

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

MARCELO PILOTTO CENCI

**CARACTERIZAÇÃO DE LÂMPADAS LED E CONCENTRAÇÃO DE MATERIAIS
DE INTERESSE VISANDO A RECICLAGEM**

Porto Alegre

março 2020

MARCELO PILOTTO CENCI

**CARACTERIZAÇÃO DE LÂMPADAS LED E CONCENTRAÇÃO DE MATERIAIS
DE INTERESSE VISANDO A RECICLAGEM**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M)

da Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit

Porto Alegre

março 2020

MARCELO PILOTTO CENCI

**CARACTERIZAÇÃO DE LÂMPADAS LED E CONCENTRAÇÃO DE MATERIAIS
DE INTERESSE VISANDO A RECICLAGEM**

Essa dissertação foi analisada e julgada adequada para obtenção
do título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma
final pelo orientador e pela banca examinadora:

Prof. Dr. Daniel Bertuol

Departamento de Engenharia Química – UFSM

Prof. Dr. Pablo Ribeiro Dias

School of Photovoltaic and Renewable Engineering – UNSW

Dra. Tatiana Scarazzato

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – UFRGS

Prof Dr. Hugo Marcelo Veit

Departamento de Engenharia de Materiais - UFRGS

Porto Alegre

março 2020

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	9
RESUMO	11
ABSTRACT	12
1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS DO TRABALHO	16
2.1 OBJETIVO GERAL.....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS DE EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS E ELETROELETRÔNICOS (REEE).....	17
3.1.1 Geração de REEE.....	17
3.1.2 Destinação	21
3.1.3 Por que Reciclar?.....	23
3.1.4 Métodos para Reciclagem	26
3.2 LÂMPADAS LED	31
3.2.1 A Conquista do Mercado Pelas Lâmpadas LED	31
3.2.2 Funcionamento e Componentes das Lâmpadas LED	35
3.2.3 Funcionamento e Componentes dos LEDs.....	37

3.2.4 Trabalhos Já Realizados de Caracterização e Reciclagem de Lâmpadas LED	41
4 METODOLOGIA	45
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS LÂMPADAS LED	45
4.1.1 Caracterização das Carcaças	45
4.1.2 Caracterização das PCIs e Módulos LED	46
4.1.3 Caracterização dos LEDs	46
4.2 SEPARAÇÃO GRANULOMÉTRICA E ELETROSTÁTICA PARA CONCENTRAÇÃO DE MATERIAIS DE INTERESSE DOS LEDS.....	48
4.2.1 Moagem, Separação Granulométrica e Caracterização	49
4.2.2 Separação Eletrostática	50
4.2.3 Caracterização das Frações após a Separação Granulométrica e Eletrostática	52
4.3 FERRAMENTAS PARA A DISCUSSÃO	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS LÂMPADAS LED	54
5.1.1 Caracterização dos Componentes	54
5.1.2 Distribuição dos Materiais	66
5.1.3 Potencial Econômico da Recuperação de Metais	70
5.2 SEPARAÇÃO GRANULOMÉTRICA E ELETROSTÁTICA DOS LEDS	76
5.2.1 Moagem, Separação Granulométrica e Caracterização	77
5.2.2 Separação Eletrostática: teste com amostras sintéticas	79
5.2.3 Separação Eletrostática: amostras de LEDs	81

5.2.4 Caracterização das Frações após Separação Eletrostática.....	85
6 CONCLUSÕES.....	89
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	91
8 AGRADECIMENTOS	92
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução de mercado das fontes de luz.	14
Figura 2 – Esquematização de separador eletrostático corona	29
Figura 3 – Desenvolvimento de eficiência luminosa das lâmpadas.	32
Figura 4 – Preços médios globais para lâmpadas LED e CFL.	33
Figura 5 – Comparação de vida útil entre diversas lâmpadas.	34
Figura 6 – Custo total dos diferentes tipos de lâmpada.	34
Figura 7 – Esquema de lâmpada LED de bulbo e seus componentes	36
Figura 8 – Representação do LED.....	38
Figura 9 – Esquema de chip para emissão de luz azul.	39
Figura 10 – Comprimentos de onda emitidos por LEDs de iluminação geral.	40
Figura 11 – Cadinhos de alumina para a calcinação em forno tubular.....	47
Figura 12 – Fluxograma da metodologia adotada na separação granulométrica e eletrostática.	49
Figura 13 - Esquematização de separador eletrostático corona.....	50
Figura 14 – Lâmpada tubular e de bulbo abertas para separação dos componentes	54
Figura 15 – Demonstração de análise FRX para uma peça metálica da carcaça.....	55
Figura 16 – Peças metálicas da carcaça.....	56
Figura 17 – Espectros infravermelho dos polímeros de policarbonato das carcaças das lâmpadas tubulares	57
Figura 18 – Espectros infravermelho dos polímeros de policarbonato dos bulbos.....	58
Figura 19 – Espectros infravermelho dos polímeros de poliéster e poliamida (em vermelho) das carcaças das lâmpadas de bulbo	58

