos diodos 1 e 2, Br, Ti e Ag não foram identificados. O Ga aparece em maior quantidade do que no diodo 2 mas também bastante disperso, ligeiramente concentrado no *chip*. O Sn, assim como nos diodos 1 e 2, aparece como uma camada, provavelmente a solda. O Si aparece em quantidade consideravelmente menor quando comparada ao diodo 2, revestindo o *chip*, sendo uma camada superior e outra inferior, assim como o Ca, que ocupa exatamente a mesma posição. Diferentemente do diodo 2, no diodo 3 a placa-suporte é toda composta por Al, assim como o diodo 1, apresentado na Figura 23, letra I. Foi possível concluir que a maior parte das lâmpadas avaliadas possuía a placa-suporte fabricada em Al, em função da inspeção visual e também da elevada porcentagem encontrada na avaliação da composição química da amostra processada pela rota A.

Figura 28: Camadas de EDS avaliadas separadamente por elemento, Al, Cu, Ga e Si, micrografia da Figura 27-a, diodo 3.



(a) Distribuição do Al avaliada por EDS.

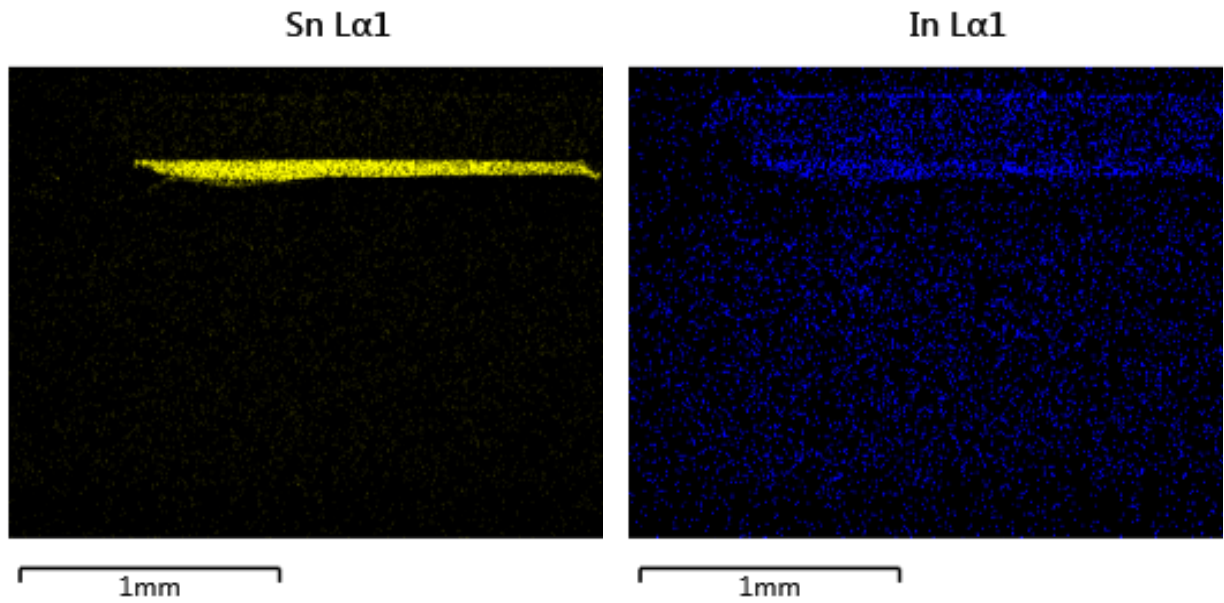
(b) Distribuição do Cu avaliada por EDS.



(c) Distribuição do Ga avaliada por EDS.

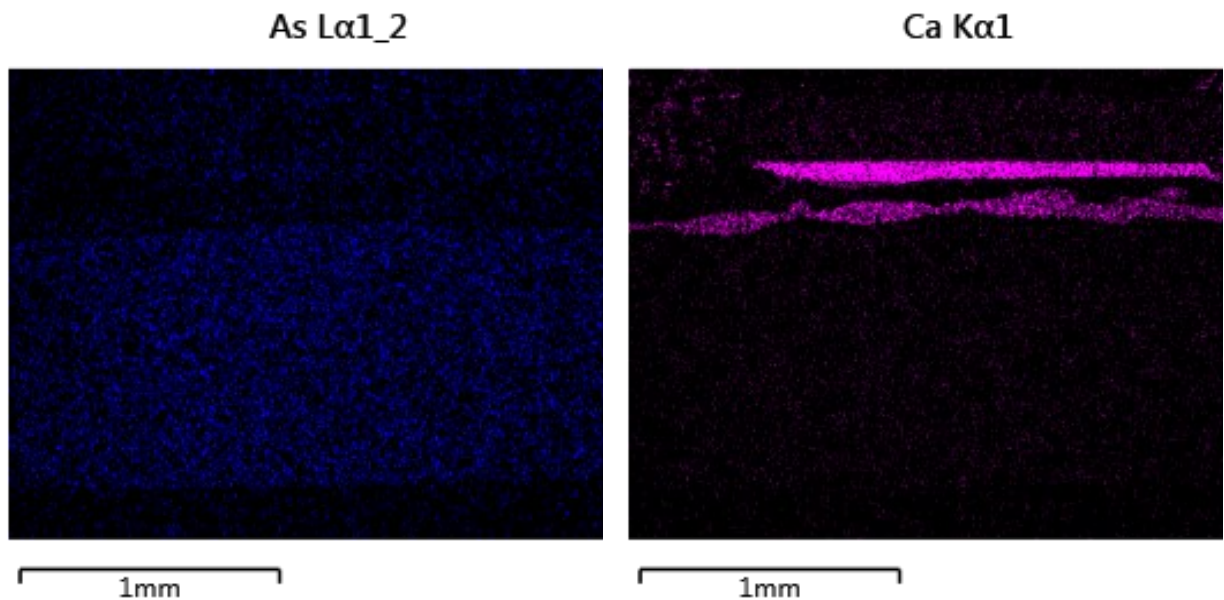
(d) Distribuição do Si avaliada por EDS.

Figura 29: Camadas de EDS avaliadas separadamente por elemento, Si, Cu, Br e Sn, micrografia da Figura 27-a, diodo 3.



(a) Distribuição do Sn avaliada por EDS.

(b) Distribuição do In avaliada por EDS.



(c) Distribuição do As avaliada por EDS.

(b) Distribuição do Ca avaliada por EDS.

Assim como no diodo 2, o Cu foi encontrado em grande concentração no diodo 3, corroborando as composições químicas obtidas via ICP-AES e ICP-MS. O In foi encontrado no diodo 3 de forma dispersa, ligeiramente concentrado no *chip*, de modo similar à posição

ocupada pelo Ga. O As foi encontrado no diodo 3, de forma dispersa, mas mais concentrado na placa-suporte, indicando que, a depender do fabricante, o As pode estar presente também nessa parte da lâmpada, diferentemente das outras amostras avaliadas por MEV no presente trabalho.

Pela observação dos resultados, é possível dizer que o Ga se encontrae ligado ao N, e que As pode estar presente ou não a depender do fabricante, e é possível pensar que sua utilização poderia, em princípio, ser suprimida, uma vez que é um elemento tóxico. Além do Cu, do Ga e do In, o Ti e o Ag são elementos que podem estar presentes nas lâmpadas a depender do fabricante e, por serem elementos de valor econômico, indicam potencial para recuperação. É possível dizer que as lâmpadas de LED contêm elementos de valor econômico, conforme aqui exposto, e podem ser uma importante fonte secundária de alguns metais. Um maior conhecimento sobre as fases minerais presentes contribui para busca por alternativas de recuperação desses metais.

### **5.3. Ensaio de lixiviação**

O processo de lixiviação pode ser afetado por alguns parâmetros, dentre eles o potencial hidrogeniônico (pH) e o potencial de oxirredução (Eh). Diagramas de estabilidade (Eh-pH) contribuem para o entendimento do comportamento do sistema de acordo com a temperatura e as atividades das espécies dissolvidas, e foram calculados usando Outokumpu HSC Chemistry® para Windows, versão 6.0. Os sistemas considerados foram Al-Cl-Ga-H<sub>2</sub>O, Cu-Cl-Ga-H<sub>2</sub>O, As-Ga-Cl-H<sub>2</sub>O e Fe-In-Ga-Cl-H<sub>2</sub>O por serem elementos de maior interesse ou por estarem presentes em maior concentração no resíduo avaliado no presente estudo. As concentrações de cada metal inseridas como dados de entrada no HSC para simulação foram calculadas a partir dos dados apresentados na Tabela 11, considerando ainda condições de um ensaio em meio clorídrico, concentração de 4 mol/L, razão S:L 1:20, temperatura de 25°C e pressão de 1 atm. Os resultados são apresentados da Figura 30 até a Figura 33.

Figura 30: Diagrama de estabilidade do sistema Al-Cl-Ga-H<sub>2</sub>O (4 mol/L HCl, 0,154 mol/L Al, 2,152x10<sup>-5</sup> mol/L Ga).

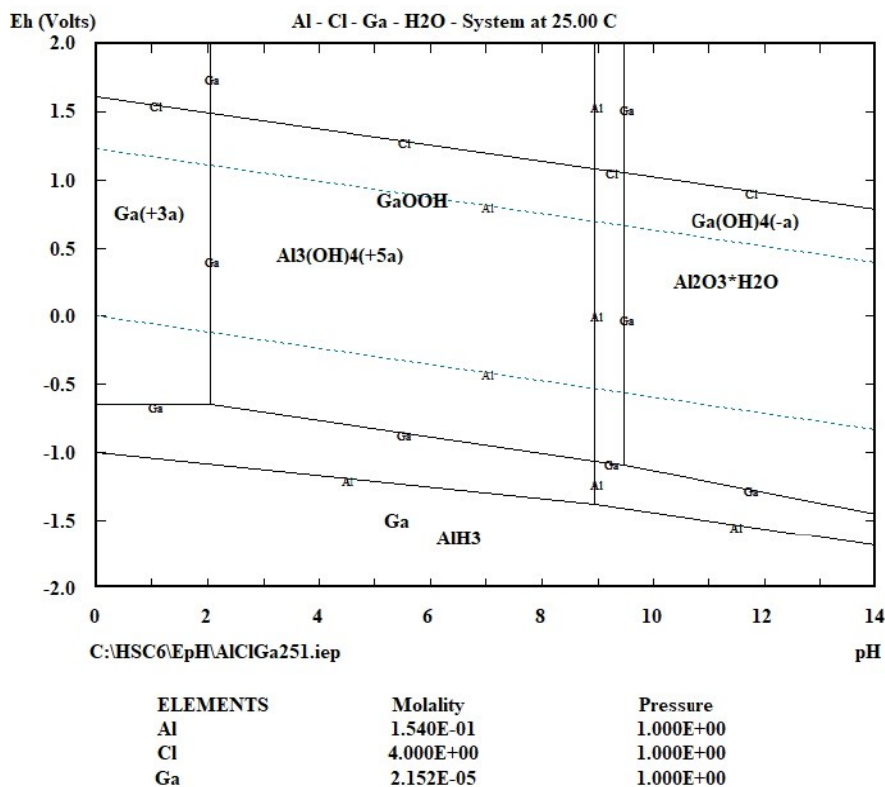


Figura 31: Diagrama de estabilidade do sistema Cu-Cl-Ga-H<sub>2</sub>O (4 mol/L HCl, 2,727x10<sup>-1</sup> mol/L Cu, 2,152x10<sup>-5</sup> mol/L Ga).

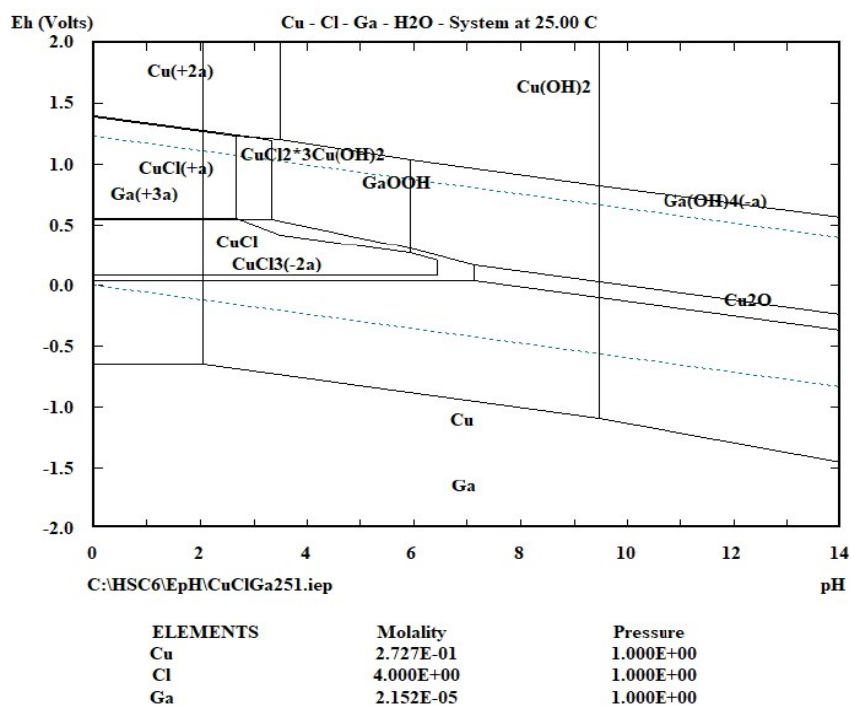


Figura 32: Diagrama de estabilidade do sistema As-Cl-Ga-H<sub>2</sub>O (4 mol/L HCl,  $2,6 \times 10^{-4}$  mol/L As,  $2,152 \times 10^{-5}$  mol/L Ga).

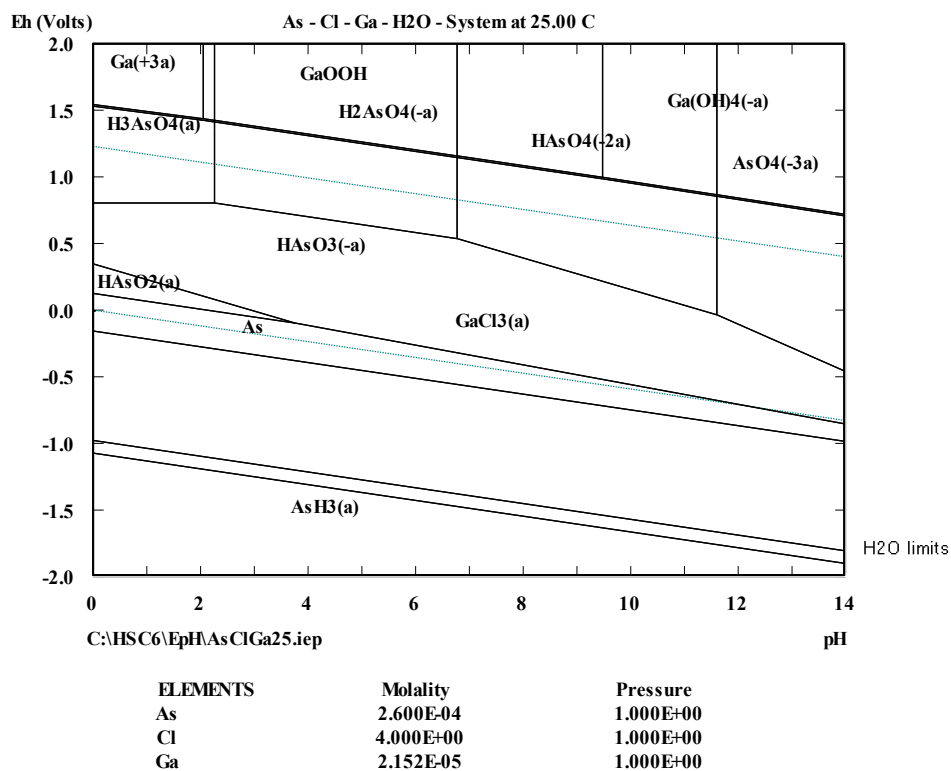
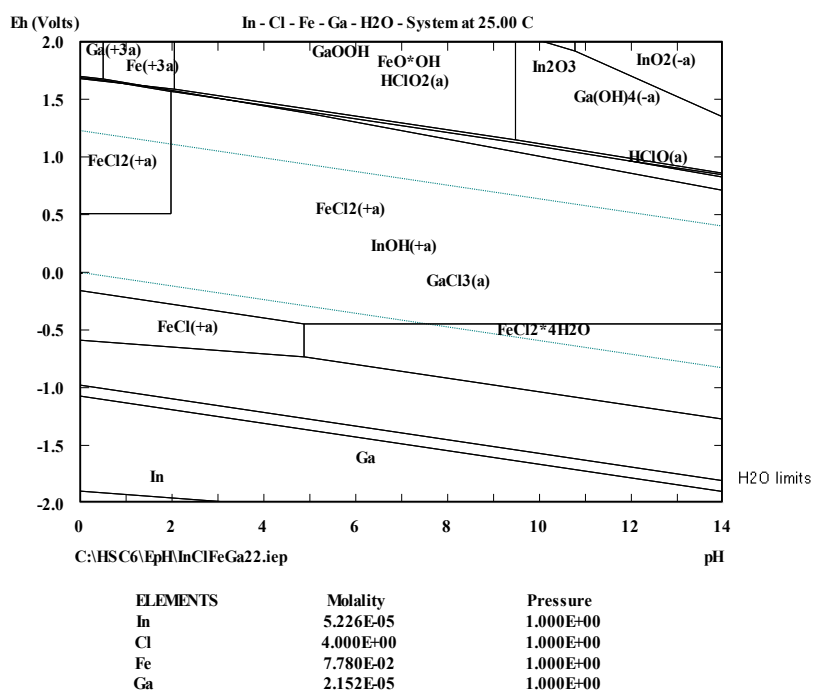


Figura 33: Diagrama de estabilidade do sistema In-Cl-Fe-Ga-H<sub>2</sub>O (4 mol/L HCl,  $7,78 \times 10^{-2}$  mol/L Fe,  $2,152 \times 10^{-5}$  mol/L Ga,  $5,226 \times 10^{-5}$  mol/L In).



As espécies principais consideradas foram os óxidos, hidróxidos e espécies que podem ser formadas entre eles. Pela análise dos diagramas é possível verificar as espécies  $\text{Ga}^{+3}$ ,  $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{+5}$ ,  $\text{FeCl}_2^+$ ,  $\text{InOH}^+$ ,  $\text{HAsO}_3^-$  e  $\text{CuCl}_3^{-2}$  localizadas dentro da faixa de solubilização da água em pHs ácidos. Entretanto, o Cu necessita de meios oxidantes para que seja solubilizado. Oxigênio e cloretos de Cu ou de Fe são agentes oxidantes usualmente aplicados na dissolução do Cu em soluções de HCl e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (HE *et al.*, 2020; HASHEMZADEH e LIU, 2020). Caso a lixiviação seja conduzida em meio nítrico, provavelmente o Cu será lixiviado, conforme reportado em alguns estudos citados anteriormente (LEE e NAM, 1998; CHEN *et al.*, 2012; HU *et al.*, 2015).

Na Tabela 16 são apresentadas as principais reações teóricas de solubilização dos metais avaliados neste estudo em meio clorídrico.

Tabela 16: Principais equações teóricas de solubilização de metais em meio clorídrico.