Figura 20 – Análises MEV-EDS dos chips antes e depois da digestão com água régia	62
Figura 21 – Análises MEV-EDS dos chips após processamento térmico e digestão ácida	63
Figura 22 – Diagramas de Sankey para os fluxos de massa dos módulos LED, PCIs e LEDs	71
Figura 23 – Diagramas de Sankey para o potencial econômico dos módulos LED, PCIs e LEDs.....	73
Figura 24 – Gráfico de pareto do valor econômico dos metais das lâmpadas tubulares.....	75
Figura 25 – Gráfico de pareto do valor econômico dos metais das lâmpadas de bulbo.....	75
Figura 26 – Fluxograma de massas dos processos de separação granulométrica e eletrostática	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados para a geração global de REEE	18
Tabela 2 - Geração de REEE no Brasil	20
Tabela 3 - Geração e valor econômico de metais encontrados nos REEE.	23
Tabela 4 – Trabalhos já realizados de caracterização e reciclagem de lâmpadas LED.....	41
Tabela 5 - Lâmpadas utilizadas no estudo.....	45
Tabela 6 - Massa média dos componentes das lâmpadas tubulares e de bulbo.....	59
Tabela 7 - Caracterização dos componentes das lâmpadas LED e concentração típica dos minérios	60
Tabela 8 - Caracterização de PCIs de diferentes REEE	64
Tabela 9 - Caracterização total das lâmpadas e distribuição de materiais.....	67
Tabela 10 - Potencial econômico dos componentes por quilograma	76
Tabela 11 - Massa das frações granulométricas	77
Tabela 12 - Caracterização das frações granulométricas.....	77
Tabela 13 - Valor econômico por fração granulométrica e por metal.....	79
Tabela 14 - Resultados dos ensaios de separação eletrostática com amostras sintéticas	80
Tabela 15 - Ensaios da separação eletrostática da fração de LEDs maior que 0,5mm	82
Tabela 16 - Ensaios da separação eletrostática da fração de LEDs entre 0,5 e 0,25mm.....	83
Tabela 17 - Ensaios da separação eletrostática da fração de LEDs menor que 0,25mm.....	84
Tabela 18 - Caracterização das frações após separação eletrostática	85
Tabela 19 - Distribuição dos metais após separação granulométrica e eletrostática.....	87
Tabela 20 - Frações prioritárias para cada metal alvo	87

Tabela 21- Valor econômico por fração	88
---	----

RESUMO

As lâmpadas LED (diodos emissores de luz) são uma tecnologia relativamente nova (última década) que já conquistou o mercado da iluminação geral, com uma fatia global de aproximadamente 64% em 2020. Esse novo produto vai gerar um fluxo adicional de resíduos eletrônicos, requerendo atenção e estudos para o seu gerenciamento, especialmente considerando alternativas de reciclagem. Esse trabalho propõe a caracterização dos materiais de lâmpadas LED tubulares e de bulbo, e seus componentes. Ainda, experimenta a separação granulométrica e eletrostática para concentração de materiais de interesse dos LEDs. Após separação manual, os polímeros foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, e os metais por fluorescência de raio-x e digestão ácida seguida por análise de espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado (ICP-OES). É apresentada no estudo, a distribuição de materiais entre os componentes das lâmpadas e a interpretação dos resultados, com informações de concentração típica dos minérios e valor econômico dos materiais, buscando discutir alternativas de reciclagem. O ouro (Au) foi o material mais valioso, e os LEDs, o componente mais valioso encontrado nas lâmpadas. A separação granulométrica e eletrostática concentrou com sucesso diversos metais dos LEDs, com destaque para o ouro (Au), que teve 86,9% de sua massa na fração condutora da granulometria menor que 0,25mm, e para os metais gálio (Ga), ítrio (Y) e cério (Ce) concentrados nas frações não condutoras. As melhores condições para separação eletrostática foram definidas, variando tensão e rotação do rolo, para três granulometrias diferentes dos LEDs. A condição tensão 27 kV e rotação 60 rpm foi selecionada para as granulometrias maior que 0,5 mm e entre 0,5 e 0,25 mm, para a granulometria menor que 0,25 mm a melhor condição de separação foi com tensão 35 kV e rotação 90 rpm. Os processos físicos utilizados demonstraram ser eficazes como etapa de uma possível rota de reciclagem, por possibilitarem aumento de eficiência na posterior extração/separação dos metais.

Palavras-chave: REEE, Lâmpada LED, Caracterização de Materiais, Separação Eletrostática, Reciclagem, Ouro, Gálio.

ABSTRACT

LED lamps (light emitting diodes) are a relatively new technology (last decade) that already conquered the market of general lighting, reaching a global fraction of 64% in 2020. This new product is expected to generate a substantial flow of electronic waste, requiring attention and studies for its management, especially concerning recycling alternatives. This work proposes a materials characterization of tubular and bulb LED lamps, and their components. Moreover, particle size and electrostatic separation were investigated aiming at concentrating valuable LED materials. After manual segregation, the polymers were characterized by infrared spectroscopy and the metals characterized by x-ray fluorescence and acid digestion followed by optic emission spectroscopy with coupled plasma analysis (ICP-OES). Searching recycling alternatives, the materials distribution within the lamps and the discussion of the results are presented in the work together with data of typical ores concentration and economic values of the metals. Gold (Au) was the most valuable material and the LEDs, the most valuable component found in the lamps. The particle size and electrostatic separation successfully concentrated many metals of the LEDs, highlighting the gold (Au), which had 86,9% of its mass concentrated in the conductive fraction of the particle size smaller than 0,25mm, and the metals gallium (Ga), yttrium (Y) and cerium (Ce), concentrated in the nonconductive fractions. The best conditions of the electrostatic separation were defined, varying the tension and the roll speed rotation, for three different particle sizes of LEDs. The selected condition for the particle size bigger than 0,5 mm and between 0,5 and 0,25 mm was tension 27 kV and rotation 60 rpm. For the particle size smaller than 0,25 mm the best condition was 35 kV and 90 rpm. The utilized physical processes can be effective as step of a recycling route, by permitting an efficiency improvement in a posterior extraction/separation of metals.