Reações	Fonte
$2\text{Al}_{(s)} + 6\text{HCl}_{(aq)} \rightarrow 2\text{Al}^{3+}_{(aq)} + 3\text{H}_{2(g)} + 6\text{Cl}^{-}_{(aq)}$	Vogel (1981)
$\text{As}_2\text{O}_{3(s)} + 6\text{HCl}_{(aq)} \rightarrow 2\text{As}^{3+}_{(aq)} + 6\text{Cl}^{-}_{(aq)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	Vogel (1981)
$\text{Fe}_{(s)} + 2\text{HCl}_{(aq)} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2\text{HCl}_{(aq)} + \text{H}_{2(g)}$	Vogel (1981)
$\text{Ga}(\text{NH}_2)_3(s) + 3\text{HCl}_{(aq)} \rightarrow \text{GaCl}_3(aq) + 3\text{NH}_3(aq)$	Okamoto, Takada e Mochizuki (1996)
$\text{In}_2\text{O}_{3(s)} + 6\text{H}^{+}_{(aq)} \rightarrow 2\text{In}^{3+}_{(aq)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	Li <i>et al.</i> (2011)

### 5.3.1. Primeira etapa de lixiviação

As eficiências médias de lixiviação obtidas nessa etapa são apresentadas na Tabela 17. Pela observação dos valores de recuperação obtidos, pode-se dizer que os 6 metais avaliados foram solubilizados, com porcentagens bastante variadas, como era esperado em função das diferenças dos parâmetros de processo utilizados e por se tratar de elementos diferentes. Na Tabela 17 estão grifadas as 2 maiores porcentagens de recuperações para cada um dos metais avaliados e é possível perceber que no ensaio J foi observada a melhor recuperação de 4 dos metais avaliados, sendo eles Ga, In, As e Au, exceto Cu e Fe. As condições operacionais

desse ensaio foram consideradas as mais interessantes dentre as condições avaliadas no presente trabalho.



Tabela 17: Eficiências de lixiviação médias, 25°C, agitação de 200 rpm, por 24 horas, amostra rota A (guilhotina, moinho de barras e peneiramento) ensaios A a N, amostra rota B (soprador e moinho de panelas) ensaios O a Q.

Ensaio	Conc. M	Ag. lixivante	Razão S:L	%Ga	DP	%Au	DP	%Al	DP	%Cu	DP	%Fe	DP	%In	DP
A	2	HCl	01:04	32,28	0,05	3,85	0,01	31,90	0,01	0,07	0,00	24,99	0,01	17,46	0,00
B	2	HCl	01:10	54,56	0,01	6,22	0,00	41,58	0,01	0,23	0,00	37,63	0,01	35,24	0,01
C	2	HCl	01:20	68,52	0,02	6,93	0,00	43,80	0,04	33,24	0,16	46,20	0,03	46,72	0,01
D	2	HNO <sub>3</sub>	01:04	23,51	0,02	2,48	0,00	24,21	0,01	3,05	0,00	18,40	0,01	15,55	0,00
E	2	HNO <sub>3</sub>	01:10	49,13	0,01	6,68	0,00	36,96	0,01	35,44	0,00	33,40	0,02	31,05	0,01
F	2	HNO <sub>3</sub>	01:20	65,38	0,03	7,43	0,01	43,85	0,01	45,86	0,04	42,98	0,04	44,39	0,02
G	2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	01:04	20,30	0,00	2,44	0,00	34,90	0,00	0,01	0,00	26,00	0,00	17,64	0,00
H	4	HCl	01:04	39,99	0,00	4,97	0,00	35,99	0,01	1,52	0,00	28,32	0,01	18,26	0,00
I	4	HCl	01:10	56,01	0,00	6,99	0,01	43,64	0,02	8,29	0,01	33,55	0,02	30,59	0,01
J	4	HCl	01:20	79,08	0,09	7,44	0,01	71,38	0,36	26,86	0,01	38,81	0,04	47,15	0,02
K	4	HNO <sub>3</sub>	01:04	22,99	0,06	3,23	0,01	30,14	0,03	41,77	0,00	14,93	0,10	17,93	0,01
L	4	HNO <sub>3</sub>	01:10	52,35	0,01	5,80	0,00	39,85	0,01	47,56	0,06	42,35	0,02	31,88	0,02
M	4	HNO <sub>3</sub>	01:20	67,60	0,00	8,59	0,02	45,49	0,02	38,85	0,04	42,39	0,03	40,71	0,01
N	4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	01:10	40,25	0,00	5,90	0,00	-	-	-	-	-	-	49,59	0,00
AMOSTRA ROTA B															
O	2	HCl	01:20	19,39	3,43	- *	-	29,44	0,01	0,55	0,04	15,92	0,20	- *	-
P	4	HCl	01:20	19,37	0,10	- *	-	34,28	0,03	4,98	2,09	11,92	0,79	- *	-
Q	4	HCl	01:33	12,74	0,27	- *	-	38,8	0,12	16,73	11,02	12,58	0,81	- *	-

\* Não foi possível avaliar devido a limitações analíticas, principalmente em função da diluição a que foram submetidas as amostras, o que foi necessário em razão de o pH ser geralmente inferior a 1 e também da diferença da grandeza das concentrações entre os elementos coexistentes na amostra.

Dentre os elementos avaliados, o Au foi o que apresentou menor porcentagem média de recuperação, o que era esperado, pois a dificuldade de lixiviação desse elemento é conhecida em função de sua elevada estabilidade. Nos ensaios J e C, as recuperações de Au foram 7,4% e 6,9% respectivamente. O Au não pôde ser avaliado nos ensaios realizados com a amostra B. O ensaio I, apesar de ter apresentado uma eficiência de lixiviação de Ga inferior aos ensaios J e C, apresentou menor lixiviação de Al, Cu e Fe.

O Ga foi o elemento que apresentou maior eficiência de lixiviação. As porcentagens de solubilização desse metal, assim como o Au, foram mais elevadas também nos ensaios J e C, sob ação do lixivante HCl, 1:20, concentrações 4 mol/L e 2 mol/L respectivamente. Mesmo considerando a melhor solubilização de Ga obtida, as eficiências de lixiviação obtidas são inferiores a quase todos estudos reportados na literatura, resumidos na Tabela 3, exceto o trabalho de Swain *et al.* (2015b) e o de Chen *et al.* (2012). Swain *et al.* (2015b) estudaram a lixiviação de resíduos da produção de GaN e InGaN e, mesmo trabalhando em temperaturas superiores às usadas no presente trabalho, a eficiência foi inferior à encontrada no presente estudo. Chen *et al.* (2012) reportaram a lixiviação de 99,9% de Ga a partir de resíduos de *wafers* de Si em solução de HNO<sub>3</sub>, 4 mol/L, à temperatura ambiente. Nesse tipo de resíduo, o Ga se encontra na forma de GaAs, diferentemente do que acontece no presente estudo, em que o Ga está ligado ao N, o que pode justificar a diferença entre as eficiências de lixiviação.

No estudo reportado por Gupta, Mudhar e Singh (2007), os autores obtiveram uma eficiência de lixiviação de 91,0%, usando uma razão 1:10, à temperatura ambiente, sem agitação, 24 horas. Era esperada uma eficiência de lixiviação similar no presente estudo. Entretanto, o tipo de resíduo de LED não foi especificado pelos autores e nem a fase mineral em que o Ga se encontra no resíduo e, pela comparação entre a composição do lixiviado obtido por eles e o obtido neste estudo, é possível inferir que os tipos de LED são distintos, o que justifica a diferença nas eficiências de recuperação do Ga. Outro ponto que diferencia os estudos é que a granulometria dos resíduos não foi citada por esses autores, o que pode ser também uma justificativa para que eles tenham obtido uma recuperação mais elevada do Ga.

Os demais estudos, conforme explicitado antes, propõem rotas que trabalham eventualmente com pré-tratamento térmico e lixiviação com aquecimento e ainda eventualmente sob pressão e por isso as eficiências de recuperação são maiores. Uma avaliação econômica comparativa entre os processos pode ser realizada para verificação de qual a melhor opção em termos econômicos e operacionais, uma vez que as rotas propostas envolvem maior gasto energético

e são mais dispendiosas, mas apresentam eficiências de recuperação de Ga acima de 90,0%, enquanto no presente estudo a maior eficiência de lixiviação atingida foi de 79,1%. Uma diferença comum a quase todos os estudos reportados é a temperatura de lixiviação adotada.

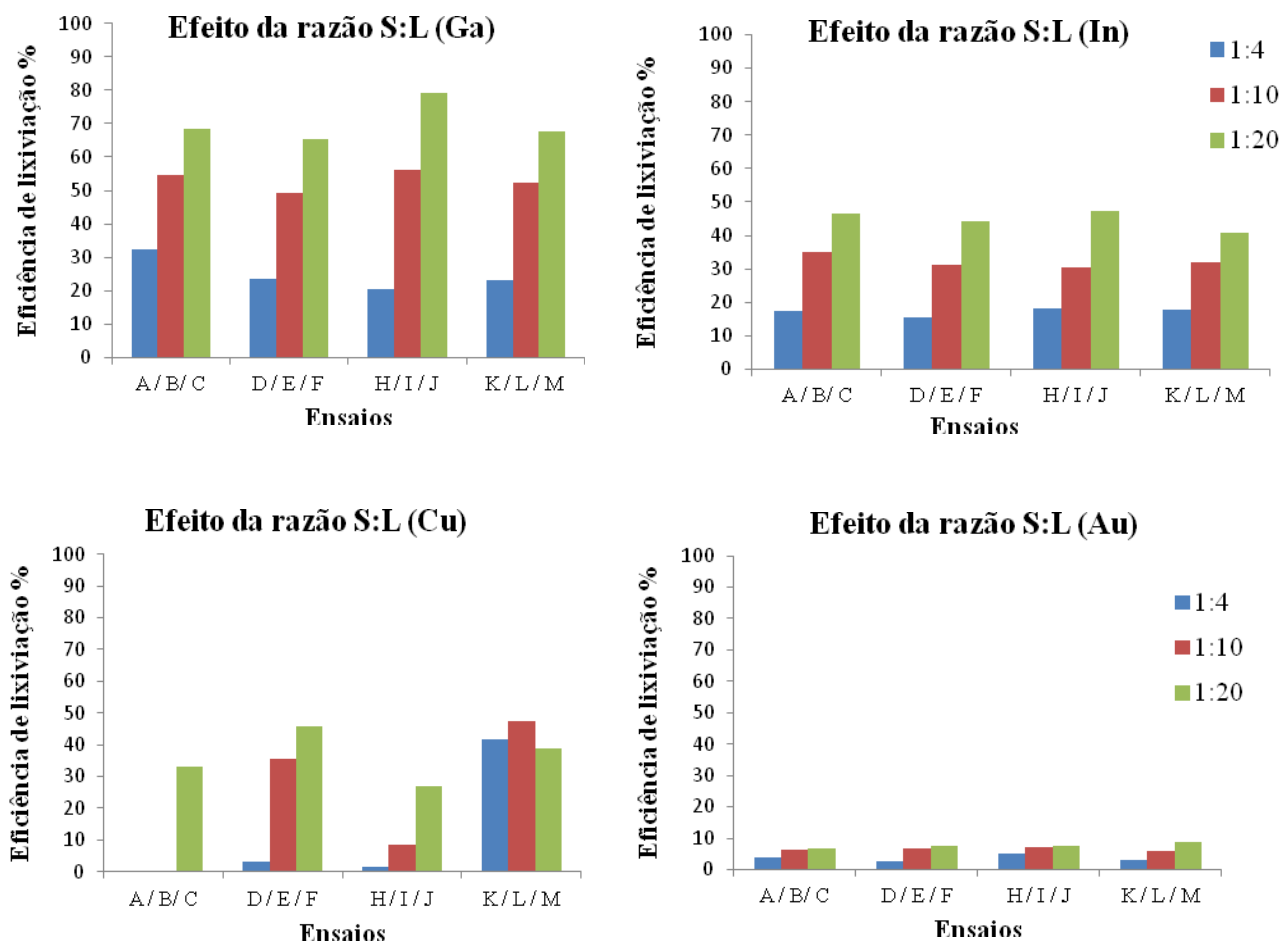
As recuperações de Ga nos ensaios realizados com amostra B foram consideravelmente inferiores quando comparadas aos ensaios realizados com a amostra A. Uma possível justificativa é a diferença na granulometria das amostras, já que a composição química é semelhante e foram submetidas às mesmas condições operacionais. Mais de 50,0% da amostra obtida pela rota A está abaixo de 212  $\mu\text{m}$ , enquanto apenas 13,0% da amostra obtida pela rota B se encontra nessa granulometria.

O efeito de cada um dos parâmetros foi discutido separadamente neste tópico.

#### O efeito da razão sólido:líquido

Na Figura 34 são apresentados os resultados em função da eficiência de recuperação dos principais metais de interesse. É possível observar que, quanto menor a razão S:L, maior foi a recuperação desses metais para quase todas as condições testadas, ou seja, quanto maior o contato do resíduo com a solução lixiviante e quanto maior a disponibilidade de ácido, maior foi a solubilização. As exceções foram os ensaios K, L e M, solução de 4 mol/L de  $\text{HNO}_3$ , nos quais a maior recuperação do Cu foi na razão 1:10, seguida por 1:4 e depois 1:20.

Figura 34: Efeito da razão S:L, etapa 1 de lixiviação.

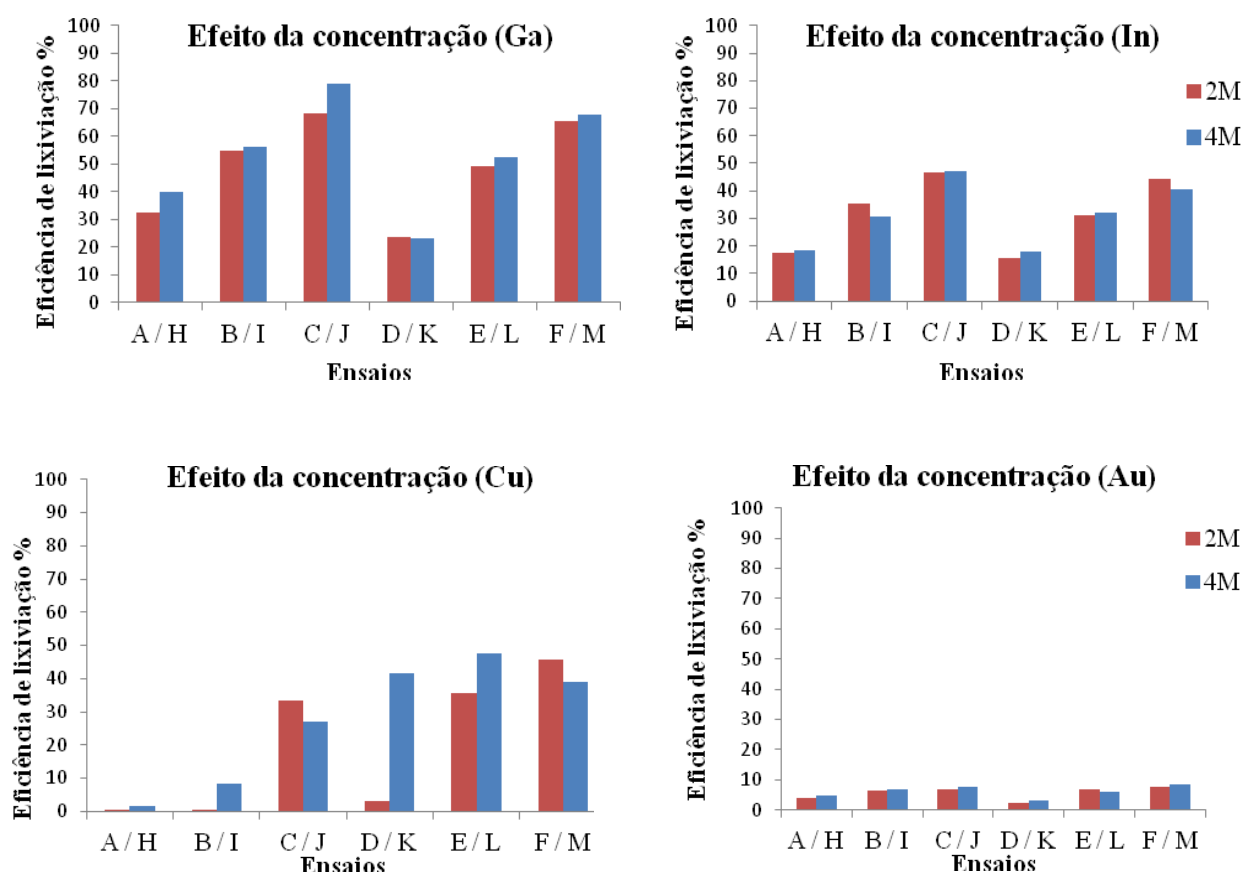


### O efeito da concentração

De maneira geral, para o Ga e para o Au, quanto maior a concentração da solução usada, maior foi a solubilização desses metais, ou seja, quanto maior a disponibilidade de ácido, maior a solubilização dos elementos (Figura 35).

Para o In, o efeito da concentração parece não influenciar tanto nos resultados de dissolução nas condições aqui avaliadas. As diferenças mais expressivas foram entre os ensaios B e I (HCl, 1:10) e F e M (HNO<sub>3</sub>, 1:20) e, ao contrário do Ga e do Au, quanto menor a concentração do ácido, maior foi a dissolução do In. Uma hipótese seria a presença predominante de espécies neutras em solução, em função da concentração de HCl presente no meio. Conforme apresentado por Deferm *et al.* (2017), a espécie  $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^+$  é predominante em 0-1 mol/L HCl, enquanto  $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$  predomina entre 1-6 M HCl, que é neutra e insolúvel.

Figura 35: Efeito da concentração, etapa 1 de lixiviação.



A dissolução do Cu foi mais expressiva nos ensaios realizados em meio nítrico, que favorece a reação desse metal: ensaios D, E, F, K, L e M. Para os ensaios realizados sob a ação desse ácido, nas razões S:L 1:4 e 1:10, quanto maior a concentração, maior foi a dissolução do Cu. Para o ensaio de S:L 1:20, a maior dissolução ocorreu no ensaio de menor concentração do ácido.

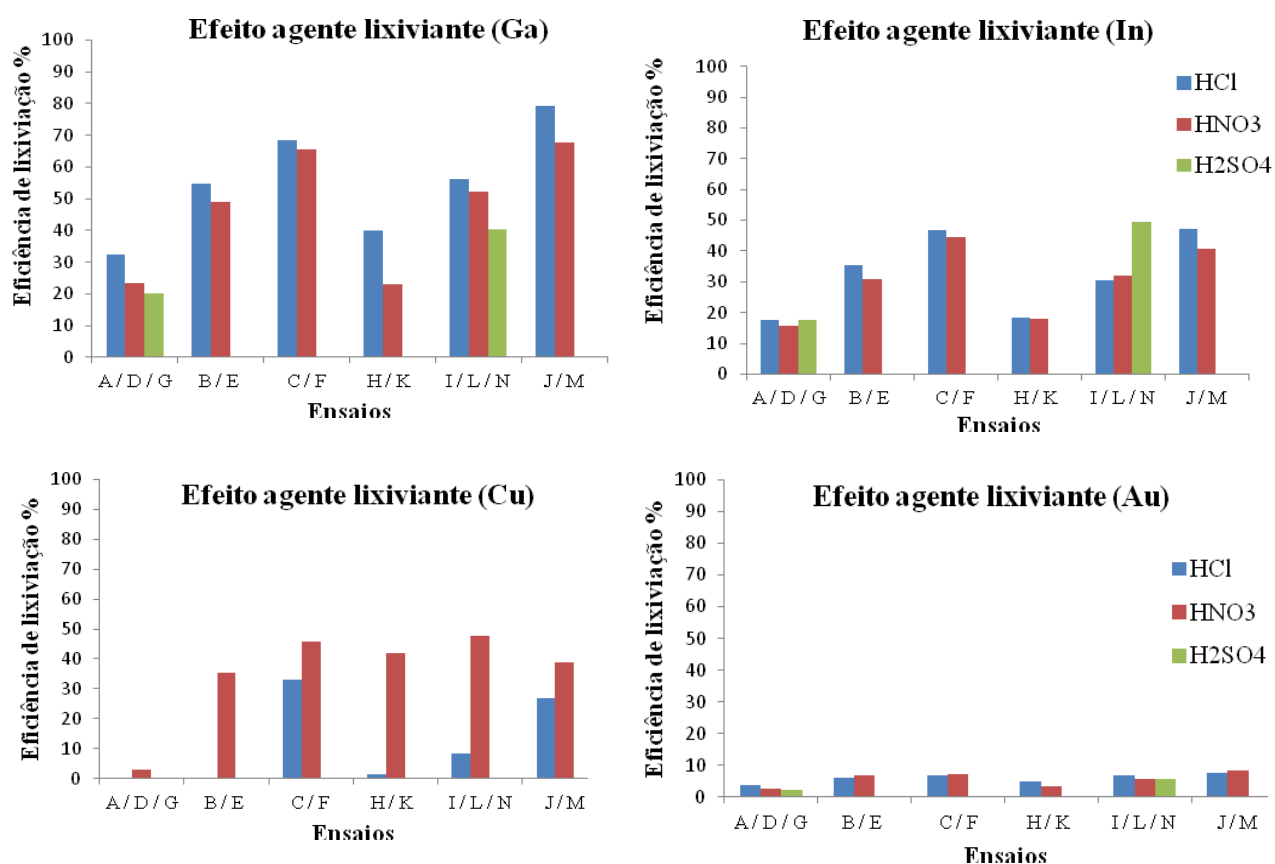
#### O efeito do agente lixiviante

O efeito do agente lixiviante pode ser avaliado pela observação da Figura 36. Em relação à solubilização do Ga, pode-se observar que o HCl apresentou melhor eficiência de lixiviação corroborando Chen, Hsu e Wang (2018) e Lu *et al.* (2018), que concluíram ser o HCl o melhor agente lixiviante para o Ga em detrimento de  $H_2SO_4$  e  $HNO_3$ .

Em relação ao ácido sulfúrico, os ensaios realizados com esse ácido apresentaram problemas durante seu desenvolvimento, a reação desprendia muitos gases e a vedação do erlenmeyer não foi capaz de conter o líquido e o sólido ali dentro. Além disso, nos ensaios em que foi

possível chegar até o final da lixiviação, a solução obtida era bastante viscosa e difícil de ser filtrada, e por isso são apresentados resultados de somente duas condições com esse ácido.

Figura 36: Efeito do agente lixiviante, etapa 1 de lixiviação.



Avaliando o efeito do agente lixiviante, pode-se afirmar que  $\text{HCl} > \text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4$  para lixiviação do Ga, corroborando Swain *et al.* (2015b). Esse resultado contradiz Chen, Hsu e Wang (2018) e Lu *et al.* (2018), que reportam o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como melhor agente lixiviante para o Ga em detrimento do  $\text{HNO}_3$ . De acordo ainda com Swain *et al.* (2015b), a sequência  $\text{HCl} > \text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4$  é a suportada pela teoria HSAB (do inglês *hard and soft acid and bases*), de forma que o  $\text{Ga}^{+3}$  é o um ácido duro e o  $\text{Cl}^-$  seria uma base mais dura que  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{-2}$  respectivamente, o que explica o melhor comportamento do HCl.

Pela análise dos ensaios realizados no presente estudo, em meio clorídrico foi observada a menor lixiviação do Cu. Esse fato pode ser explicado em função de a lixiviação do Cu ser favorecida em condições oxidantes, conforme discutido anteriormente. No caso dos resíduos de LEDs, em que o Cu é o elemento de maior concentração, o fato de o Cu permanecer em fase sólida durante a lixiviação é um fato que pode beneficiar a separação dos metais.

Espera-se uma melhor homogeneização nos ensaios realizados em reator, que foram avaliados na segunda etapa de lixiviação. Os licores metálicos obtidos contêm Ga ainda em baixas concentrações em relação aos outros metais em solução uma vez que a lixiviação ácida não é muito seletiva. As maiores concentrações observadas foram de Cu 6.200 mg/L e de Al 1.950 mg/L no licor do ensaio de HCl 2 mol/L, 1:20. Para que o Ga e outros elementos presentes em concentrações menores sejam recuperados, eles precisam ser concentrados, o que será avaliado nas etapas de PSMs.

### 5.3.2. Segunda etapa de lixiviação

Após seleção das melhores condições de operação testadas na etapa 1 de lixiviação, descrita no item 5.3.1., foram realizados ensaios nas condições 2 mol/L e 4 mol/L de HCl, 200 rpm, temperatura 25°C. As curvas de reação obtidas, que indicam as eficiências de lixiviação em função do tempo de reação, são apresentadas na Figura 37 para Ga e In, na Figura 38 para Al e Cu e na Figura 39 para As e Fe, e os valores que geraram as curvas são apresentados na Tabela 18.

Figura 37: Eficiência de lixiviação do Ga e do In em função do tempo, ensaios HCl 2 mol/L e 4 mol/L, 200 rpm, 25°C.

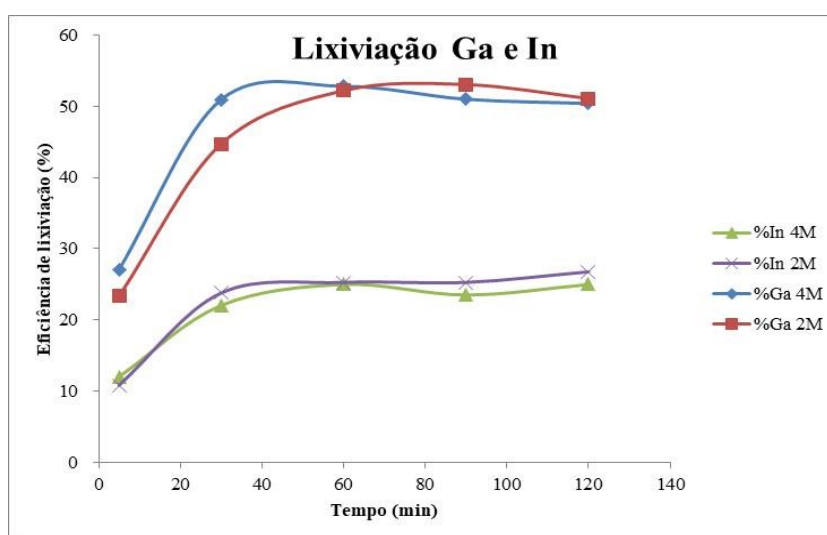
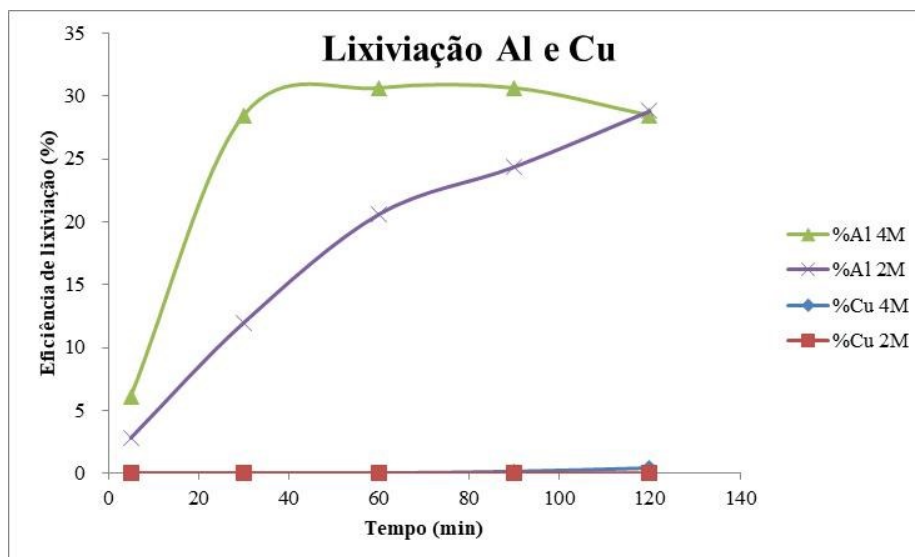


Figura 38: Eficiência de lixiviação do Al e do Cu em função do tempo, ensaios HCl 2 mol/L e 4 mol/L, 200 rpm, 25°C.





De maneira geral, as eficiências de lixiviação foram inferiores às obtidas nos ensaios realizados em *shaker*, na etapa 1 da presente tese, sem exceção. Esse comportamento não era esperado já que a homogeneização promovida pelo agitador do reator é mais eficiente do que a agitação promovida pelo *shaker*. Entretanto, houve as paradas na agitação para coleta das alíquotas ao longo do tempo de reação e para reposição de solução de ácido clorídrico, na concentração que estava sendo realizado o ensaio, e também houve perdas de sólidos que ficaram aderidos aos bicos da pipeta automática durante as coletas, o que justifica as menores eficiências obtidas.

As eficiências de lixiviação do Ga e do In obtidas para 2 mol/L e 4 mol/L foram similares entre si, 51,1% e 50,4% para Ga e 26,8% e 25,0% para o In, respectivamente, assim como as curvas apresentaram tendências similares (Figura 37). No ensaio realizado com a solução de 2 mol/L, a solubilização do Ga foi ligeiramente superior à solução de 4 mol/L, o que não se esperava, uma vez que a solução de 4 mol/L na etapa anterior apresentou resultados superiores de solubilização. O comportamento do In em relação à concentração do HCl nessa etapa foi semelhante o da etapa anterior, mostrando-se, em princípio, independente da concentração.

As curvas obtidas para solubilização do Al, 2 mol/L e 4 mol/L apresentaram tendências diferentes mas finalizando com a mesma recuperação independentemente da concentração do ácido. O Cu foi pouco solubilizado nos 2 ensaios, como esperado. A eficiência de lixiviação do Al caiu consideravelmente em relação à etapa 1 de lixiviação, em que a recuperação chegou a 71,4%. As curvas do Fe e do As apresentaram diferentes tendências entre si. A

solubilização do As foi maior no ensaio com solução de 2 mol/L, diferentemente da etapa 1 do presente estudo.

Figura 39: Eficiência de lixiviação do Fe e do As em função do tempo, ensaios HCl 2 mol/L e 4 mol/L, 200 rpm, 25°C.

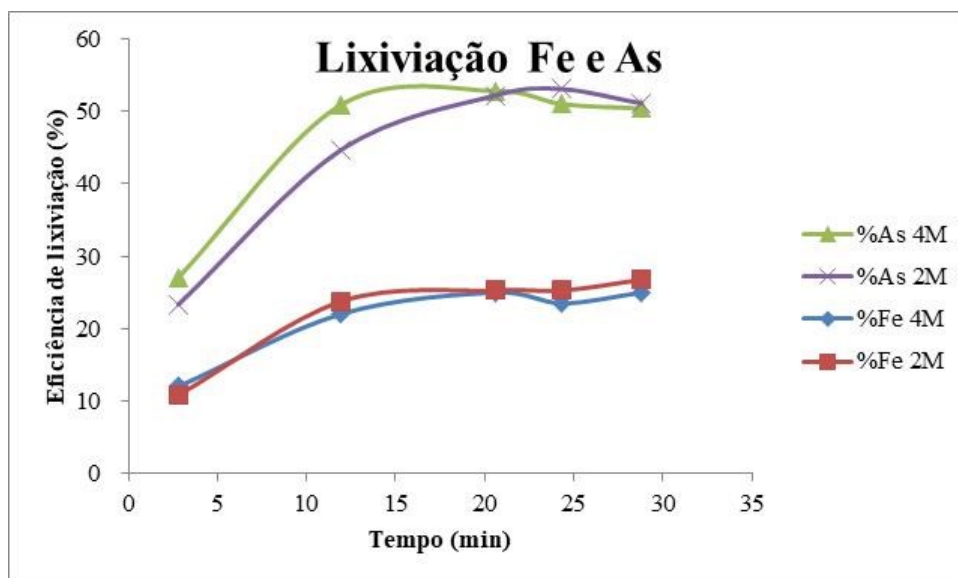


Tabela 18: Eficiências de lixiviação, ensaios em reator por 2 horas, concentrações de 2 mol/L e 4 mol/L de HCl, 200 rpm, temperatura 25°C.

	Tempo (min)	Ga %	As %	In %	Fe %	Cu %	Al %
2 mol/L, 1:20, HCl	5	23,36	0,55	10,86	4,00	0,01	2,81
	30	44,71	42,32	23,80	12,69	0,01	11,96
	60	52,19	79,93	25,29	12,26	0,01	20,59
	90	53,05	51,72	25,29	19,45	0,01	24,36
	120	51,08	70,53	26,78	23,26	0,01	28,78
4 mol/L, 1:20, HCl	5	27,10	0,00	12,06	5,85	0,01	6,13
	30	50,92	55,78	22,06	22,99	0,01	28,45
	60	52,80	51,13	25,00	25,09	0,02	30,64
	90	50,98	46,48	23,53	22,99	0,15	30,64
	120	50,38	51,13	25,00	25,09	0,43	28,45

Na Tabela 19 são apresentadas as eficiências de lixiviação e a composição do lixiviado final obtido, também realizado em reator. Esse foi o lixiviado produzido para ser utilizado na etapa seguinte de UF. A eficiência de lixiviação do Ga se aproximou notoriamente à obtida nos ensaios realizados no *shaker*, chegando a 75,3% em 2 horas, se aproximando dos 79,1% após

24 horas no *shaker*. O reator promove uma melhor homogeneização e um melhor contato entre sólido e solução e, por isso, as eficiências foram próximas mesmo com tempos de reação bem diferentes. Os ensaios foram realizados no *shaker* com tempo maior de duração exatamente para compensar essa menor eficiência de agitação e, como pôde ser observado, essa compensação foi apropriada.

Tabela 19: Eficiências de lixiviação e composição do lixiviado final, 4 mol/L HCl, 25 °C, 1:20, 200 rpm, 2 horas.

	Ga	In	Fe	Cu	Al	Au	As
%	75,26	29,47	32,09	0,30	42,56	4,90	--
mg/L	1,21	1,90	1500,00	55,00	1900,00	0,50	ND*

ND\*: não detectado após diluição de 10x

A composição do lixiviado obtido difere consideravelmente do lixiviado reportado por Gupta, Mudhar e Singh (2007) e Gupta *et al.* (2007), cuja composição foi usada como referência na produção das soluções sintéticas utilizadas na etapa 2 de UF. Provavelmente o tipo de LED usado pelos autores era diferente do LED usado no presente estudo, pois as concentrações de Ga, Al, Cu e Fe foram diferentes. Essa diferença pode ter se intensificado em função também do ano em que foram realizadas as pesquisas, pois os estudos citados foram realizados no ano de 2007. Os LEDs evoluíram e mudaram nos anos subsequentes até a atualidade, o que pode ter provocado alterações em sua composição.

Em relação ao lixiviado obtido, considerando que foi uma etapa única de lixiviação, à temperatura ambiente e sem pré-tratamento da amostra, é possível considerar que a eficiência de lixiviação foi relativamente elevada, mas a concentração de Ga no lixiviado ainda é baixa e requer etapas de concentração. A avaliação de outras etapas de lixiviação sequenciais poderia complementar o estudo, de forma a promover maior reaproveitamento do Ga. O fato de o Cu ter sido pouco lixiviado indica que o sólido residual deve ser bastante concentrado nesse metal, o que pode ser relevante ao se considerar uma rota completa para recuperar os metais de maior interesse.

## 5.4. Ensaios de ultrafiltração

### 5.4.1. Primeira etapa de ultrafiltração

A primeira etapa de UF consistiu em usar uma solução sintética contendo somente Ga, avaliando-se diferentes pHs. Na Tabela 20 encontram-se os valores de fluxo permeado iniciais

(Jo), finais (Jf) e decaimento de fluxo. São apresentados também os valores de concentração de Ga na alimentação, no concentrado e no permeado e as respectivas recuperações.

Os decaimentos em relação ao fluxo inicial das soluções aumentaram à medida que o pH aumentou, sendo o maior decaimento de fluxo verificado no pH 4 (26,8%). Entre os testes de diferentes pHs, a limpeza da membrana foi realizada com água deionizada e a permeabilidade com água foi medida novamente. O fluxo permeado médio de água na pressão de 10 psi foi de 864,51 L/h.m<sup>2</sup>.

Tabela 20: Fluxo de permeado e recuperação de Ga, membrana Milipore 100 kDa, 10 psi e temperatura de 25°C.

		pH				
<b>Parâmetro</b>		<b>Unidade</b>	<b>2,5</b>	<b>3,0</b>	<b>3,5</b>	<b>4,0</b>
<b>Jo</b>		L/m <sup>2</sup> .h	870,66	662,46	662,46	671,92
<b>Jf</b>		L/m <sup>2</sup> .h	793,94	596,21	539,43	492,11
<b>Decaimento</b>		%	8,81	10,00	18,57	26,76
<b>Ga</b>	<b>Alimentação</b>	mg/L	31,00	31,00	31,00	31,00
	<b>Permeado</b>	mg/L	20,00	16,00	5,70	3,80
	<b>Recuperação</b>	%	35,48	48,39	81,61	87,74

A redução do fluxo de permeado e o aumento da recuperação de Ga à medida que o pH aumenta foram observados e ocorrem em função da formação de precipitado de Ga, uma vez que o aumento do pH reduz sua solubilidade. Esses resultados eram esperados e concordam com os achados de Luong e Liu (2014). Segundo esses autores, a precipitação de Ga cresce com o aumento do pH até o pH 5,85. Em pH <2,51, eles relataram 22,0% de precipitação de Ga, enquanto no pH 4,58 verificaram 88,0% de precipitação de Ga, o que pode explicar a elevação da recuperação de Ga observada. Com o avanço da UF ao longo do tempo, a tendência é a potencialização da precipitação e, conseqüentemente, também da incrustação.

Considerando as condições operacionais adotadas, a solução de pH 4,0 (87,7% de recuperação) foi identificada como a de melhor desempenho na recuperação de Ga. Ainda que

tenha tido maior decaimento de fluxo, o que já era esperado em função de maior formação de precipitado, manteve um fluxo médio em torno de aproximadamente 70,0% do fluxo com água.

#### 5.4.2. Segunda etapa de ultrafiltração

Nessa etapa, algumas outras membranas foram testadas e uma solução sintética contendo Ga, Al, Cu e Fe foi utilizada. As membranas que apresentaram melhores comportamentos em termos de estabilidade de fluxo nessa etapa foram as membranas da Milipore, 10 e 100 kDa. Os valores de fluxo de permeado iniciais ( $J_o$ ), finais ( $J_f$ ) e decaimento total de fluxo ( $(J_w - J_f)/J_w$ ), avaliada em diferentes pHs, valores de concentração da alimentação e do permeado e bem como as porcentagens de recuperação de Ga, Cu, Al e Fe são apresentados na Tabela 21 e Tabela 22.

Tabela 21: Fluxos de permeado inicial ( $J_o$ ), água ( $J_w$ ) e final ( $J_f$ ), decaimento de fluxo, concentrações da alimentação, de permeado e resultados de recuperação de Al, Cu, Fe e Ga, solução sintética, UF, membrana Milipore 100 kDa, pressão 15 psi.

<b>Membrana 100 kDa</b>			<b>pH</b>				
Parâmetro	Unidade	2,6	3,1	3,6	4,0	4,5	
$J_o$	L/m <sup>2</sup> .h	489,03	331,55	329,09	306,99	288,84	
$J_f$	L/m <sup>2</sup> .h	407,41	292,06	318,13	287,72	273,39	
$J_w$	L/m <sup>2</sup> .h	501,36	498,16	327,39	310,95	323,25	
Decaimento total de fluxo	%	18,74	41,37	2,83	7,47	15,43	
<b>Ga</b>	Alimentação	mg/L	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
	Permeado	mg/L	5,10	2,10	<0,50	<0,50	<0,50
	Recuperação	%	36,25	73,75	93,75	93,75	93,75
<b>Al</b>	Alimentação	mg/L	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
	Permeado	mg/L	9,10	8,10	8,30	6,20	5,00
	Recuperação	%	9,00	19,00	17,00	38,00	50,00
<b>Cu</b>	Alimentação	mg/L	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
	Permeado	mg/L	2,50	1,10	1,00	1,30	2,00
	Recuperação	%	0,00	45,00	50,00	35,00	0,00
<b>Fe</b>	Alimentação	mg/L	24,00	24,00	24,00	24,00	24,00
	Permeado	mg/L	15,00	3,20	<0,10	<0,10	0,13
	Recuperação	%	37,50	86,67	99,58	99,58	99,46

Tabela 22: Fluxos de permeado inicial (Jo), água (Jw) e final (Jf), decaimento total de fluxo, concentrações da alimentação, de permeado e resultados de recuperação de Al, Cu, Fe e Ga, solução sintética, UF, membrana Milipore 10 kDa, 20 psi.