Keywords: WEEE, LED Lamps, Materials Characterization, Electrostatic Separation, Recycling, Gold, Gallium.

1 INTRODUÇÃO

Equipamentos elétricos e eletroeletrônicos ocupam uma função central nas atividades humanas. Atividades produtivas, econômicas e até mesmo de lazer dependem em grande parte desses equipamentos. O aumento da demanda e o surgimento de novas tecnologias, associados à cada vez menor vida útil desses equipamentos, resultam em geração crescente de resíduos sólidos de equipamentos elétricos e eletroeletrônicos (REEE) (LIU et al., 2019; ZHANG et al., 2017).

A geração de REEE já impõe desafios ao seu gerenciamento sustentável, tanto em nível global quanto em nível local. Instituições de caráter internacional, como a Organização das Nações Unidas (ONU) já enfatizaram a importância do gerenciamento dos REEE (ILANKOON et al., 2018). De fato, um gerenciamento eficiente dos REEE diretamente contribui para o alcance de muitos objetivos da Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável das Nações Unidas (BALDÉ et al., 2017), especialmente o objetivo 12, que aborda a produção e o consumo sustentável.

A utilização dos REEE como matéria prima secundária por meio da reciclagem (principalmente recuperação de metais) é uma das perspectivas atuais de gerenciamento eficiente e sustentável. A reciclagem dos materiais dos REEE é relevante para as perspectivas ambientais e econômicas (ZHANG; XU, 2016), pois diminui os impactos ambientais associados à disposição de resíduos e à mineração, e permite melhor aproveitamento econômico dos resíduos.

Além da importância ambiental e econômica citadas acima, fatores geopolíticos tornam a reciclagem dos REEE ainda mais importante. Muitos materiais encontrados nos REEE são classificados como críticos (EUROPEAN COMMISSION, 2018) e associados a um alto risco de fornecimento (IŞILDAR et al., 2018). A importância estratégica é acentuada em locais onde o acesso a determinados minérios é limitado (HENNEBEL et al., 2015), especialmente porque o avanço da indústria e da tecnologia depende desses materiais. Para exemplificar, o acesso aos materiais críticos e de importância estratégica é comumente utilizado como poder de barganha entre nações: a China, em 2019, ameaçou boicotar países que prejudiquem seu comércio interrompendo o fornecimento de metais terras raras (DOAN; WADE, 2019).

Nas últimas décadas, lâmpadas LED emergiram como um novo produto para iluminação geral. Funcionalidades como cores personalizáveis, design variável e maior eficiência econômica e energética fizeram com que as lâmpadas LED penetrassem e conquistassem o mercado de fontes de iluminação (GASSMANN et al., 2016; KUMAR et al., 2019). Organizações internacionais e muitos países estão também promovendo o uso de lâmpadas LED devido ao menor consumo de energia (UNEP, 2017). Pode-se observar na Figura 1 a expansão das lâmpadas LED no mercado global. Essa expansão já está contribuindo com um grande fluxo de REEE (FANG et al., 2018; ZHAN et al., 2015), surgindo o desafio de como reciclar esse novo e complexo resíduo.

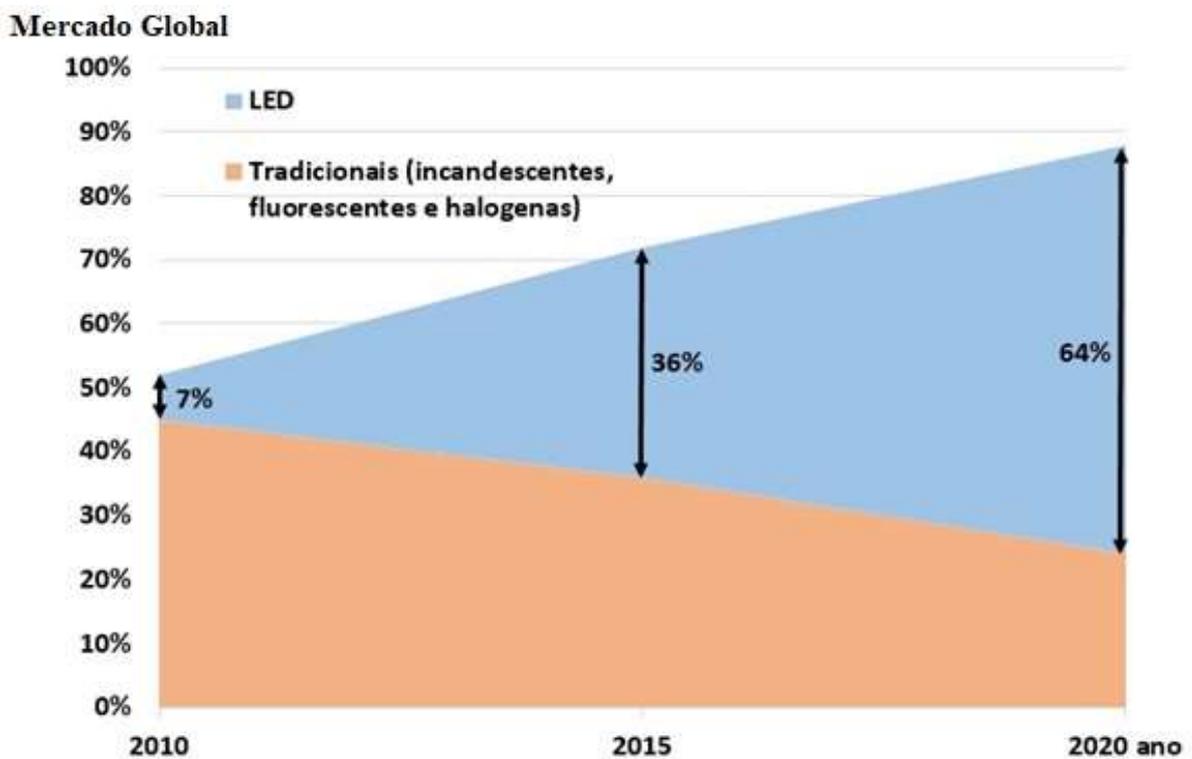


Figura 1 – Evolução de mercado das fontes de luz.