Membrana 10 kDa		pH				
Parâmetro	Unidade	2,6	3,1	3,6	4,0	
Jo	L/m <sup>2</sup> .h	31,64	45,15	45,40	43,11	
Jf	L/m <sup>2</sup> .h	30,52	45,05	44,14	41,74	
Jw	L/m <sup>2</sup> .h	56,23	57,81	54,15	51,01	
Decaimento total de fluxo	%	45,72	22,07	18,48	18,18	
Ga	Alimentação	mg/L	8,00	8,00	8,00	8,00
	Permeado	mg/L	1,10	<0,50	<0,50	<0,50
	Recuperação	%	86,25	93,75	93,75	93,75
Al	Alimentação	mg/L	10,00	10,00	10,00	10,00
	Permeado	mg/L	9,30	8,50	8,00	6,30
	Recuperação	%	7,00	15,00	20,00	37,00
Cu	Alimentação	mg/L	2,00	2,00	2,00	2,00
	Permeado	mg/L	2,00	1,20	1,80	1,10
	Recuperação	%	0,00	40,00	10,00	45,00
Fe	Alimentação	mg/L	24,00	24,00	24,00	24,00
	Permeado	mg/L	2,60	<0,10	<0,10	<0,10
	Recuperação	%	89,17	99,58	99,58	99,58

É possível observar que para as 2 membranas avaliadas, à medida que o pH foi aumentando, a recuperação do Ga também aumentou. Comparando-se os resultados obtidos para o Ga, é possível identificar que, a partir do pH 3,5 para a membrana de 100 kDa e a partir do pH 3,0 para a membrana de 10 kDa, foi atingido o máximo de recuperação possível para o Ga e igualmente para o Fe. Esses resultados são indicativos de ocorrência de coprecipitação do Ga no precipitado de ferro. A condição de pH 2,6 para membrana de 10 kDa, embora não tenha atingido a recuperação máxima de Ga, apresentou uma recuperação de 86,3%, que é uma recuperação elevada e proporciona menor gasto com alcalizantes. Além disso, nessas condições a recuperação de Al e de Cu foram menores, o que é um resultado relevante para a separação dos metais.

Comparando com a etapa anterior da UF, em que a solução era composta somente por Ga, a recuperação máxima desse elemento aconteceu somente em pH 4,0, mas a concentração inicial de Ga era mais de 3 vezes maior e não havia outros metais presentes. Esses resultados de recuperação de Ga são coerentes com a especiação desse metal e com o estudo reportado

por Luong e Liu (2014) discutido anteriormente, que evidenciam a precipitação do Ga, que se inicia próximo ao pH 3,0.

A recuperação do Fe foi elevada para as 2 membranas nas faixas de pH avaliadas. Para a membrana de 10 kDa, a recuperação do Fe foi alta no pH 2,6 e completa nos pHs 3,1 a 4,0 e, para membrana de 100 kDa, a recuperação foi máxima a partir do pH 3,6 e elevada nos pHs 2,6 e 3,1. Esse comportamento se justifica pelo início da precipitação do Fe, que ocorre no pH 2,67 para soluções nessa faixa de concentração de Fe (RUBIN e JOHNSON, 1967). Em soluções com pH acima de 1,5 o Fe(III) é facilmente hidrolisado formando o hidróxido férrico, o que foi visualmente verificado durante a realização dos ensaios em função de sua coloração típica que fica entre amarela e marrom-escuro (MBEDZI *et al.*, 2017).

Para as 2 membranas avaliadas, a recuperação do Al aumenta à medida que o pH aumenta. Uma recuperação ainda maior é observada entre os pHs 3,6 e 4,0, que coincidem com o início do aumento das precipitações esperadas para o Al. A precipitação do Al atinge seu máximo entre os pHs 5 e 9 (MBEDZI *et al.*, 2017; GHAZY *et al.*, 2003). O Cu começou a ser retido em pH 3,1 para as 2 membranas e apresentou um comportamento inesperado. A precipitação do Cu é esperada em pH superior a 5, o que não foi avaliado neste estudo.

Como o ajuste de pH envolve o consumo de reagentes, quanto menor o pH, mais interessante se torna o processo em termos econômicos. Logo, pensando somente na recuperação do Ga e no consumo de reagentes, a membrana de 10 kDa pode ser considerada mais adequada. Sob a perspectiva do Al e do Cu, as recuperações da membrana de 10 kDa no pH 2,5 foram menores do que as recuperações com a membrana de 100 kDa, o que também é mais interessante considerando a concentração do Ga e a separação desses metais. Essa menor recuperação de Al e Cu em relação ao Ga era esperada em função da diferença de especiação entre esses metais para pHs abaixo de 4.

Sobre os decaimentos de fluxo, não foi possível identificar uma tendência para a membrana de 100 kDa. O maior decaimento de fluxo para essa membrana foi observado no pH 3,1 e, para a membrana de 10 kDa, no pH 2,6. De maneira geral, os decaimentos de fluxo total para a membrana de 10 kDa foram maiores do que os da membrana de 100 kDa, o que se justifica pelo menor tamanho dos poros da membrana de 10 kDa e conseqüente incrustação mais intensa.

A Tabela 23 apresenta os dados de fluxo de permeado com água após limpeza física com água (Jalf), incrustação ((Jw-Jalf)/Jw), polarização de concentração (PC): ((Jf-Jalf)/Jw), resistência da membrana e resistência total de incrustação em função do pH de alimentação da solução sintética. As incrustações observadas para as membranas foram de modo geral baixas, e as maiores incrustações foram observadas nos pHs 3,1 e 3,6. Para a membrana de 100 kDa, que possui poros maiores do que a membrana de 10 kDa, observa-se uma incrustação de 34,4% associada a um decaimento total de fluxo de 41,4% em pH 3,1, sugerindo que ocorreu bloqueio de poros, além da formação de torta. Uma hipótese para tal comportamento pode ser proposta, pois, comparando o perfil de Jw na sequência em que os ensaios foram realizados, aumentando o pH de 2,6 para 3,1 a concentração de sólidos aumentou, o que causou a incrustação da membrana por formação de torta e bloqueio de poros. A limpeza física removeu a torta, mas não removeu o bloqueio de poros. Após o ensaio na condição de pH 3,6, não foram verificadas outras reduções de fluxo, sugerindo o bloqueio dos poros.

Tabela 23: Resistências da membrana de 100 kDa, 15 psi e de 10 kDa, 20 psi, solução sintética.

	<b>pH inicial</b>	<b>J alf (L/m<sup>2</sup>.h)</b>	<b>Incrustação (%)</b>	<b>PC</b>	<b>Resist. membrana</b>	<b>Resist. incrustação total</b>
100 kDa	2,6	498,16	0,64	-0,18	0,81	0,19
	3,1	327,39	34,28	-0,07	0,81	0,57
	3,6	310,95	5,02	0,02	1,24	0,04
	4,0	323,25	-3,96	-0,11	1,30	0,11
	4,5	323,25	0,00	-0,15	1,25	0,23
10 kDa	2,6	57,28	-1,87	-0,48	7,20	6,07
	3,1	54,15	6,33	-0,16	7,00	1,98
	3,6	51,01	5,80	-0,13	7,48	1,70
	4,0	52,53	-2,97	-0,21	7,94	1,76

Conforme os resultados observados, a membrana de 10 kDa apresentou melhor desempenho em termos de recuperação de Ga em menor pH. A possibilidade de operação em menor pH representa menor gasto com reagentes químicos para ajuste do pH e conseqüentemente menor incrustação e maior fluxo de permeado obtido pela membrana.



### 5.4.3. Terceira etapa de ultrafiltração

Numa terceira etapa, foi produzido um lixiviado sob as condições de 200 rpm, 4 mol/L de HCl, 25°C em reator cuja composição é apresentada na Tabela 19. Comparando as concentrações dos metais avaliados com as concentrações do lixiviado obtidas por Gupta *et al.* (2007), é possível concluir que as concentrações de Al, Cu e Fe encontradas no presente estudo foram consideravelmente maiores, enquanto a concentração de Ga é menor. As maiores concentrações de metais na alimentação podem interferir na precipitação e conseqüentemente na incrustação da membrana. Na Tabela 24 são apresentados os resultados para UF do lixiviado obtido após as devidas correções de pH para a membrana de 10 kDa.

Na Tabela 24 é verificada a menor recuperação de Ga e a maior recuperação de Cu em pH 3,1. A maior recuperação de Ga, de In e de Al pode ser observada em pH 3,6. A evolução dos valores de  $J_w$  sugerem que a permeabilidade da membrana foi recuperada após as limpezas. Os decaimentos de fluxo foram elevados, o que pode ser justificado pela maior concentração de metais em solução e conseqüentemente maior precipitação.

Tabela 24: Fluxos de permeado inicial (Jo), água (Jw) e final (Jf), decaimento total de fluxo, concentrações da alimentação, de permeado, do concentrado e resultados de recuperação de Al, Cu, Fe, In e Ga, lixiviado, UF, membrana Milipore 10 kDa, 20 psi, 25°C.

<b>Membrana 10 kDa</b>		<b>pH e ordem de utilização da membrana</b>				
<b>Parâmetro</b>	<b>Unidade</b>	<b>2,1(1°)</b>	<b>2,5(4°)</b>	<b>3,1(2°)</b>	<b>3,6(3°)</b>	
Jo	L/m <sup>2</sup> .h	30,41	32,71	23,23	33,12	
Jf	L/m <sup>2</sup> .h	25,98	23,09	15,88	25,52	
Jw	L/m <sup>2</sup> .h	49,60	51,20	45,97	46,11	
Decaimento total de fluxo		%	47,62	54,90	65,45	44,65
Ga	<b>Alimentação</b>	mg/L	1,21	1,21	1,21	1,21
	<b>Permeado</b>	mg/L	0,65	0,64	0,77	0,63
	<b>Concentrado</b>	mg/L	1,77	1,78	1,65	1,79
	<b>Recuperação</b>	%	46,33	47,32	36,77	47,90
Al	<b>Alimentação</b>	mg/L	1900,00	1900,00	1900,00	1900,00
	<b>Permeado</b>	mg/L	1600,00	1400,00	480,00	36,00
	<b>Concentrado</b>	mg/L	2200,00	2400,00	3320,00	3764,00
	<b>Recuperação</b>	%	15,79	26,32	74,74	98,11
Cu	<b>Alimentação</b>	mg/L	55,00	55,00	55,00	55,00
	<b>Permeado</b>	mg/L	47,00	46,00	39,00	42,00
	<b>Concentrado</b>	mg/L	63,00	64,00	71,00	68,00
	<b>Recuperação</b>	%	14,55	16,36	29,09	23,64
Fe	<b>Alimentação</b>	mg/L	1500,00	1500,00	1500,00	1500,00
	<b>Permeado</b>	mg/L	380,00	105,00	300,00	340,00
	<b>Concentrado</b>	mg/L	2620,00	2895,00	2700,00	2660,00
	<b>Recuperação</b>	%	74,67	93,00	80,00	77,33
In	<b>Alimentação</b>	mg/L	1,90	1,90	1,90	1,90
	<b>Permeado</b>	mg/L	1,30	0,94	0,8	0,78
	<b>Concentrado</b>	mg/L	2,50	2,86	3,00	3,02
	<b>Recuperação</b>	%	31,58	50,53	57,89	58,95

A membrana de 5 kDa foi incluída nessa etapa em função dos resultados obtidos na etapa anterior, em que o menor tamanho de poro favoreceu a recuperação dos metais. Os resultados obtidos para essa membrana são apresentados na Tabela 25.

Tabela 25: Fluxos de permeado inicial (Jo), água (Jw) e final (Jf), decaimento total de fluxo, concentrações da alimentação, de permeado, do concentrado e resultados de recuperação de Al, Cu, Fe, In e Ga, lixiviado, UF, membrana Milipore 5 kDa, 20 psi, 25°C.

Membrana 5kDa		pH e ordem de utilização da membrana				
Parâmetro	Unidade	2,1 (2°)	2,5 (4°)	3,1 (1°)	3,6 (3°)	
Jo	L/m <sup>2</sup> .h	10,37	7,73	7,15	11,03	
Jf	L/m <sup>2</sup> .h	11,22	9,69	7,57	12,19	
Jw	L/m <sup>2</sup> .h	22,90	9,61	17,77	10,07	
Decaimento	%	51,02	-0,78	57,41	-21,09	
Ga	<b>Alimentação</b>	mg/L	1,21	1,21	1,21	1,21
	<b>Permeado</b>	mg/L	0,66	0,63	0,74	0,64
	<b>Concentrado</b>	mg/L	1,76	1,79	1,68	1,78
	<b>Recuperação</b>	%	45,75	48,06	39,32	47,57
Al	<b>Alimentação</b>	mg/L	1900,00	1900,00	1900,00	1900,00
	<b>Permeado</b>	mg/L	1500,00	1500,00	1400,00	22,00
	<b>Concentrado</b>	mg/L	2300,00	2300,00	2400,00	3778,00
	<b>Recuperação</b>	%	21,05	21,05	26,32	98,84
Cu	<b>Alimentação</b>	mg/L	55,00	55,00	55,00	55,00
	<b>Permeado</b>	mg/L	48,00	46,00	41,00	44,00
	<b>Concentrado</b>	mg/L	62,00	64,00	69,00	66,00
	<b>Recuperação</b>	%	12,73	16,36	25,45	20,00
Fe	<b>Alimentação</b>	mg/L	1500,00	1500,00	1500,00	1500,00
	<b>Permeado</b>	mg/L	440,00	101,00	540,00	380,00
	<b>Concentrado</b>	mg/L	2560,00	2899,00	2460,00	2620,00
	<b>Recuperação</b>	%	70,67	93,27	64,00	74,67
In	<b>Alimentação</b>	mg/L	1,90	1,90	1,90	1,90
	<b>Permeado</b>	mg/L	1,10	1,20	0,85	0,94
	<b>Concentrado</b>	mg/L	2,70	2,60	2,95	2,86
	<b>Recuperação</b>	%	42,11	36,84	55,26	50,53

Observando a Tabela 25, no pH 3,06 houve a maior recuperação de Cu e de In e a menor de Fe e de Ga. Acompanhando a evolução do Jw, é possível dizer que houve uma perda de permeabilidade da membrana entre as utilizações.

Na UF a eficiência da recuperação dos metais depende da etapa de precipitação que, por sua vez depende da concentração da solução de alimentação. Os elementos que estão em maior concentração serão mais facilmente precipitados e interferem não só na retenção dos metais, como também no fluxo. Pela avaliação da Tabela 24 e da Tabela 25, fica evidente que os

metais que estão presentes em maior concentração foram os que apresentaram maiores recuperações.

Avaliando as recuperações obtidas para as 2 membranas, é possível afirmar que a recuperação de Ga foi praticamente independente do pH da solução, com exceção nos ensaios com solução de pH 3,06, que apresentou menor recuperação desse metal do que as demais soluções para as duas membranas avaliadas. A concentração baixa de Ga no lixiviado é um fator determinante nesse caso, pois dificulta a precipitação e interfere no processo de UF. A recuperação de Ga foi menor no lixiviado do que nas soluções sintéticas, entretanto, o Ga se encontra mais concentrado nas soluções sintéticas estudadas nas etapas 1 (31 mg/L) e 2 (8 mg/L) do presente estudo. Porém, as concentrações dos permeados finais se assemelham, sendo inferiores a 1 mg/L.

As recuperações do Cu foram baixas para as 2 membranas, em princípio porque a faixa de pH aqui avaliada não prevê a precipitação de Cu e também porque ele está em menor concentração que outros metais, como o Al e o Fe. Conforme descrito anteriormente, a precipitação do Fe acontece acima de pH 2,67 e esse fato justifica as menores recuperações em pH 2,1. Pela especiação do Al, representado na Figura 4, sua precipitação acontece em pH próximo de 4,5. Logo, sua recuperação pela membrana não pode ser justificada pela precipitação.

Para efeito de comparação de tamanho entre os íons, na Tabela 26 são apresentados os raios hidratados das espécies  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Pela avaliação dos raios dos íons é possível observar que a diferença entre eles é pequena e não justifica a diferença de recuperação observada nos ensaios.

Tabela 26: Raios hidratados em água para íons selecionados a 25°C.

Íons	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$
<b>Raio hidratado</b>	0,475 nm	0,419 nm	0,457 nm
Fonte	Nightingale Jr. (1959)	Nightingale Jr. (1959)	Nightingale Jr. (1959)

Na Tabela 27 são apresentadas as resistências das membranas UF Milipore 10 kDa e 5 kDa usadas nos ensaios realizados com lixiviado, 20 psi, 25°C. No pH 3,06 foram observados os maiores decaimentos para as 2 membranas, como já foi identificado no cálculo do decaimento de fluxo. As incrustações foram mais relevantes na membrana de 5 kDa. O fluxo ao final de

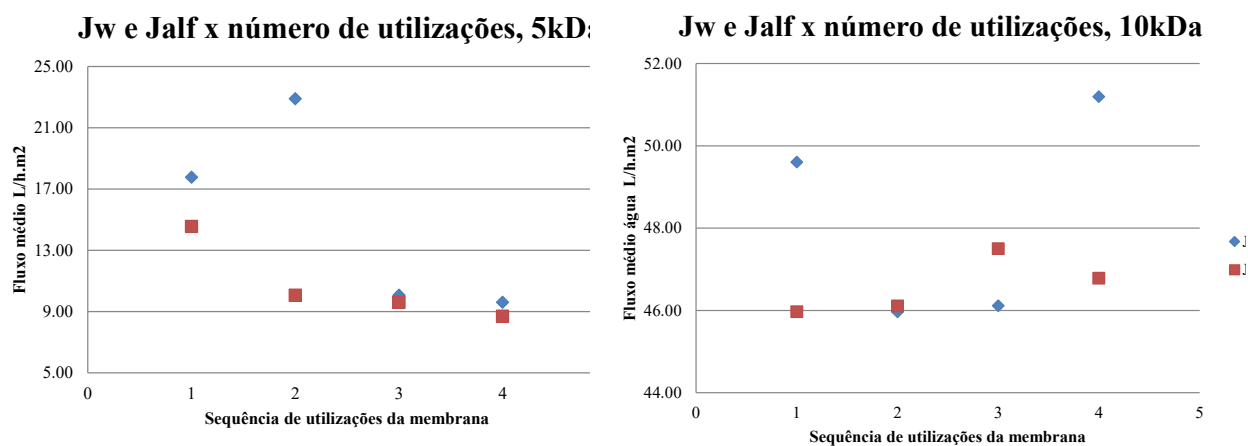
cada ensaio ( $J_{alf}$ ) variou bastante, assim como o  $J_w$ , indicando a possibilidade de obstrução dos poros.

Tabela 27: Resistências da membrana UF, 10 kDa e 5 kDa, 20 psi, 25°C, alimentação lixiviado real.

	Alimentação	$J_{alf}$ (L/m <sup>2</sup> .h)	Incrustação (%)	PC	Resist. membrana	Resist. incrustação total
10 kDa	2,1 (1°)	45,97	7,33	-0,40	8,16	7,42
	2,5 (4°)	46,78	8,63	-0,46	7,91	9,63
	3,1 (2°)	46,11	-0,32	-0,66	8,81	16,69
	3,6 (3°)	47,50	-3,01	-0,48	8,78	7,08
5 kDa	2,1 (2°)	10,07	56,05	0,05	17,68	18,41
	2,5 (4°)	8,70	9,51	0,10	42,11	-0,33
	3,1 (1°)	14,56	18,09	-0,39	22,78	30,71
	3,6 (3°)	9,61	4,48	0,26	40,22	-7,01

A Figura 40 representa a relação entre o fluxo inicial de água antes do ensaio e o fluxo de água após o ensaio, na sequência em que as membranas foram utilizadas. Pode-se destacar a resistência das membranas utilizadas em relação à acidez das soluções durante os ensaios realizados.

Figura 40: Relação entre o fluxo de água inicial e o fluxo de água após limpeza da membrana, membranas 5 kDa e 10 kDa.



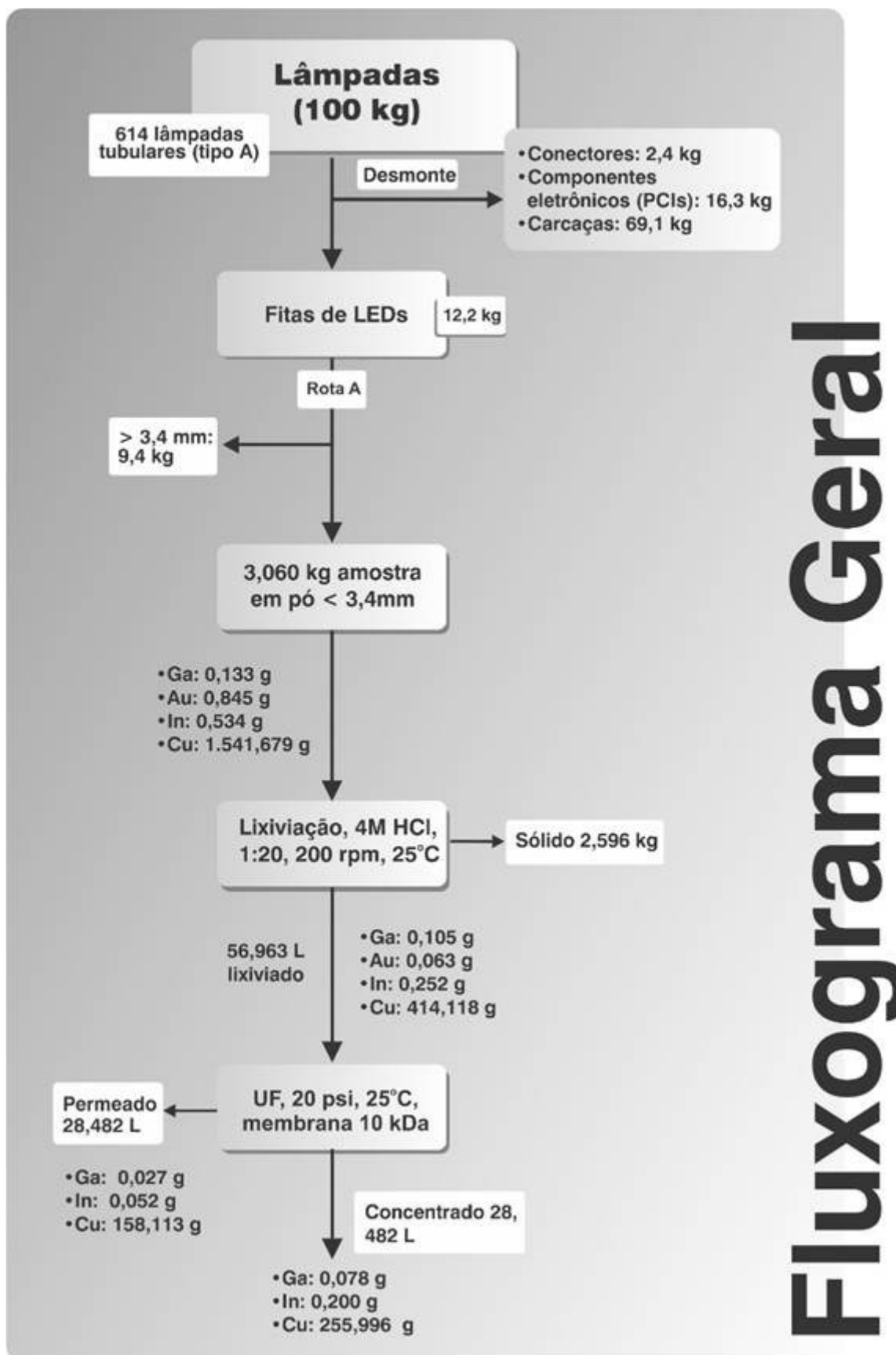
Além de todas as discussões levantadas até o momento, aponta-se, ainda, que o lixiviado muito provavelmente possui outros metais, mas somente alguns foram considerados no presente estudo, e as interferências causadas por eles não pôde ser estimada.

### **5.5. Condições recomendadas**

As condições recomendadas para melhor aproveitamento dos metais a partir das lâmpadas de LED foram avaliadas e descritas nesse tópico. A partir dos resultados obtidos, a rota A foi considerada mais interessante do que a rota B em função do maior rendimento em termos de massa, por apresentar maior concentração de Ga em sua composição e por apresentar ainda menor granulometria final da amostra, que pode ter facilitado o processo de lixiviação. As lâmpadas consideradas mais rentáveis e utilizadas no cálculo foram as tubulares do modelo A em função de seu maior rendimento em termos de quantidade de amostra por tempo. A condição de lixiviação considerada mais interessante foi em solução de HCl 4 mol/L por apresentar maior solubilização de Ga e de In. A membrana de 10 kDa foi considerada mais interessante para filtração do lixiviado em função da sua estabilidade de fluxo, menor incrustação e recuperação de Ga e de In.

Por fim, em síntese dos resultados obtidos, na Figura 41 é apresentado um fluxograma geral contendo as etapas avaliadas neste estudo nas condições consideradas mais interessantes em termos de recuperação de Ga e In.

Figura 41: Fluxograma geral dos processos avaliados neste estudo e resultados obtidos.



## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas neste estudo foram:

- O desmonte de lâmpadas de LED tubulares e de bulbo é possível de ser realizado manualmente por uma pessoa a partir dos procedimentos propostos. Essa etapa abre as portas para a reciclagem e o desenvolvimento de etapas posteriores de recuperação dos metais mais valiosos presentes, tais como o Ga, In e Au, dentre outros.
- O tempo de desmonte das lâmpadas varia bastante dependendo do formato, do tamanho e do tipo de revestimento externo das mesmas. Para lâmpadas tubulares com revestimento de resina e de vidro, os tempos variaram entre 1 e 7 minutos, devido às diferenças de material e de tamanho. Além dos diodos, as demais partes que compõem as lâmpadas são passíveis de reaproveitamento, pois são compostas por plásticos, vidros, resinas e metais, sugerindo que a maior parte dos componentes pode ser reciclada, conforme diretiva proposta pela Comunidade Europeia. Os revestimentos externos das lâmpadas em resina são muito resistentes, não se deformam e não quebram, indicando a possibilidade de retornarem diretamente ao processo produtivo, com aplicação para o mesmo fim. Uma investigação detalhada sobre as possibilidades de reuso das demais partes da lâmpada, que não foram avaliadas neste estudo, seria interessante sob o ponto de vista econômico e poderia aumentar a valorização do resíduo.
- Conforme análises de MEV, foi possível identificar os elementos ligados ao Ga, indicando a presença da fase AlGaIn localizada no *chip* do LED. O recobrimento do LED é composto de Si, como esperado, e a placa-suporte de algumas marcas e modelos é composta por Al metálico.
- Nos LEDs de lâmpadas de cor branca processados juntamente com a placa-suporte (rota A) na qual os diodos ficam colados, foi identificada a presença de Al e de Cu com concentrações mais elevadas, 76,6% e 17,4% respectivamente, e concentrações mais baixas de Ga 0,014% e Au 0,008%, entre outros elementos. A elevada concentração de Al ocorre em função das placas-suporte, que representam aproximadamente 75,0% da massa da amostra processada. Após o peneiramento, a concentração de Al diminuiu para 12,1% e a concentração de Cu aumentou para 50,4%. As concentrações de Au e de In aumentaram, 0,028% Au e 0,017% In, entretanto a concentração de Ga diminuiu para 0,004%, o que não era esperado. Uma possível hipótese é a perda do Ga de alguma forma no processo de peneiramento, talvez nas partículas



menores que ficaram aderidas nas placas, ou então o desgaste gerado no moinho de barras não foi suficiente para separar o Ga do restante da placa-suporte. No entanto, conforme as análises de FRX, o maior pico de Ga observado foi na amostra em pó após o peneiramento.

- No processamento via rota B, era esperado um aumento na concentração de Ga, o que também não ocorreu. Por se tratar de 2 grupos de amostras diferentes, sendo um deles usado na rota A e outro grupo processado pela rota B, com tipos variados de lâmpadas, marcas e modelos, sabe-se que a composição química das lâmpadas também varia. Logo, não é possível afirmar que as diferenças nas concentrações de Ga, e dos outros elementos, entre as rotas A e B ocorreram somente em função da rota de processamento usada. Para que se saiba exatamente a diferença em termos de concentração dos elementos entre uma rota e outra, seria necessário que um mesmo grupo de lâmpadas, mesmo que de marcas diferentes, fossem agrupadas igualmente, de forma que qualquer variação na composição química dos elementos poderia ser justificada pelo modo de processamento.

- As rotas A e B foram consideradas viáveis sob o ponto de vista técnico para o processamento das fitas e placas-suportes dos diodos de LED. As concentrações de Ga são similares nas rotas A e B, enquanto as concentrações de Cu, Sn e Zn são maiores na rota B. Os equipamentos usados na rota A se assemelham aos usados em empresas já existentes que desmontam aparelhos celulares e microcomputadores. A decisão de utilização depende dos equipamentos disponíveis, dos metais que serão reaproveitados e principalmente de uma avaliação econômica.

- Considerando a diversidade de marcas e de modelos de lâmpadas existentes e as diferenças na composição química verificadas nas seções transversais de *chips* de LED, é provável que ocorram variações nas composições químicas elementares, caso novos grupos desses resíduos sejam avaliados.

- Na busca por processos menos onerosos e mais simples possíveis, todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (25°C). Entretanto, executar ensaios em outras temperaturas possibilitaria uma melhor avaliação da reação de lixiviação.

- Os autores Kumar *et al.* (2019) reportaram o expressivo potencial de reciclagem desse tipo de resíduo do ponto de vista econômico e ambiental. Corroborando e complementando os resultados apresentados por eles, pode-se dizer que é um resíduo passível de ser explorado, começando pelas ofertas de postos de trabalho e pela renda que podem ser gerados na etapa

de desmonte manual e preparo mecânico do resíduo. Essas são etapas que demandam mão-de-obra, ferramentas simples e maquinários já comumente utilizados por empresas que processam outros tipos de resíduos e que poderiam incorporar facilmente esse resíduo em sua rotina.

- Considerando que a lixiviação foi feita em somente uma etapa, sem pressurização e em temperatura ambiente, as eficiências de lixiviação foram elevadas. Continuando na linha da busca por rotas com menor gasto energético, o que poderia ter sido testado seria uma segunda etapa de lixiviação. Dessa forma as concentrações dos metais no lixiviado poderiam aumentar, assim melhorando a eficiência da lixiviação.

- Um ponto importante sobre a lixiviação é que, apesar de ela não ser seletiva, o Cu, que é o metal de maior concentração na amostra, quase não é lixiviado nas condições propostas, o que pode ser um caminho inicial interessante para a separação dos metais. O sólido residual que não foi aqui avaliado é rico em Cu e Au, o que pode ser uma outra possibilidade de valoração desse resíduo.

- A amostra processada via rota B, apesar ter apresentado menor teor de Ga, quando comparada a amostra obtida via rota A, apresenta a vantagem de estar livre do Al. Apesar da possível contaminação durante o processamento mecânico das amostras, o ferro faz parte da composição desse resíduo e sua presença interferiu negativamente no processo de precipitação e UF, o que indica um ponto importante a ser otimizado.

- Os ensaios de UF para as soluções sintéticas, que possuíam concentrações de Ga maiores, apresentaram bons resultados, sendo possível atingir recuperações de 93,8%. O Ga obtido por lixiviação no presente estudo foi considerado baixo (47,9%). É possível afirmar que o efeito da concentração foi determinante, e como o licor possui outros metais com concentrações muito maiores, como Al e Fe, a recuperação desses metais foi mais expressiva, mesmo quando a faixa de pH favoreceria a recuperação do Ga. A concentração final dos permeados foram muito próximas para o Ga, independentemente da concentração inicial.

- Se, de alguma forma a concentração do Ga no lixiviado for maior, na alimentação da etapa de UF, a separação entre os metais poderia acontecer similarmente à solução sintética, em que o Ga foi todo recuperado em pH 3,0 para membrana de 10kDa, e o Al somente 15,0%. Dessa forma, o Cu ficaria na fase sólida na etapa de lixiviação, o Al permaneceria no permeado e o Ga ficaria no concentrado juntamente com o Fe.

- A presença do As no resíduo é uma questão importante a ser considerada na escolha da rota de processamento. Nas condições avaliadas no presente estudo, de acordo com a literatura não ocorre formação de arsina, mas não foi possível comprovar na prática esse fato. Não havendo a formação do gás, a preocupação maior fica em como isolar e dispor o As, que é uma preocupação que também ocorre no processamento dos eletroeletrônicos e poucas vezes discutido na literatura nesse contexto.

## 7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Investigação detalhada das possibilidades de reúso das demais partes da lâmpada LED, que não foram avaliadas neste estudo, sob o ponto de vista econômico e valoração do resíduo;
- Avaliação da lixiviação dos diodos de LED em ácido clorídrico, porém com aquecimento e avaliação da cinética de reação;
- Avaliação do desempenho da UF em soluções ácidas por tempo prolongado, de forma que a resistência e o comportamento das membranas possam ser melhor avaliados;
- Investigação da possibilidade de manter o Au em fase sólida e lixiviar os demais metais presentes nos LEDs;
- Avaliação econômica completa das rotas de processamento dos *chips* de LED e etapas posteriores de lixiviação e concentração por membranas;
- Investigação de Ag e Ti e possibilidades de recuperação desses metais;
- Rastrear e buscar formas de remediação do As presente nas lâmpadas de LED.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDI - Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial e Inventta Consultoria Ltda. Logística Reversa de Equipamentos Eletroeletrônicos Análise de Viabilidade Técnica e Econômica, 2013.

ABDULVALIYEV, R. A., AKCIL, A., GLADYSHEV, S. V., TASTANOV, E. A., BEISEMBEKOVA, K. O., AKHMADIYEVA, N. K., DEVECI, H. Gallium and vanadium extraction from red mud of Turkish alumina refinery plant: Hydrogarnet process. *Hydrometallurgy J.* v. 157, p. 72-77, 2015.

AIVALIOTI, M., COSSU, R., GIDARAKOS, E. New opportunities in industrial waste management. *Waste Management Journal*, v. 34, p. 1737-1738, 2014.

ALZATE, A., LÓPEZ, M. E., SERNA, C. Recovery of gold from waste electrical and electronic equipment (WEEE) using ammonium persulfate. *Waste Management J.*, 2016.

ANDRADE, L. H., AGUIAR, A. O., PIRES, W. L. MIRANDA, G. A., AMARAL, M. C. S. Integrated ultrafiltration-nanofiltration membrane processes applied to the treatment of gold mining effluent: influence of feed pH and temperature. *Separation Science and Technology J.*, v. 52 (4), 2017.

ANNONI, R., LANGE, L. C., AMARAL, M. C. S., SILVA, A. M., ASSUNÇÃO, M. C., FRANCO, M. B., SOUZA, W. Light emitting diode waste: Potential of metals concentration and acid reuse via the integration of leaching and membrane processes. *Journal of Cleaner Production*, v. 246, 119057, 2020.

AROUA, M. K., ZUKI, F. M., SULAIMAN, N. M. Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration. *Hazardous Materials J.* v. 147, n. 3, p. 752-758, 2007.

ASIF, Z., CHEN, Z. Environmental management in North American mining sector. *Environ. Sci. Pollut. Research J.*, v. 23, p. 167-179, 2016.

BAHRI Z., REZAI B., KOWSARI E. Selective separation of gallium from zinc using flotation: Effect of solution pH value and the separation mechanism. *Minerals Engineering J.* v. 86, p.104–113, 2016.

BALDÉ, C. P., FORTI, V., GRAY, V., KUEHR, R., STEGMANN, P. The Global E-waste Monitor 2017. United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) and International Solid Waste Association (ISWA). Bonn/Geneva/Vienna. 109 p. 2017.

BARBIERI, L., GIOVANARDI, R., LANCELLOTTI I., MICHELAZZI M. A new environmentally friendly process for the recovery of gold from electronic waste. *Environmental Chemistry Letters*, 2010, v. 8, p. 171–178.

BELKHOUCHE, N. E. , DIDI, M. A., TAHA, S., FARÈS, N. B. Zinc rejection from leachate solutions of industrial solid waste - effects of pressure and concentration on nanofiltration membrane performance. *Desalination J.*, v. 239, p. 58-65, 2009.

BELLONA, C., DREWES, J. E., XU, P., AMY G. Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review. *Water Research*, v. 38, p. 2795-2809, 2004.

BÉNÉZETH, P., DIAKONOV, I. POKROVSKI, G., DANDURAND, J. L., SCHOTT, J. 1994. Gallium solubility and aqueous speciation in hydrothermal solutions (60-25 °C): Experimental study and comparison with aluminum. In: *GOLDSCHMIDT CONFERENCE EDINBURGH*, 1994.

BIZZO, W. A., FIGUEIREDO, R. A., ANDRADE, V. F. Characterization of Printed Circuit Boards for Metal and Energy Recovery after Milling and Mechanical Separation. *Materials J.* v. 7, p. 4555-4566, 2014.

BOHDZIEWICZ, J. Removal of chromium ions (VI) from underground water in the hybrid complexation-ultrafiltration process. *Desalination J.* v. 129, n. 3, p. 227-235, 2000.

CAI, G., ZHU, X., LI, K., QI, X., WEI, Y., WANG, H. Self-enhanced and efficient removal of arsenic from waste acid using magnetite as an in situ iron donator. *Water Research J.*, v. 157, p. 269-280, 2019.

CHEN, W. T. Recovery of Gallium and Arsenic from Gallium Arsenide Waste in the Electronics Industry. *Clean-Soil Air Water J.*, v. 40, n. 5, p. 531-537, 2012.

CHEN, W. S., HSU, L. L., WANG, L. P. Recycling the GaN waste from LED industry by pressurized leaching method. *Metals J.*, 8, 861, 2018.

CHITAMBAR, C. R. Gallium and its competing roles with iron in biological systems. *Biochimica et Biophysica Acta J.*, v. 1863, p. 2044–2053, 2016.

COMISSÃO EUROPEIA. Critical Raw Materials. Disponível em: <[https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical\\_en](https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_en)>. Acessado em: 25/06/2018.

COMPRA IMPORTADOS. Apresenta descrição de produtos vendidos pelo próprio site. Disponível em: <<http://compraimportados.com.br/pino-de-led-com-sensor-para-pneus-de-carro-moto-bicicleta-azul>>. Acesso em: 10 nov. 2016.

CORTI, C. W. Recovery and refining of gold jewelry scraps and wastes. In: THE SANTA FE SYMPOSIUM ON JEWELRY MANUFACTURING TECHNOLOGY. UNITED STATES OF AMERICA, 2002.

CSÉFALVAY, E., PAUER, V., MIZSEY, P. Recovery of copper from process waters by nanofiltration and reverse osmosis. *Desalination J.*, v. 240, p.132-142, 2009.

CUPPETT, J. D., DUNCAN, S. E., DIETRICH, A. M. Evaluation of copper speciation and water quality factors that affect aqueous copper tasting response. *Chem Senses Journal*, v. 31, p. 689-697, 2006.

DEFERM, C., ONGHENA, B., HOOGERSTRAETE, T. V., BANERJEE, D., LUYTEN, J., OOSTERHOF, H., FRANSAERC, J., BINNEMANS, K. Speciation of indium(III) chloro complexes in the solvent extraction process from chloride aqueous solutions to ionic liquids. *Dalton Transactions J.*, v. 13, 2017.

DEGREZ, M. Le Gallium, un métal rare, inépuisable grâce à sa production secondaire – Impacts et enjeux environnementaux et économiques de sa production jusqu'à sa récupération. 2012. 101 p. Dissertação (Mestrado em gestão de meio ambiente e de uso e ocupação do solo) - Universidade Livre de Bruxelas, Bruxelas, 2012.

DEHNAVI, P. Y. Global Cycle Of Gallium Production, Use And Potential Recycling. 2013. p. 33. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Aquáticos e da Terra) - Royal Institute of Technology (KTH), Suécia, 2013.

DUMORTIER, R., WEBER, M. E., VERA, J. H. Removal and recovery of gallium from aqueous solutions by complexation with sodium di-(n-octyl)phosphinate. *Hydrometallurgy J.*, v. 76, p. 207–215, 2005.

DUTTA, D., PANDA, R., KUMARI, A., GOEL, S., JHA, M. K. Sustainable recycling process for metals recovery from used printed circuit boards (PCBs). *Sustainable Materials and Technologies J.*, v. 17, 2018.