Adaptado de Zissis e Bertoldi (2018)

Como para os outros REEE, a reciclagem dos resíduos de lâmpadas LED também possui um apelo econômico, ambiental e estratégico. Tratando da recuperação de metais, os componentes das lâmpadas LED contêm materiais valiosos, como metais preciosos e alguns dos classificados como críticos e de risco de fornecimento. Tais elementos como ouro (Au), prata (Ag), cobre (Cu), gálio (Ga) e terras raras podem ser encontrados nas placas de circuito

impresso (PCI) e nos próprios LEDs (DEUBZER et al., 2012; FRANZ; WENZL, 2017; POURHOSSEIN; MOUSAVI, 2018; REUTER; VAN SCHAİK, 2015; SCHOLAND; DILLON, 2012).

Esforços para estudar a reciclagem das lâmpadas LED e aproveitar seus materiais são necessários e urgentes. Rahman et al. (2017) revisaram os estudos realizados nesse tópico e destacam a importância de novas pesquisas específicas para a reciclagem de lâmpadas LED, especialmente para recuperação dos materiais mais valiosos e com importância estratégica. Como primeira etapa de um estudo de reciclagem, caracterizar o resíduo para conhecer seus materiais e sua distribuição dentro das lâmpadas é essencial. A partir de um estudo de caracterização, alternativas de reciclagem e oportunidades surgem, bem como prioridades podem ser definidas e outras rejeitadas.

Ao definir rotas de reciclagem, é desejável que os processos sejam o mínimo poluidores possível. De maneira geral, processos que envolvem efluentes perigosos, alto consumo de energia e grandes perdas de massa devem ser evitados. Os principais objetivos de um processo de reciclagem são justamente diminuir o impacto ambiental do ciclo de vida do resíduo e otimizar o uso de materiais.

2 OBJETIVOS DO TRABALHO

Os objetivos do trabalho são descritos a seguir e podem ser divididos em principal e específicos.

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal do trabalho é caracterizar a distribuição de materiais de lâmpadas LED e verificar a possibilidade de concentração de materiais de interesse através de processos físicos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os materiais presentes em lâmpadas LED tubulares e de bulbo;
- Dividir a caracterização das lâmpadas em seus componentes e avaliar a distribuição de massas dos principais materiais;
- Realizar separação granulométrica e eletrostática nos LEDs para verificar a concentração de materiais de interesse;
- Na separação eletrostática, definir as melhores condições de separação (parâmetros de processo) para concentração de metais dos LEDs;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS DE EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS E ELETROELETRÔNICOS (REEE)

Esse item discute sobre os REEE, apresentando dados para contexto global e nacional. Os REEE abrangem muitos equipamentos que são utilizados para inúmeros fins, incluindo quase qualquer descarte de itens domésticos ou de trabalho que possuam componentes eletrônicos. Equipamentos como computadores, celulares, televisores, baterias, refrigeradores, cabos elétricos, brinquedos e lâmpadas estão entre eles.

Para regularizações e normatização de trabalhos é necessária uma definição formal para o que são os REEE. A definição mais utilizada é a dada pelo Parlamento Europeu quando implementou normas para um gerenciamento mais eficiente dos REEE. Segundo a Directiva 2002/96/CE do Parlamento Europeu (2003), REEE são resíduos de equipamentos cujo adequado funcionamento depende de correntes elétricas ou campos eletromagnéticos, bem como equipamentos para geração, transferência, e medição dessas correntes e campos.

3.1.1 Geração de REEE

A geração de REEE é um dado difícil de ser diretamente mensurada. A grande variedade de equipamentos e a diversidade de possibilidades de destinações já impõem grandes desafios, porém a falta de dados oficiais e os movimentos de resíduos à margem da lei tornam essa tarefa ainda mais difícil (SCHLUEP et al., 2013). Tais dificuldades são relatadas para o Brasil nos estudos de Dias et al. (2018), Rodrigues et al. (2020) e Araújo et al. (2012).

Apenas 41 países possuem alguma estimativa de geração de REEE, entre eles, apenas países europeus o fazem de forma organizada e contínua, de modo a permitir interpretação dos dados (BALDÉ et al., 2017). Nesses países europeus, apenas 35% dos REEE são destinados via meios oficiais e legais, o restante tendo destinação incerta (EUROPEAN COMMISSION, 2017; HUISMAN et al., 2015). Balde et al (2017) estimam que globalmente 80% dos REEE tem destinação não documentada.

O contexto nacional e internacional citado acima, que dificulta o correto gerenciamento dos REEE, faz também com que a contabilização da geração de REEE seja feita somente por meio de estimativas. Há vários métodos para estimar a geração, relatados por Miller et al. (2016) e Ikhlal (2016). O *sales obsolescence method (SOM)* utiliza uma combinação de dados de vendas, exportação e importação, e de vida útil de equipamentos. O *survey scale-up method (SSUM)* funciona através de pesquisa diretamente aplicada a uma população em determinada região e período, com extrapolação dos dados. O método *Consumption and Use (C&U)* utiliza uma aproximação de equipamentos por moradia e sua vida útil. Outros métodos e mais detalhes dos citados podem ser buscados nas referências citadas.