DZOMBAK, R., ANTONOPOULOS, C., DILLON, H. E. Balancing technological innovation with waste burden minimization: An examination of the global lighting industry. *Waste Management J.*, v. 92, p. 68-74, 2019.

FIGUEIREDO, A. M. G., AVRISTCHER, W., MASINI, E. A., DINIZ, S. C., ABRÃO, A. Determination of lanthanides (La, Ce, Nd, Sm) and other elements in metallic gallium by instrumental neutron activation analysis. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 344, p. 36-39, 2002.

FOLEY, N. K., JASKULA, B. W., KIMBALL B. E., SCHULTE R. F. Gallium Chapter H of Schulz, K. J., DeYoung, J. H., Jr., Seal, R. R., II, and Bradley, D. C., eds., Critical Mineral Resources of the United States - Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply, 2017. U.S. *Geological Survey Professional Paper*, 1802, p. H1–H35.

FONTANA, D., FORTE, F., DE CAROLIS, R., GROSSO, M., 2015. Materials recovery from waste liquid crystal displays: a focus on indium. *Waste Management J.* v. 45, p. 325–333, 2015.

GAO, J., QIUA, Y., LIB, M., LEA, H. Separation of valuable metals in spent LiNi<sub>0.46</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.34</sub>O<sub>2</sub> battery by shear induced dissociation coupling with ultrafiltration. *Hydrometallurgy J.*, v. 189, 105127, 2019.

GE LIGHTING. Waste Management Guide. Disponível em: <<http://emea.gelighting.com/LightingWeb/emea/images/LED-Lamps-Waste-management-guide-EN.pdf>>, acessado em 03/04/2018.

GHAZY, S. S., SAMRA, S. E., MAHDY, A. F. M, MORSY, S. M. Flotation-Separation of Aluminum from Some Water Samples Using Powdered Marble Waste and Oleic Acid. *Analytical Sciences J.*, v. 19(10), p. 1401-1406, 2003.

GLADYSHEV S. V., AKCIL, A., ABDULVALIYEV, R. A., TASTANOV, E. A., BEISEMBEKOVA, K. O., TEMIROVA, S. S., DEVECI, H. Recovery of vanadium and gallium from solid waste by-products of Bayer process. *Minerals Engineering Journal*, v. 74, p. 91-98, 2015.

GUNATILAKE, S. K. Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies (JMESS)* v. 1, n.1, 2015.

GUPTA, B., MUDHAR, N., BEGUM I., Z., SINGH, I. Extraction and recovery of Ga(III) from waste material using Cyanex 923. *Hydrometallurgy J.*,v. 87, p. 18-26, 2007.

GUPTA, B., MUDHAR, N., SINGH, I. Separations and recovery of indium and gallium using bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid (Cyanex 272). *Separation Purification Technology Journal*, v. 57, p. 294-303, 2007.

HABASHI, F. *A Textbook of Hydrometallurgy*. Québec City, Canadá: Cité Universitaire Sainte-Foy, 1993. 689 p.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. *Processo de Separação por Membranas*. Rio de Janeiro: E-papers, 2006. 180 p.

HALPER, M. Led Lamp Waste: There's Good News and Bad. LEDs Magazine, and Business/Energy/Technology. Maio 16, 2018.

HASHEMZADEH, M., LIU, W. Analysis of iron and copper speciation and activities in chloride leaching solutions of high ionic strength. *Hydrometallurgy J.*, v. 192, 105262, 2020.

HE, J., YANG, J., TARIQ, S. M., DUAN, C., ZHAO, Y. Comparative investigation on copper leaching efficiency from waste mobile phones using various types of ionic liquids. *Journal of Cleaner Production*, v. 256, 120368, 2020.

HENDRICKSON, C. T., MATTHEWS, D. H., ASHE, M., JARAMILLO, P., MCMICHAEL, F. C. Reducing environmental burdens of solid-state lighting through end-of-life design. *Environmental Research Letters*, v. 5 (1), 2010.

HOUNGALOUNE, S., HIROYOSHI, N., ITO, M., MASATO, F., 2013. *Stabilization of arsenic in the mining and metallurgical industries – a review*. In: 23<sup>rd</sup> world mining congress. Montreal, Canada, paper 775.

HU, S. H., XIE, M. Y., HSIEH, Y. M., LIOU, Y. S., CHEN, W. S. Resource Recycling of Gallium Arsenide Scrap Using Leaching-Selective Precipitation. *Environmental Progress & Sustainable Energy Journal*, v. 34, n. 2, p. 471-475, 2015.

HUYNH, G. H., CHEN, T. L., HSU, C. H., CHEN, Y. H., CHIANG, P. C. Process integration of e-waste carbonization and high-gravity rotating packed bed for optimal gold recovery and the fine particles reduction, *Separation and Purification Technology J.*, v. 241, 116686, 2020.

ILANKOON, I. M. S. K., GHORBANI, Y., CHONG, M. N., HERATH, G., MOYO, T., PETERSEN J. E-waste in the international context – A review of trade flows, regulations, hazards, waste management strategies and technologies for value recovery. *Waste Management J.*, v. 82, p. 258-275, 2018.

INFOMINE - Investment Mine, 2019. Acessado em 05/12/2019.  
<https://www.infomine.com/investment/>



ISLAM, M., T, HUDA, N. Reverse logistics and closed-loop supply chain of Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE)/E-waste: A comprehensive literature review. *Resources, Conservation & Recycling J.* v. 137, p. 48–75, 2018.

JANDT, K. D., MILLS, R. W. A brief history of LED photopolymerization. *Dental materials J.*, v. 29, p.605-617, 2013.

KHAN, Q., KHAN, S. A., BAO, Q. *2D Materials For Photonic And Optoelectronic Applications* - Chapter 7 - Light-emitting devices, 2020 p. 175-197 <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102637-3.00007-3>

KIRK-OTHMER, 1994. Encyclopedia of Chemical Technology, fourth ed., v. 12, Canada.

KOHL, C. A., GOMES, P. L. Physical and chemical characterization and recycling potential of desktop computer waste, without screen. *Journal of Cleaner Production.* v. 184, p. 1041-1051, 2018.

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

LEE, H. S., NAM, C. W. A study on the extraction of gallium from gallium arsenide scrap. *Hydrometallurgy J.*, v. 49, p. 125–133, 1998.

LI, Y., LIU, Z., LI, Q., LIU, Z., ZENG, L. Recovery of indium from used indium-tin oxide (ITO) targets. *Hydrometallurgy J.*, v. 105, 3-4, p. 207-212, 2011.

LIGHT IN THE BOX, disponível em <[https://www.lightinthebox.com/pt/p/mr16-5w-30x5050-smd-400-420lm-6000-6500k-natural-white-light-bulb-spot-led-2v\\_p499156.html?currency=BRL&litb\\_from=paid\\_adwords\\_shopping&sku=314\\_5602&country\\_code=br&utm\\_source=google\\_shopping&utm\\_medium=cpc&adword\\_mt=&adword\\_ct=200901118232&adword\\_kw=&adword\\_pos=1o1&adword\\_pl=&adword\\_net=g&adword\\_tar=&adw\\_src\\_id=2984986990\\_857589310\\_47159699727\\_pla-407094715154&gclid=Cj0KCCQjwvezZBRDkARIsADKQyPk\\_nbPN9QHnZKva5PmCTtMG9v-BRQ08PWgLaAWB68vplodUyozK8YgaAph3EALw\\_wcB](https://www.lightinthebox.com/pt/p/mr16-5w-30x5050-smd-400-420lm-6000-6500k-natural-white-light-bulb-spot-led-2v_p499156.html?currency=BRL&litb_from=paid_adwords_shopping&sku=314_5602&country_code=br&utm_source=google_shopping&utm_medium=cpc&adword_mt=&adword_ct=200901118232&adword_kw=&adword_pos=1o1&adword_pl=&adword_net=g&adword_tar=&adw_src_id=2984986990_857589310_47159699727_pla-407094715154&gclid=Cj0KCCQjwvezZBRDkARIsADKQyPk_nbPN9QHnZKva5PmCTtMG9v-BRQ08PWgLaAWB68vplodUyozK8YgaAph3EALw_wcB)>, acessado em 03/07/2018.

LIM, S. R. KANG, D., OGUNSEITAN, O. A., SCHOENUNG, J. M. Potential Environmental Impacts of Light-Emitting Diodes (LEDs): Metallic Resources, Toxicity, and Hazardous Waste Classification. *Environmental Science & Technology J.*, v. 45, n. 1, p. 320-327, 2011.

LIM, S. R., KANG, D., OGUNSEITAN, O. A., SCHOENUNG, J. M. Potential Environmental Impacts from the Metals in Incandescent, Compact Fluorescent Lamp (CFL), and Light-Emitting Diode (LED) Bulbs. *Environmental Science and Technology J.*, v. 47(2), p. 1040-1047, 2013.

LITTER, M. I., INGALLINELLA, A. M., OLMOS, V., SAVIO, M., DIFEO, G., BOTTO, L., TORRES, E. M. F., TAYLOR, S., FRANGIE, S., HERKOVITS, J., SCHALAMUK, I., Arsenic in Argentina: Technologies for arsenic removal from groundwater sources, investment costs and waste management practices. *Science of the Total Environment J.*, v. 690, p. 778-789, 2019.

LIU, F., LIU, Z., LI, Y., LI, Q., ZENG, L. Extraction of gallium and germanium from zinc refinery residues by pressure acid leaching. *Hydrometallurgy J.*, v. 164, p. 313-220, 2016.

LIU., F., LIU, Z., LI, Y., WILSON, B. P., LUNDSTRÖM, M. Recovery and separation of gallium(III) and germanium(IV) from zinc refinery residues: Part I: Leaching and iron(III) removal. *Hydrometallurgy J.*, v. 169, 2017, p. 564-570, 2017a. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.03.006>

LIU., F., LIU, Z., LI, Y., WILSON, B. P., LIU, Z., ZENG, L., LUNDSTRÖM, M. Recovery and separation of gallium(III) and germanium(IV) from zinc refinery residues : Part II: Solvent extraction. *Hydrometallurgy J.*, v. 171, p. 149–156, 2017b.

LME - LONDON METAL EXCHANGE, 2019. Acessado em 05/12/2019 <https://www.lme.com/>

LÓPEZ, J., REIG, M., GIBERT, O., CORTINA, J. L. Integration of nanofiltration membranes in recovery options of rare earth elements from acidic mine waters. *Journal of Cleaner Production*, v. 210, p. 1249-1260, 2019.

LORENZEN, L., DEVENTER, J. S. J. Electrochemical interactions between gold and its associated minerals during cyanidation. *Hidrometallurgy J.*, v. 30, p. 177-194, 1992.

LU, F., XIAO, T., LIN, J., LI, A., LONG, Q., HUANG, F., XIAO, L., LI, X., WANG, J., XIAO, Q., CHEN, H. Recovery of gallium from Bayer red mud through acidic-leaching-ion-exchange process under normal atmospheric pressure. *Hydrometallurgy J.*, v.175, p.142-132, 2018.

LUONG, H. V. T., LIU, J. C. Flotation separation of gallium from aqueous solution – Effects of chemical speciation and solubility. *Sep. Purif. Technol. J.*, v. 132, p. 115-119, 2014.

LUPI, C., PILONE, D. In(III) hydrometallurgical recovery from secondary materials by solvent extraction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, p. 100–104, 2014.

LUYIMA, A., SHI, H. L., ZHANG, L. F. Leaching Studies for Metals Recovery from Waste Printed Wiring Boards. *JOM -The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, v. 63, n. 8, p. 38-41, 2011.

MAGALHÃES, M. E. A., TUBINO, M. Recovering gallium from residual bayer process liquor, *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, v. 43, p. 37–39, 1991.

MANTTARI, M., PIHLAJAMAKI, A., NYSTROM, M. Effect of pH on hydrophilicity and charge and their effect on the filtration efficiency of NF membranes at different pH. *Journal of Membrane Science*, v. 280, p. 311–320, 2006.

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

MBEDZI, N., IBANA, D., DYER, L., BROWNER, R. The effect of oxidant addition on ferrous iron removal from multi-element acidic sulphate solutions. In: AIP Conference Proceedings 1805, 030002 (2017) <https://doi.org/10.1063/1.4974413>

- MOLINARI, R., POERIO, T., ARGURIO, P. Selective separation of copper(II) and nickel(II) from aqueous media using the complexation–ultrafiltration process. *Chemosphere J.*, v. 70, n. 3, p. 341-348, 2008.
- MOREIRA, I. V., YAMANE, L. H., OLIVEIRA, L. S. S., SIMAN, R. R., DUTRA, R. M. Caracterização de placas de circuito impresso de tablets obsoletos para fins de reciclagem. In: 30º Congresso ABES 2019 Natal, RN.
- MURAKAMI, H., NISHIHAMA, S., YOSHIZUKA, K. Separation and recovery of gold from waste LED using ion exchange method. *Hidrometallurgy J.*, v. 157, p. 194-198, 2015.
- NAGY, S., BOKANYL, L., GOMBKOTO, L., MAGYAR, T. Recycling of gallium from end-of-life light emitting diodes. *Arch. Metall. Mater. J.* v. 62, p. 1161-1166, 2017.
- NIGHTINGALE JR., E. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions, *J. Phys. Chem.*, v. 63, p. 1381–1387, 1959.
- NISHIHAMA, S., HIRAI, T., KOMASAWA, I. Separation and Recovery of Gallium and Indium from Simulated Zinc Refinery Residue by Liquid–Liquid Extraction. *Industrial & Engineering Chemistry Research J.*, v. 38 (3), p. 1032-1039, 1999.
- NUSEN, S. CHAIRUANGSRI, T., ZHU, Z. CHENG, C. Y. Recovery of indium from synthetic leach solution of zinc refinery residues using synergistic solvent extraction with LIX 63 and Versatic10 acid. *Hydrometallurgy J.*, v. 160, p. 137-146. 2016.
- O'CONNOR, F. A., LUCEY, B. M., BATTEND, J. A., BAUR, D. G. The financial economics of gold - A survey. *International Review of Financial Analysis J.*, v. 41, p. 186-205, 2015.
- OKAMOTO, Y., TAKADA, T., MOCHIZUKI, Y. Theoretical study of the surface reaction mechanism of GaN with HCl. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 35, 2, 12B, 1996.
- OLIVER, R. A. Critical Assessment 23: Gallium nitride-based visible light-emitting diodes. *Materials Science and Technology J.*, v. 32: p. 737-745, 2016.
- ORTEGA, L. M., LEBRUN, R., NOEL, I. M., HAUSLER, R. Application of nanofiltration in the recovery of chromium (III) from tannery effluents. *Separation and Purification Technology J.*, v. 44, p. 45–52, 2005.
- OSRAM. Apresenta descrição de produtos de iluminação fabricados. Disponível em: <[http://www.osram-os.com/osram\\_os/en/products/product-catalog/led-light-emitting-diodes/index.jsp?pc](http://www.osram-os.com/osram_os/en/products/product-catalog/led-light-emitting-diodes/index.jsp?pc)>. Acessado em: 10 nov. 2016.
- PAGDEN, M., NGAHANE, K., AMIN, M. S. R. Changing the colour of night on urban streets - LED vs. part-night lighting system. *Socio-Economic Planning Sciences J.*, v. 69, 100692, 2020.
- PARK, S. H., KIMB, J. H. Lifetime estimation of LED lamp using gamma process model. *Microelectronics Reliability J.*, v. 57, p. 71–78, 2016.
- PARK, Y. J.; FRAY, D. J. Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, n. 2-3, p. 1152-1158, 2009.

PEREIRA, C. S. Estudo da sorção de Au em espuma de poliuretano de meio ácido clorídrico visando aplicações analíticas. 2014. 116 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Rio de Janeiro, 2014.

PETRINIC, I., KORENAK, J., POVODNIK, D., HÉLIX-NIELSEN, C. A feasibility study of ultrafiltration/reverse osmosis (UF/RO)-based wastewater treatment and reuse in the metal finishing industry. *Journal of Cleaner Production*, v. 101, p. 292-300, 2015.

PINO, L., VARGAS, C., SCHWARZ, A., BORQUEZ, R. Influence of operating conditions on the removal of metals and sulfate from copper acid mine drainage by nanofiltration. *Chemical Engineering Journal*, v. 345, p. 114–125, 2018.

POURHOSSEIN, F., MOUSAVI, S. M. A novel step-wise indirect bioleaching using biogenic ferric agent for enhancement recovery of valuable metals from waste light emitting diode (WLED). *Journal of Hazardous Materials*, v. 378, 1206482019.

QIN, S., SUN, Y., LI, Y., WANG, J., ZHAO, C. GAO, K. Coal deposits as promising alternative sources for gallium. *Earth-Science Reviews J.*, v. 150, p. 95-101, 2015.

RAHMAN, S. M. M., KIM, J., LERONDEL, G., BOUZIDI, Y., NOMENYO, K., CLERGET, L. Missing research focus in end-of-life management of light-emitting diode (LED) lamps. *Resources, Conservation and Recycling J.*, v. 127, p. 256-258, 2017.

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

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

RICCI, B. C., FERREIRA, C. D., AGUIAR, A. O., AMARAL, M. C. S. Integration of nanofiltration and reverse osmosis for metal separation and sulfuric acid recovery from gold mining effluent. *Separation and Purification Technology J.*, v. 154, p. 11–21, 2015.

RICCI, B. C., FERREIRA, C. D., MARQUES, L. S., MARTINS, S. S., AMARAL, M. C. S. Assessment of nanofiltration and reverse osmosis potencialities to recover metals, sulfuric acid, and recycled water from acid gold mining effluent. *Water Science and Technology J.*, v. 74.2, p. 367-374, 2016.

RICCI, B. C., FERREIRA, C. D., MARQUES, L. S., MARTINS, S. S., REIS, B. G., AMARAL, M. C. S. Assessment of the chemical stability of nanofiltration and reverse osmosis membranes employed in treatment of acid gold mining effluent. *Separation and Purification Technology J.*, v. 174, p. 301-311, 2017.

RUBIN, A. J., JOHNSON, J. D. Effect of pH on ion and precipitate flotation systems. *Analytical Chemistry J.*, v.39, n.3, p. 298-302, 1967.

SCHUBERT, E. F. Light-Emitting Diodes Second Edition Rensselaer. Polytechnic Institute, Troy, New York e Cambridge University Press The Edinburgh Building, Cambridge CB2 8RU, UK. 422 p. 2006.

SCOTT, N., CARTER, D. E., FERNANDO, Q. Reaction of Gallium Arsenide with Concentrated Acids: Formation of Arsine. *American Industrial Hygiene Association Journal*, v. 50:7, p. 379-381, 2010. DOI: 10.1080/15298668991374831

SIDDIQUI, S. I., NAUSHAD, M., CHAUDHRY, S. A. Promising prospects of nanomaterials for arsenic water remediation: A comprehensive review. *Process Saf. Environ. Protection J.* v. 126, p. 60-97, 2019.

SILVA, A. M. Recuperação de metais de resíduo de diodo emissor de luz (LED): Conjugação de técnicas hidrometalúrgicas e processos de separação por membranas. 2016. 71 p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

SILVA, M. S. B., MELO, R. A. C., LOPES-MORIYAMA, A. L., SOUZA, C. P. Electrochemical extraction of tin and copper from acid leachate of printed circuit boards using copper electrodes. *Journal of Environmental Management*, v. 246, p. 410-417, 2019.

SINIR – SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE A GESTÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS, disponível em [www.snir.gov.br](http://www.snir.gov.br), acessado em 11 de julho de 2018.

SMEDLEY, P. L., KINNIBURGH, D. G. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry J.*, v. 17, p. 517-568, 2002.

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

SWAIN, B., MISHRA, C., KANG, L., PARK, K. S., LEE, C. G., HONG, H. S., PARK, J. J. Recycling of metal-organic chemical vapor deposition waste of GaN based power device and LED industry by acidic leaching: Process optimization and kinetics study. *Power Sources J.*, v. 281, p. 265-271, 2015b.

SWAIN, B., MISHRA C., PARK, K., LEE C. G., LEE K., HONG H. S. Recycling of GaN, a Refractory eWaste Material: Understanding the Chemical Thermodynamics. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, v.13, n. 2, p. 280-288, 2016.