3.1.1.1 Geração Global

Embora estudos diferentes possam mostrar variações na projeção do volume de REEE, todos confirmam que a quantidade está aumentando com o tempo (ILANKOON et al., 2018). Na Tabela 1 estão os resultados dos estudos realizados pela iniciativa “*The global E-waste Monitor*” em 2014 e 2017, da Universidade das Nações Unidas (UNU), com metodologia descrita em detalhes por Balde et al. (2015), sendo utilizada uma variação do método *SOM*.

Tabela 1 - Dados para a geração global de REEE

	Balde et al. (2014) 2014		Balde et al. (2017) 2016		Taxa de REEE documentados (%)
	Total (Mt)	kg/hab	Total (Mt)	kg/hab	
Total	41,8	5,9	44,7	6,1	20
África	1,9	1,7	2,2	1,9	0
Americas	11,7	12,2	11,3	11,6	17
Asia	16	3,7	18,2	4,2	15
Europa	11,6	15,6	12,3	16,6	35
Oceania	0,6	15,2	0,7	17,3	6

Os autores do trabalho realizado acima reportam uma geração global de REEE de 44,7 milhões de toneladas (Mt) em 2016, e um acréscimo de 2,9 Mt em relação à 2014. Muitos estudos citam uma taxa de crescimento na geração de REEE de aproximadamente de 3-5% por ano (CUCCHIELLA et al., 2015). O estudo separa a geração de REEE por continente, porém a geração também é desigual entre países. As Américas geraram em 2016 11,3 Mt,

sendo a América do Norte responsável pela geração de 7 Mt, 3 Mt para a América do Sul e 1,2 Mt para a América Central (BALDÉ et al., 2017). A diferença de geração de REEE entre locais mais desenvolvidos e menos desenvolvidos é grande, visto a diferença entre África e Europa, ou entre América do Norte e América Central, por exemplo. A maior geração anual de REEE por habitante é encontrada na Noruega (28,4 kg/hab), enquanto a menor geração é encontrada em alguns países da África, como Congo, Libéria e Níger (menos de 0,2 kg/hab). Os 5 países que mais geraram REEE (EUA, China, Japão, Alemanha e Índia) correspondem por 45% do total (ZHANG et al., 2017).

De fato, é apontada uma relação entre o Produto Interno Bruto (PIB) dos países e a geração de REEE (ZHANG et al., 2017). Kumar et al (2017) combinaram os dados de Balde et al. (2017) com o PIB e a população de cada país e encontraram uma relação direta entre a geração total de REEE e o PIB, e entre a geração de REEE por habitante e o PIB per capita. Da mesma maneira, Kusch e Hills (2017) também apontaram uma relação direta entre a geração de REEE e o PIB, e ainda encontraram uma relação linear da geração de REEE com a Paridade do Poder de Compra (PIB-PPC), na qual cada \$1000/ano em moeda internacional significa um adicional de 0,5 kg/hab.ano de REEE. Os estudos também mostram que não há uma relação direta entre o tamanho da população e a geração de REEE.

Alguns fatores são comumente apontados como causadores da crescente geração de REEE. Aumento da demanda de equipamentos eletrônicos (associada ao poder de compra) e a obsolescência destes pela inovação são considerados os principais (JAISWAL et al., 2015). Araújo et al (2012) mostraram em seu estudo que uma variável importante na geração de REEE é a vida útil dos equipamentos. Em contrapartida, Echegaray (2016) mostra que a obsolescência subjetiva do consumidor, em descartar o equipamento para adquirir um novo com tecnologia mais atual, supera o motivo de falha técnica (vida útil) na geração de REEE.

3.1.1.2 Geração no Brasil

Diversos autores que estudaram a geração de REEE no Brasil apontam falta ou dificuldade no acesso aos dados necessários. Araújo et al (2012) apontam dados conflitantes, que impossibilitam a realização de estudo acurado do ciclo de vida dos REEE, e que a dispersão dos agentes envolvidos no ciclo de vida dos REEE e a falta de estrutura da coleta e reciclagem dificultam ainda mais qualquer estudo na área. Dias et al (2018) apontam que os

governos locais não tem qualquer controle da geração de REEE. De fato, Não há dados oficiais sobre a geração de REEE no Brasil (RODRIGUES; BOSCOV; GÜNTHER, 2020).

Apesar das dificuldades, alguns estudos com dados secundários foram realizados sobre a geração de REEE no Brasil. Estudos mais aprofundados ficam limitados a equipamentos eletrônicos específicos ou a municípios específicos. Na Tabela 2 estão estudos que estimaram a geração total de REEE no Brasil, formando uma linha do tempo que mostra o crescimento na geração de REEE. Porém, adverte-se que os estudos utilizaram metodologias diferentes para a estimativa.

Tabela 2 - Geração de REEE no Brasil

	Araújo et al. (2012)	InfoDev (The World Bank Group) (2012)	Balde et al. (2014)	Balde et al. (2017)
	2008	2011	2014	2016
Total (Mt)	0,71	1,29	1,41	1,53
kg/hab	3,77	6,5	7	7,4

Estimativas de geração de REEE em nível nacional podem ser úteis para definição de estratégias governamentais, formulação de normas e etc., porém, não possuem informação útil para planejamento local, pois não detalham os efeitos das diferenças sócio econômicas e da própria composição dos REEE (HUISMAN et al., 2007). Por exemplo, para avaliar a viabilidade de locais para coleta ou reciclagem de REEE, é necessário conhecer a dinâmica local da quantidade e da composição dos resíduos (WANG et al., 2012).

Entre os estudos realizados em municípios, se destaca o trabalho de Abbondanza e Souza (2019), que desenvolveram um método para estimar a quantidade e composição da geração de REEE. O estudo foi realizado na cidade de São José dos Campos (SP). Os autores encontraram diferenças significativas na geração de REEE para cada localidade da cidade, e apresentam dados sobre o comportamento do descarte e o perfil da vida útil dos equipamentos, revelando influências de aspectos sócio econômicos na geração de REEE. Ainda, foi possível apresentar, para cada localidade, a composição da geração dos REEE. A cidade de São José dos Campos (SP) apresentou taxa de geração de REEE de aproximadamente 4 kg/hab.ano, sendo refrigeradores, máquinas de lavar roupa e TVs os principais REEE, em massa. Estudos como o de Abbondanza e Souza (2019) são

fundamentais para definição de estratégias de gerenciamento para os REEE, principalmente para coleta e reciclagem.

3.1.2 Destinação

Os caminhos percorridos pelos REEE após a geração são difíceis de traçar. Muitas possibilidades são existentes, desde a reciclagem e reuso por meios formais e informais até o descarte em lixões ou aterros regulares, e não há controle das destinações que permita geração de dados confiáveis para análise. Como já exposto anteriormente, estima-se que 80% da geração de REEE não é documentada, tendo destinação incerta por meios não-formais (BALDÉ et al., 2017). Em 2016, aproximadamente 66% da população mundial (em 67 países) estava coberta por legislação específica sobre REEE, um avanço em relação a 2014 quando a cobertura era de 44% (61 países) (BALDÉ et al., 2017). Há avanços na questão legal referente aos REEE, porém ainda há muitas incertezas em relação à destinação, pois apenas legislações não garantem o bom gerenciamento na prática (HUISMAN et al., 2015).

Atualmente, no cenário global, a questão da destinação dos REEE é principalmente debatida em 3 pontos: a baixa taxa de coleta dos REEE (resultando em disposição no meio ambiente ou em meios ilegais de reciclagem), movimentos transnacionais de exportação/importação e tecnologias para reciclagem.

Segundo Jaiswal et al. (2015), mesmo existindo algumas estratégias para gerenciamento dos REEE gerados, a maior parte ainda é disposta no solo (mesmo em países desenvolvidos) ou enviadas em movimentos transnacionais em direção a países menos desenvolvidos. Işildar et al. (2018) acrescentam também que a disposição no solo é o método mais comum de destinação dos REEE, mesmo para os países desenvolvidos, sendo aproximadamente 40% em disposição não controlada.

Os movimentos transnacionais de REEE geralmente partem de países com legislação mais rigorosa em relação ao gerenciamento de REEE para os países com legislação menos rigorosa, alguns dos principais destinos são Índia, Nigéria e Vietnã (LI et al., 2013; ZENG et al., 2016). Movimentos transnacionais de REEE são restringidos pela Convenção de Basiléia, ratificada pela maioria dos países. Entretanto, estatísticas em importação e exportação de REEE são inexistentes ou de baixa qualidade para a maioria dos países. Por

exemplo, geralmente os REEE são enviados para os países citados como equipamentos para reuso, sendo difícil determinar se a classificação como equipamentos para reuso é adequada ou não (BALDÉ et al., 2017; BISSCHOP, 2016; HUISMAN et al., 2015). Estima-se que até 75% desses equipamentos sejam na verdade resíduos (ILANKOON et al., 2018). Devido à falta de regulação e recursos, o processamento dos REEE nesses países de destino resulta muitas vezes em contaminação ambiental e em problemas de saúde pública (ILANKOON et al., 2018).

Terazono et al. (2006) apontam que os movimentos transnacionais de REEE podem ser úteis para alcançar um desenvolvimento sustentável onde os recursos são limitados. De fato, a importação/exportação de REEE pode fomentar iniciativas de recuperação de materiais, resultando em benefícios econômicos, sociais e ambientais. Porém, tais movimentos devem acontecer de acordo com as regulações, resguardando condições de trabalho apropriadas e proteção à saúde e ao meio ambiente.

De acordo com Agamuthu et al. (2012), o setor informal domina a destinação dos REEE em países não desenvolvidos. No Brasil não é diferente, a própria falta de dados sobre a destinação dos REEE indica essa realidade. De Souza et al. (2016) encontraram poucos sistemas de gerenciamento adequados de REEE no Brasil, e aponta que a maior parte dos REEE tem disposição no meio ambiente ou entra em redes informais de reciclagem.

Curiosamente, o Brasil possui um interessante caso de sucesso em reciclar alguns metais, como alumínio (Al). O sucesso se deve ao sistema informal de coleta por catadores. É reportado que existem mais de meio milhão de catadores informais no país (GHISOLFI et al., 2017). Tal sucesso indica que a coleta é um fator chave para o gerenciamento na destinação de um resíduo, inclusive os REEE. Işildar et al. (2018) indica que um gerenciamento sustentável dos REEE requer desenvolvimento dos sistemas de coleta. Dias et al. (2018), Oliveira et al. (2012), De Souza et al. (2016) e ABDI (2013) citam que o sistema de coleta é a principal questão a ser tratada no gerenciamento de REEE para a realidade brasileira, e deve incluir cooperação entre os diversos atores do ciclo de vida dos equipamentos.