TANG, S.Y., QIU, Y.R. Selective separation and recovery of heavy metals from electroplating effluent using shear-induced dissociation coupling with ultrafiltration. *Chemosphere J.*, v. 236, 124330, 2019.

TEIXEIRA, M. C., CIMINELLI, V. S. T. Development of a biosorbent for arsenite: Structural Modeling Based on X-Ray Spectroscopy (XAS). *Environ. Sci. Technol. J.*, v. 39, p. 895-900, 2005.

TEMPERO, G. W. Ecotoxicological review of alum applications to the rotorua lakes. ERI Report N° 52. Environmental Research Institute, Faculty of Science and Engineering, University of Waikato, Hamilton, New Zealand. 37 p., 2015.

TUNSU, C., PETRANIKOVA, M., GERGORIC, M., EKBERG, C., RETEGAN, T. Reclaiming rare earth elements from end-of-life products: A review of the perspectives for urban mining using hydrometallurgical unit operations. *Hydrometallurgy J.*, v. 156, p. 239-258, 2015.

UE - UNIÃO EUROPEIA. Diretiva 19/2012 do Parlamento e Conselho Europeu sobre resíduos eletroeletrônicos (REEs) 4 de julho de 2012.

UEBERSCHAAR, M., OTTO, S. J., ROTTER, V. S. Challenges for critical raw material recovery from WEEE – The case study of gallium. *Waste Management J.* v. 60, p. 534-545, 2017.

USGS - U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2019, 200 p.

VOGEL, A. I. Química Analítica Qualitativa. 5ª ed. 1981, 665 p. Editora Mestre Jou.

WERNER, A., RIEGER, A., MOSCH, M., HASENEDER, R., REPKE, J.. Nanofiltration of indium and germanium ions in aqueous solutions: Influence of pH and charge on retention and membrane flux. *Separation and Purification Technology J.*, v. 194 (3), p. 319-328, 2018.

YAMANE, L. H., MORAES, V. T., ESPINOSA, D. C. R., TENÓRIO, J. A. S. Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. *Waste Management J.*, v. 31, 2553-2558, 2011.

YANG, J., RETEGAN, T., STEENARI, B. M., EKBERG, C. Recovery of indium and yttrium from Flat Panel Display waste using solvent extraction. *Separation and Purification Technology J.*, v. 166, p. 117-124, 2016.

YOUTUBE. "GU10 spot light uses COB (*chip on board*) LED". Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=QUzFkVuYqjQ>>. Acessado em: 10/11/2016.

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

ZHAN, L., WANG, Z., ZHANG, Y., XU, Z. Recycling of metals (Ga, In, As and Ag) from waste light-emitting diodes in sub/supercritical ethanol. *Resources, Conservation & Recycling J.*, v. 155, 104695, 2020.

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

ZHANG, K., WU, Y., WANG, W., LI, B., ZHANG, Y., ZUO, T. Recycling indium from waste LCDs: A review. *Resources, Conservation and Recycling J.*, v. 104, parte A, p. 276-290, 2015.

ZHANG, L., ZHENMING, X. A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment. *Journal of Cleaner Production.* v. 127, p. 19-36, 2016.

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

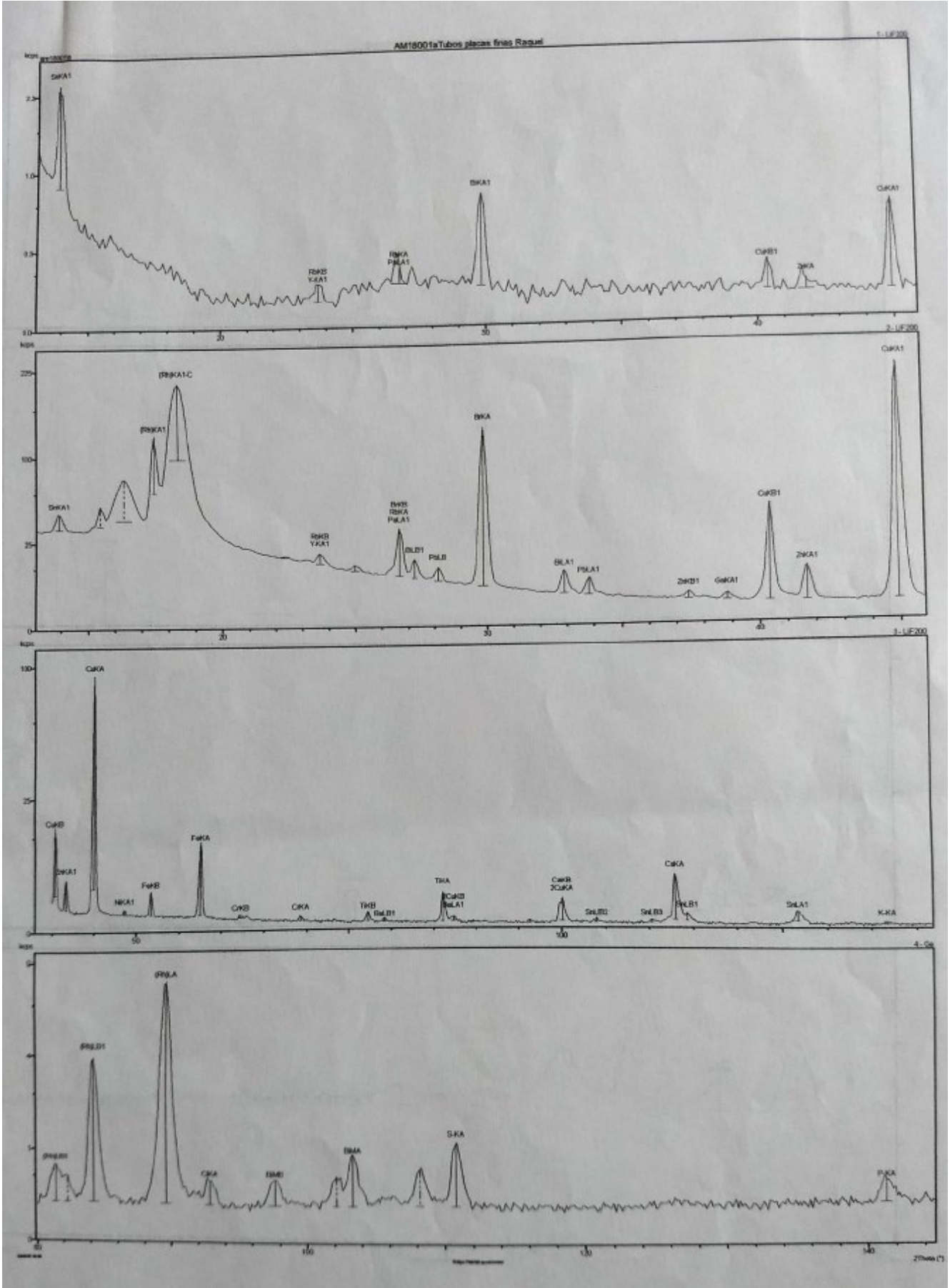
ZION MARKET RESEARCH, abril 2017, "LED Lighting Market for Residential, Architectural and Outdoor Applications: Global Industry Perspective, Comprehensive Analysis, and Forecast, 2016 - 2022"., acessado em 03/07/2018.

## **ANEXO 01: ESPECTROS DE FRX**

- Páginas 143 e 144: amostra pó+placas;
- Páginas 145 e 146: amostra pó;
- Páginas 147 e 148: amostra placas.

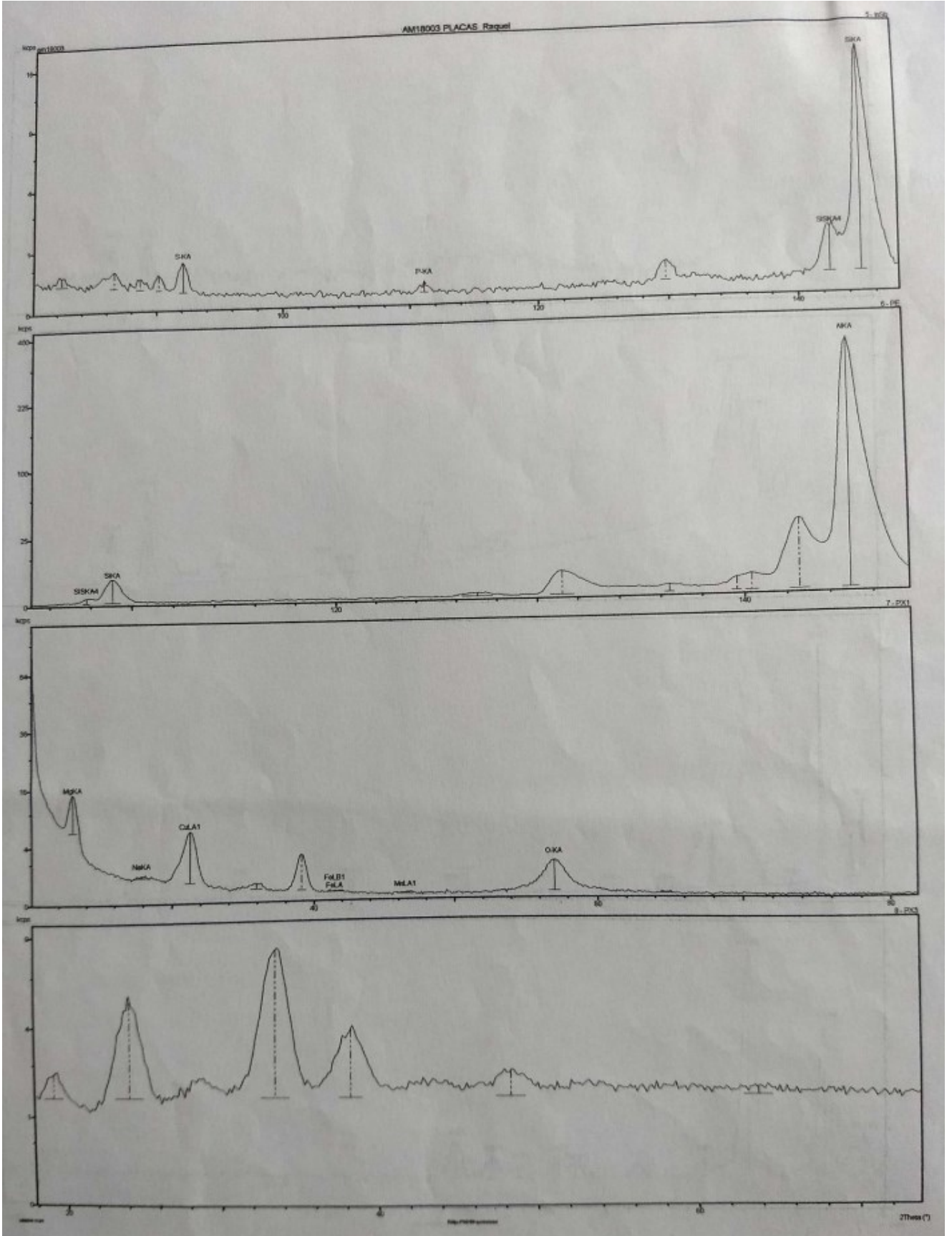


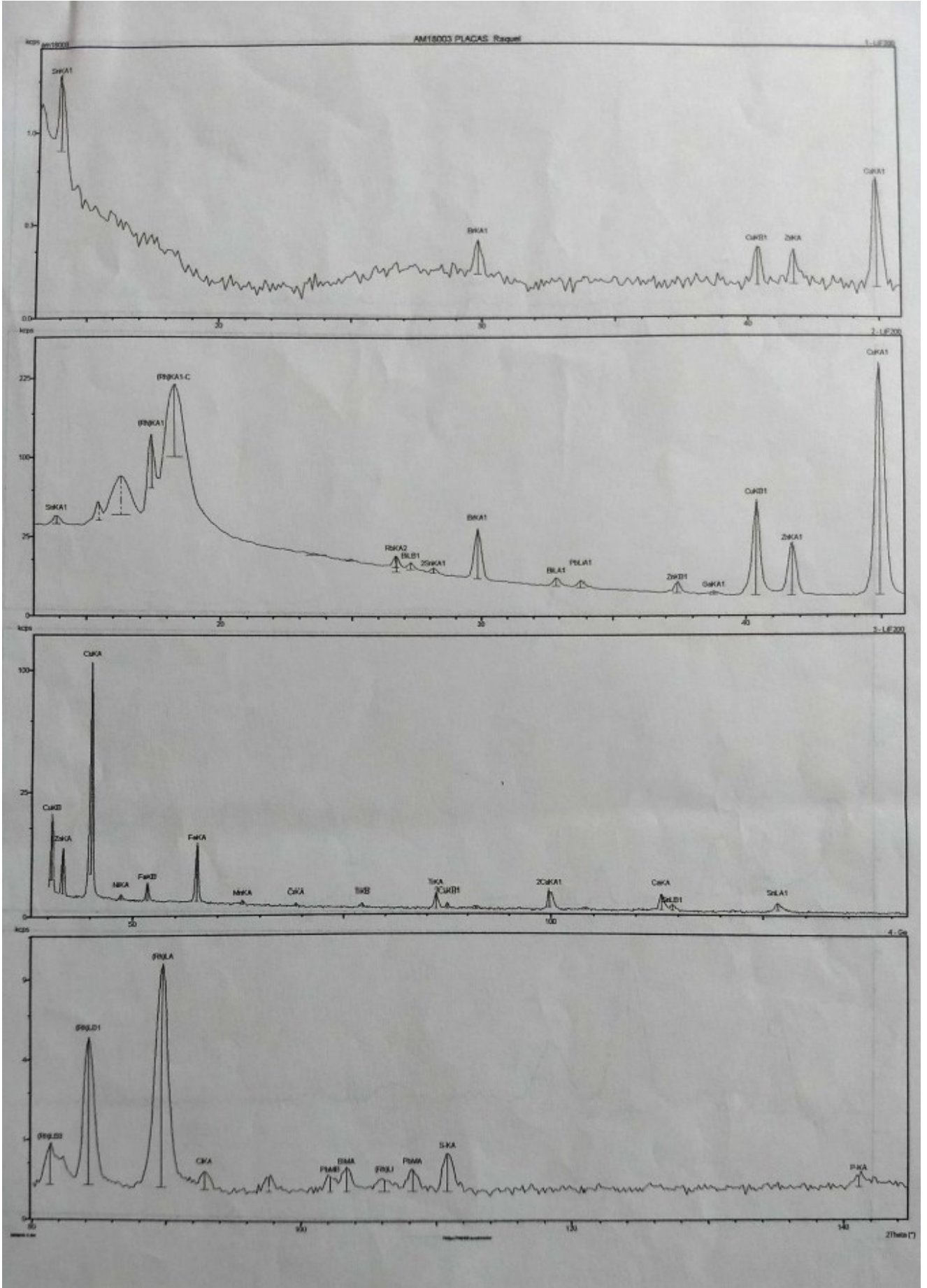






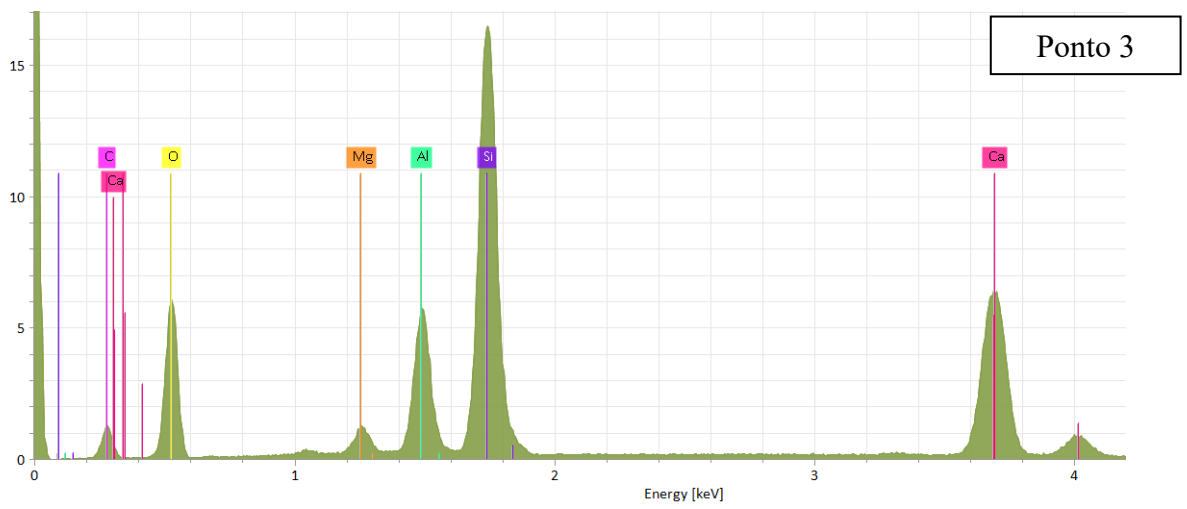
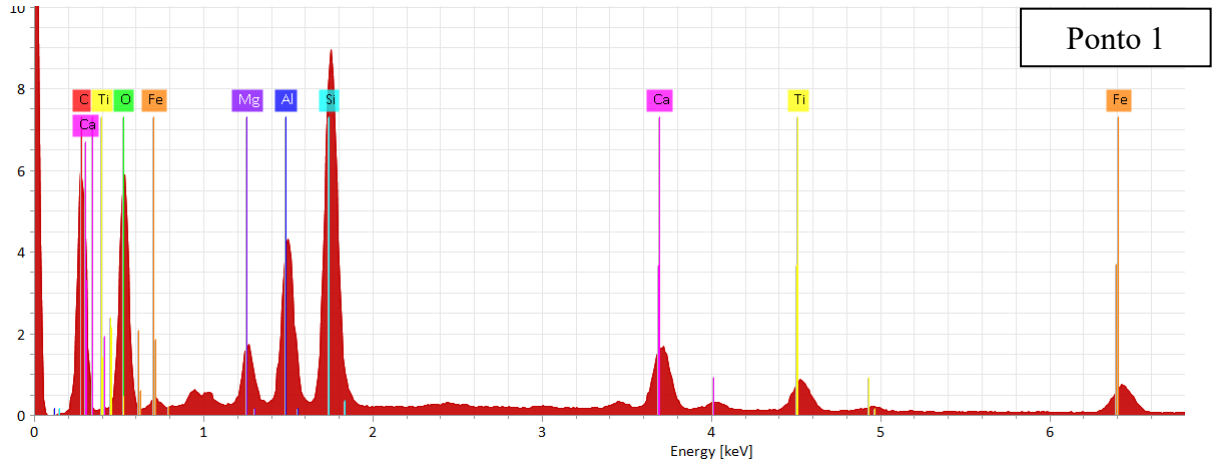




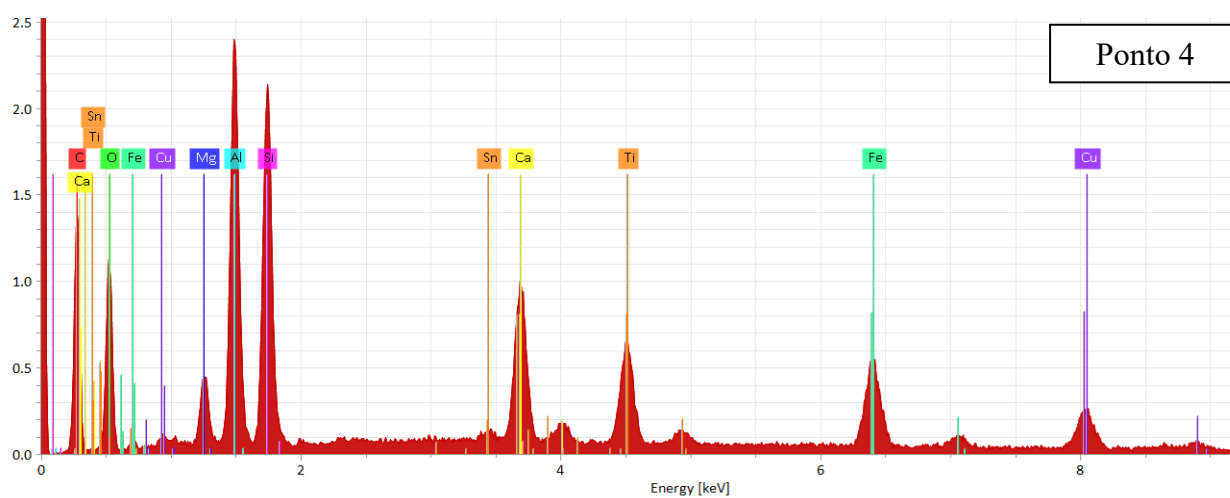
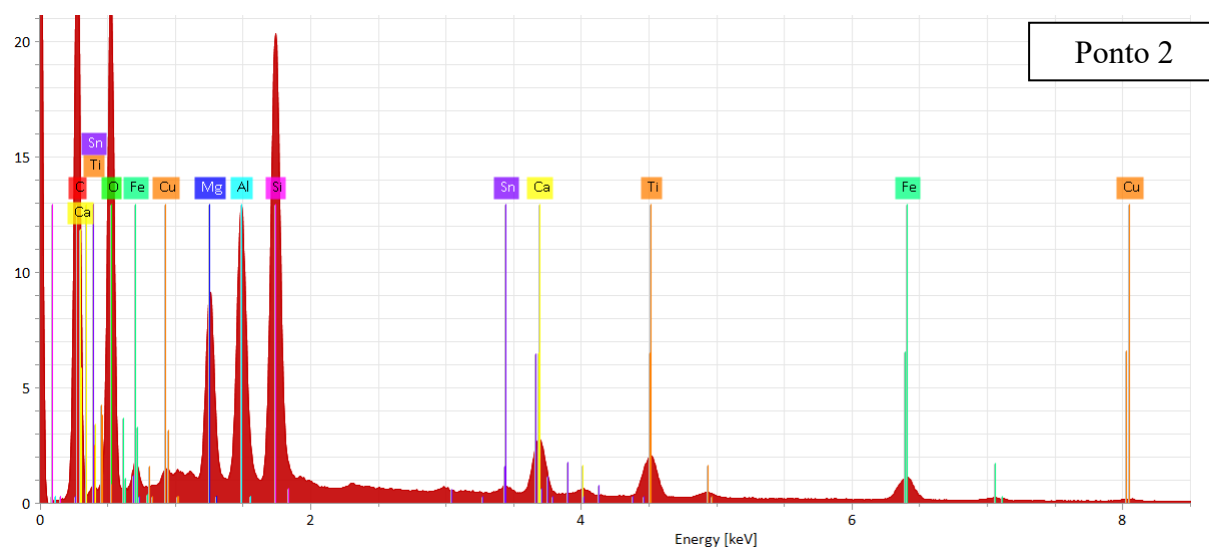


## **ANEXO 02: ESPECTROS DE EDS (MEV)**

Espectros obtidos por EDS para os pontos 1 e 3 da Figura 22-a.