Além da maior parte da destinação dos REEE ser por meio informal no Brasil, a reciclagem formal dos REEE ainda precisa de avanço tecnológico. Dias et al. (2018) apontaram que 89% das empresas formais que atuam na reciclagem de REEE apenas fazem

um processo de separação dos componentes, sem recuperação efetiva de materiais complexos. Ainda cita que o papel das recicladoras brasileiras é apenas desmontar e selecionar componentes (na maioria das vezes manualmente), sendo que empresas do exterior são responsáveis pelas etapas posteriores da reciclagem. A falta de infraestrutura direcionada para a reciclagem é o principal fato pelo qual o Brasil exporta componentes complexos para reciclagem (DE SOUZA et al., 2016; DIAS et al., 2018; OLIVEIRA; BERNARDES; GERBASE, 2012).

Países que recebem os REEE complexos brasileiros incluem os EUA, Bélgica, Japão, Canadá entre outros (TORRES; FERRARESI, 2015). De fato, recentemente, um movimento de REEE de países menos desenvolvidos para os mais desenvolvidos tem sido percebido, sendo caracterizado por componentes semi processados que irão receber as últimas etapas de reciclagem para recuperação de materiais valiosos (ILANKOON et al., 2018).

3.1.3 Por que Reciclar?

3.1.3.1 Motivos Econômicos

Os materiais que constituem os REEE possuem valor econômico. A recuperação desses materiais (principalmente metais) é o principal objetivo da reciclagem. Balde et al. (2017) estimam que as 44,7 Mt de REEE gerados em 2016 possuem um valor aproximado de 55 bilhões de euros. Na Tabela 3 estão alguns metais encontrados nos REEE com sua estimativa de geração e valor econômico.

Tabela 3 - Geração e valor econômico de metais encontrados nos REEE.

Material	Geração (kt)	Valor Econômico (M€)
Ferro (Fe)	16.283	3.582
Cobre (Cu)	2.164	9.524
Alumínio (Al)	2.472	3.585
Prata (Ag)	1,6	884
Ouro (Au)	0,5	18.840

Fonte: Balde et al. (2017)

Metais como ouro (Au), cobre (Cu) e prata (Ag) são comumente citados como materiais valiosos encontrados nos REEE, porém, mais de 60 metais podem ser encontrados,

de acordo com as características dos resíduos (NAMIAS, 2013). Placas de circuito impresso (PCIs) são apontadas como os REEE mais valiosos, estimando que seu valor soma até 40% do valor econômico total dos REEE (GOLEV et al., 2016). Cuchiella et al. (2015) apontam que notebooks, smartphones e tablets são os equipamentos que contém maior valor econômico agregado nos seus materiais para recuperação.

Adicionalmente ao valor econômico intrínseco dos materiais, os REEE possuem a vantagem de apresentar muitas vezes concentrações maiores que as típicas encontradas em minérios. Enquanto a extração de minérios tende a ser cada vez mais custosa e complexa, a tendência da recuperação de metais dos REEE é ficar cada vez mais rentável (FOELSTER et al., 2016; LÈBRE; CORDER, 2015). Kumar et al. (2017) apontam que a massa de minério que precisa ser processada para obter ouro (Au) é 160 vezes maior que a necessária para obter a mesma massa processando telefones celulares.

Os aspectos econômicos da recuperação de metais a partir da reciclagem de REEE também incluem materiais que são raros e tem importância estratégica. Muitas vezes esses materiais não possuem preço elevado no mercado, porém são considerados de risco de suprimento, e têm importância elevada pela aplicação tecnológica, como metais terras raras, gálio (Ga) e índio (In) (IŞILDAR et al., 2018; LI et al., 2015). REEE podem conter esses materiais, por exemplo, Munchen e Veit (2017) relatam que discos rígidos de computadores ou notebooks são fontes de metais terras raras, porém as taxas atuais de reciclagem reportadas são tipicamente menores que 1%.

A indústria da reciclagem de REEE também pode ter importância econômica pela geração de empregos, formais ou informais (LIU et al., 2020). Como já discutido, as condições do manejo dos REEE são predominantemente informais. Como relata Heacock et al. (2016), somente na cidade de Guiyu na China existem mais de 100.000 empregos informais por meio da reciclagem de REEE. No Brasil, há 500.000 coletores informais de resíduos, inclusive coletando REEE (GHISOLFI et al., 2017).

Apesar do aspecto econômico positivo, a geração de empregos pela reciclagem de REEE pode colocar a saúde de muitos trabalhadores em risco. A poluição do solo e do ar pelos compostos orgânicos e metais dos REEE, resultando na contaminação dos trabalhadores, é uma condição comumente encontrada na informalidade (OHAJINWA et al.,

2018). Na mesma cidade citada, Guiyu, na China, Leung et al. (2006) relata contaminação ambiental associada à disposição de REEE já no ano de 2006. Mesmo para trabalhadores formais, muitos autores reportam condições de trabalho insalubres, principalmente devido à segurança e à problemas de saúde ocupacional (ECONIE; DOUGHERTY, 2019; ZIAEI et al., 2019).

3.1.3.2 Motivos Ambientais

Os motivos ambientais para a reciclagem de REEE se mesclam com aspectos de saúde pública, principalmente na questão da contaminação de solo, ar e água pelos resíduos. A reciclagem tem função importante na proteção ao ambiente, prevenindo a disposição de resíduos em aterros ou até mesmo irregularmente no ambiente. Em especial porque os REEE contêm inúmeras substâncias perigosas, como cádmio (Cd), poluentes orgânicos persistentes (POPs) e chumbo (Pb) (LIM et al., 2011; SUN; ZENG; LI, 2016).