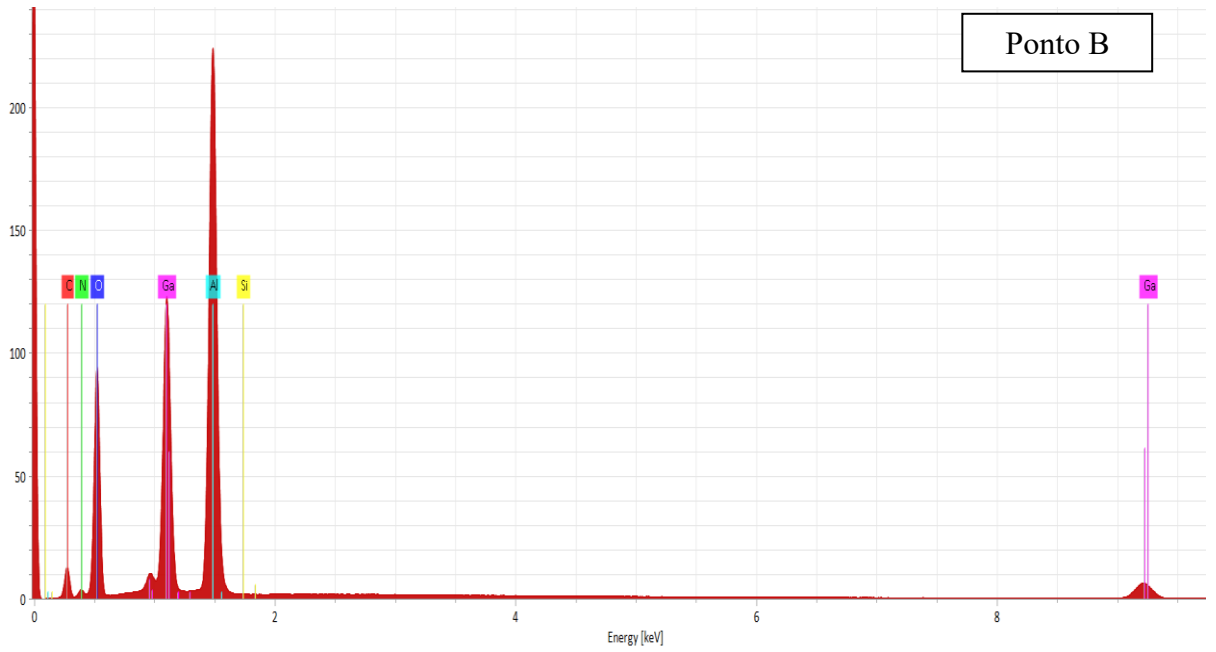
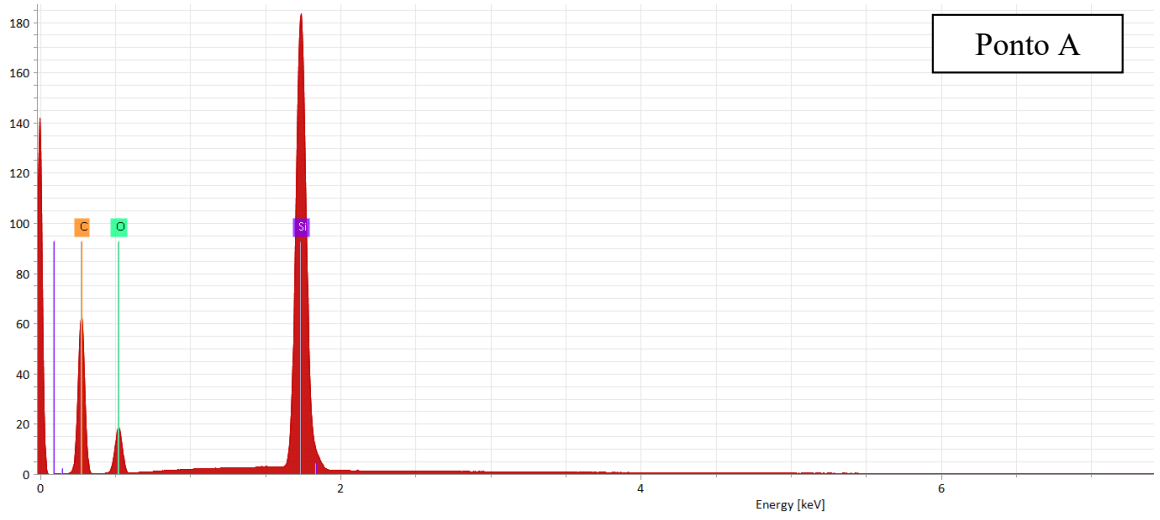


Espectros obtidos por EDS para os pontos 2 e 4 da Figura 22-a.

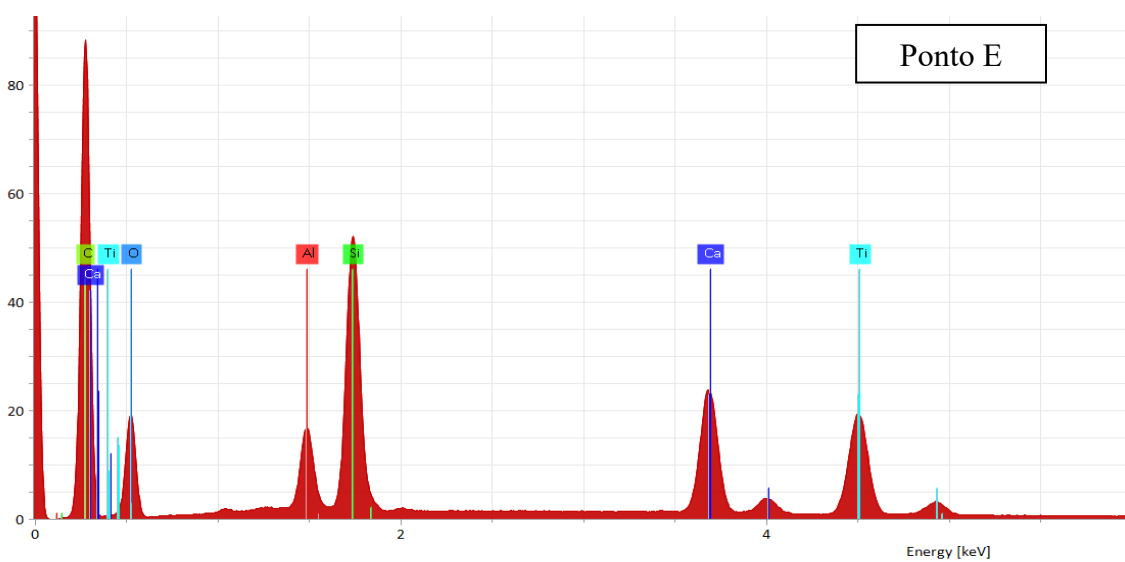
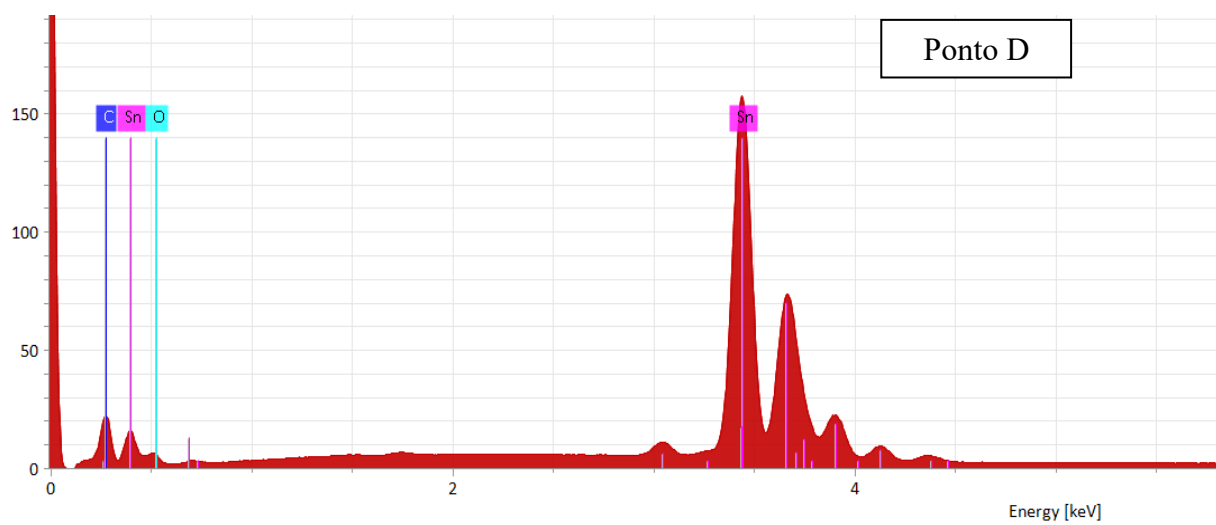
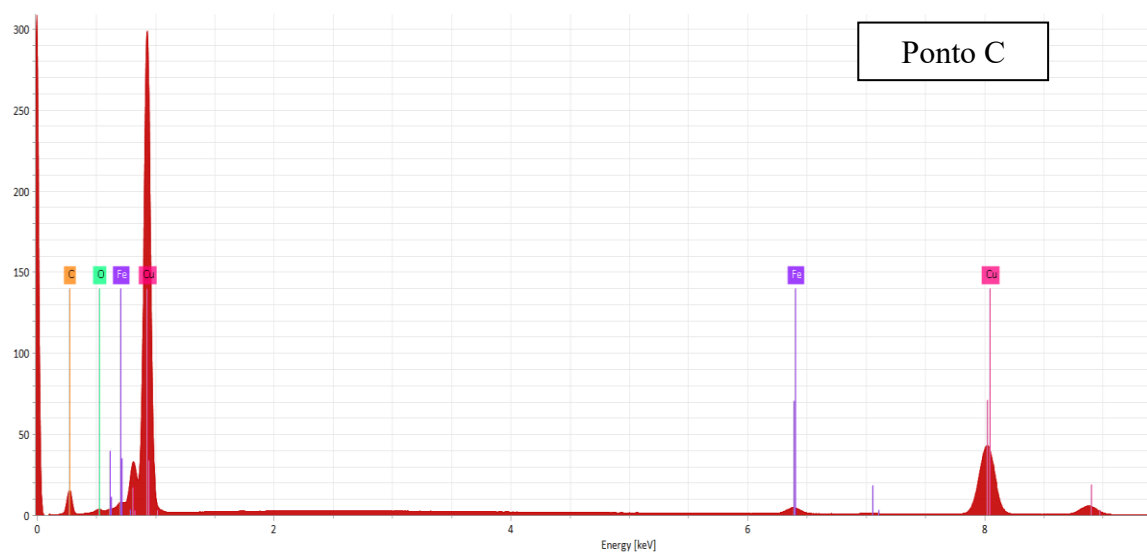




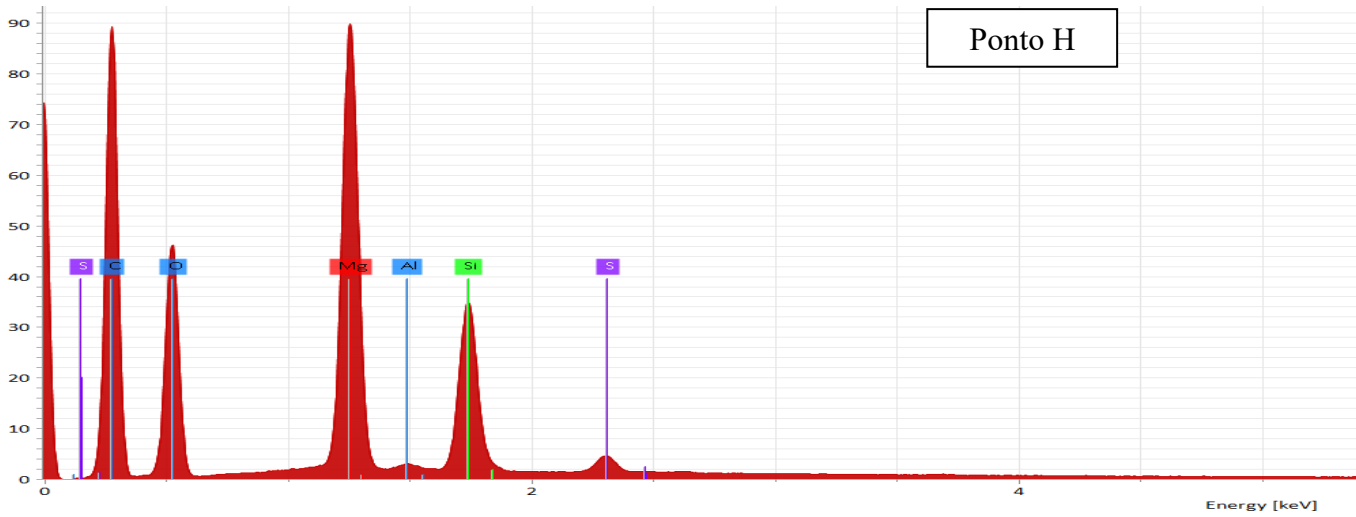
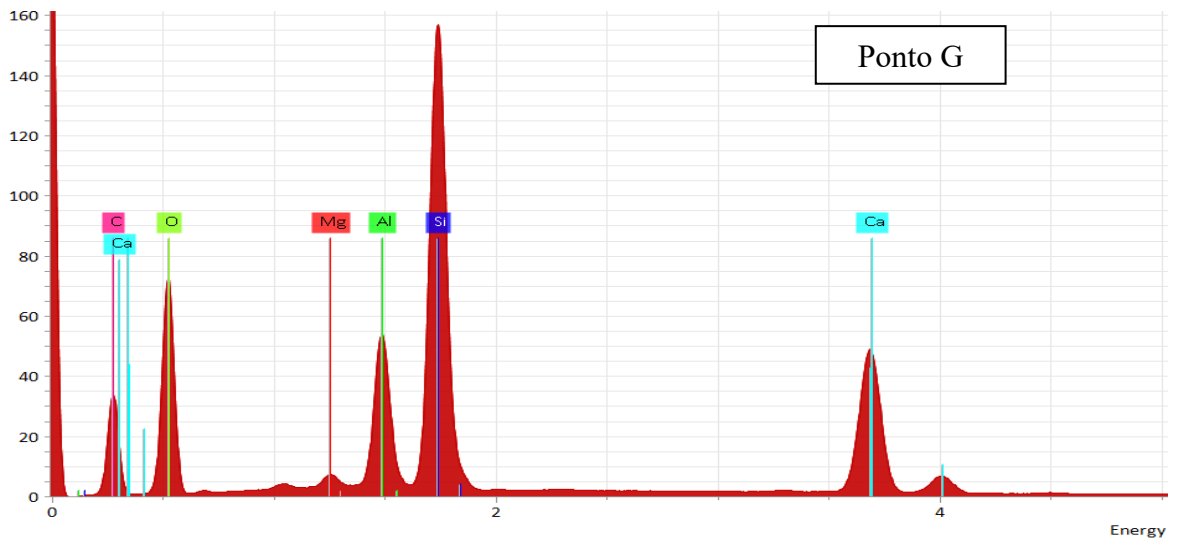
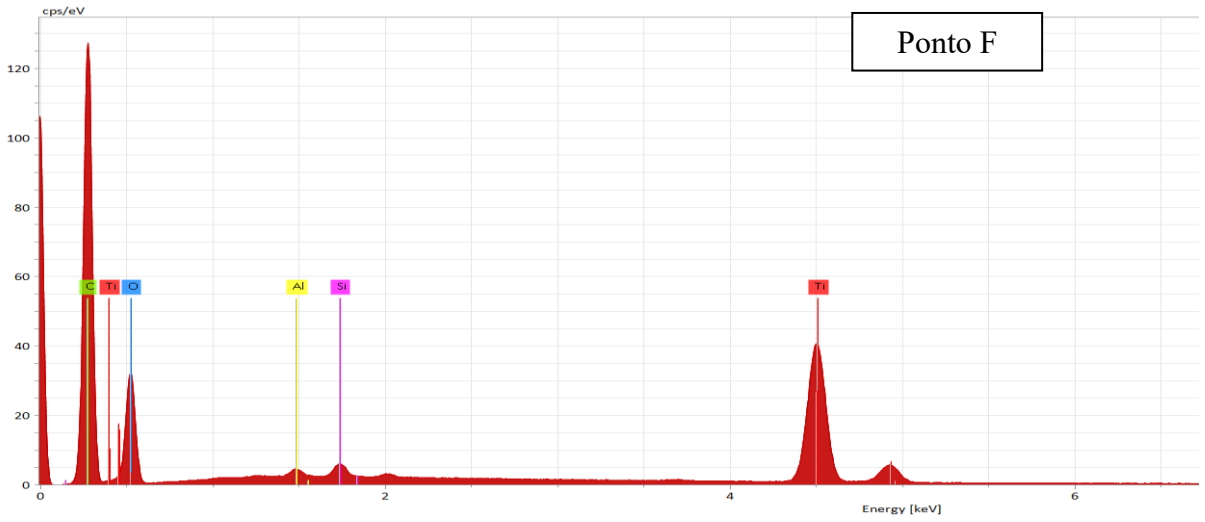
Espectros obtidos por EDS para os pontos A e B da Figura 23.



Espectros obtidos por EDS para os pontos C, D e E da Figura 23.



Espectros obtidos por EDS para os pontos F, G e H da Figura 23.



Espectros obtidos por EDS para os pontos I, J e K da Figura 23.