É importante ressaltar que a reciclagem de REEE deve ser realizada de maneira regulamentada. A reciclagem informal de REEE também resulta em contaminação ambiental e risco à saúde pública. A questão da contaminação ambiental por REEE é relatada com preocupação em muitos lugares, principalmente em países com legislação menos rigorosa e que recebem REEE de outros lugares. Leung et al. (2006), Deng et al. (2006), An et al. (2015) e Zhao et al. (2015) relatam casos de contaminação ambiental na China causadas por áreas de reciclagem informal de REEE. Wu et al. (2019) e Hoa et al. (2020) encontraram grande risco ecológico nas áreas estudadas, avaliando a magnificação trófica e o efeito em animais. Asante et al. (2019) indica riscos de contaminação ambiental por REEE em diversos países da África, e Asamoah et al. (2019) encontrou contaminação no leite materno em mulheres em área de reciclagem de REEE em Gana. Tais impactos no meio ambiente e na saúde humana podem ser evitados por meio da reciclagem por meios seguros e formais.

Além dos motivos ambientais citados, a reciclagem de REEE, por meio da recuperação de metais, atua no sentido de atenuar a crescente demanda por mineração e produção de metais, reduzindo o impacto ambiental associado à essas atividades. Reciclando 10 kg de alumínio (Al), pode se economizar 90% de energia em relação ao processamento de minério, e se previne a geração de 13 kg de resíduo de bauxita, 20 kg de gás carbônico equivalente (CO₂) e 0,11 kg de dióxido de enxofre (SO₂) (ELECTRONICS TAKEBACK

COALITION, 2016). Da mesma maneira, Cui e Forsberg (2003) citam que a reciclagem de ferro e aço a partir de REEE gera diminuição de 74 % do uso de energia, 40 % do uso de água e 97 % da geração de resíduos sólidos. Clarke et al. (2019) estima que a cada tonelada de REEE reciclado há prevenção na geração de 0,85 toneladas equivalentes de CO₂.

3.1.4 Métodos para Reciclagem

São inúmeros os processos que podem ser utilizados para concentração/seleção/extração de materiais dos REEE, inclusive com novas tecnologias que prometem maior eficiência e seletividade. Essa seção é destinada para apresentar brevemente alguns métodos mais comumente utilizados, com foco na separação eletrostática, que foi utilizada nesse trabalho.

3.1.4.1 Processos Físicos/Mecânicos

Os processos físicos e mecânicos são utilizados na grande maioria dos empreendimentos de reciclagem de REEE, muitas vezes aplicados como etapas iniciais do processo de reciclagem, por serem eficientes na liberação e separação dos materiais (IŞILDAR et al., 2018; KAYA, 2016; RUIZ-MERCADO et al., 2017). Além de possuírem aspectos positivos em relação ao retorno econômico, esses processos possuem baixo uso de energia, baixo investimento inicial e são menos poluentes em comparação a outros métodos (ZHANG; XU, 2016).

A desmontagem dos equipamentos geralmente é o primeiro processo a ser aplicado, podendo ser manual ou automático. A desmontagem é um processo indispensável, principalmente por separar partes que não precisam ser processadas (aumentando a eficiência de todo processo), e por separar muitas vezes componentes perigosos (KAYA, 2016).

Outro método muito utilizado é a moagem dos materiais, sendo efetiva para a liberação dos materiais. Ela é crucial também para alimentar os processos subsequentes de reciclagem com material apropriado (ZHANG; FORSSBERG, 1997). A moagem muitas vezes é seguida da separação granulométrica. A separação granulométrica é um processo importante na uniformização do fluxo de materiais para os processos seguintes, mas também pode ser útil diretamente na concentração de materiais, uma vez que determinado material pode estar disponível em maior quantidade em determinada fração. Por exemplo,

Janyasuthiwong et al. (2016), no processamento de PCIs, encontraram concentração superior de cobre (Cu) nas partículas maiores que 0,5 mm do que em menores.

Os três métodos citados acima (desmontagem, moagem e separação granulométrica) são comuns a maioria dos sistemas de reciclagem de REEE. Outros processos físicos/mecânicos possuem aplicação mais específica, como a separação gravimétrica, a separação magnética, a separação eletrostática e a flotação.

A separação gravimétrica inclui diversos equipamentos e metodologias para realizar uma separação dos materiais por densidade. Sistemas de separação gravimétrica são comuns no processamento de minérios e geralmente incluem a passagem do material por um fluido (ar ou líquido) na qual forças gravimétricas atuam na separação das partículas (VEIT; JUCHNESKI; SCHERER, 2014). Por exemplo, usando líquidos densos, metais podem ser separados de plásticos e cerâmicos (KAYA, 2016). Veit et al. (2014) alcançou frações com concentração de 85% de cobre (Cu), 95% de estanho (Sn) e 98% de prata (Ag) por meio da separação gravimétrica em PCIs, com o equipamento concentrador de Mozley, em um meio de densidade $2,88\text{g/cm}^3$. Nekouei et al. (2018) após moagem, separação granulométrica e flotação alcançou 75% de concentração de metais de PCIs.

O processo de separação magnética é também aplicado tipicamente após a moagem dos REEE. A separação ocorre por propriedades magnéticas, onde é esperado que na fração magnética haja concentração principalmente de ferro (Fe), níquel (Ni) e cobalto (Co) (KASPER et al., 2011). Com a ressalva que elementos ligas podem fazer com que esses materiais fiquem na fração não magnética (YOO et al., 2009). Veit et al. (2005) alcançou na separação magnética concentrações de ferro (Fe) superiores a 50 % a partir de PCIs.

3.1.4.1.1 Separação Eletrostática / Separador Corona

A separação eletrostática segrega materiais com diferentes condutividades (ou resistividade) elétrica. As partículas são introduzidas no sistema por meio de um alimentador vibratório, para um rolo rotatório à qual é aplicado um campo eletrostático de alta voltagem pelo eletrodo ionizante. As partículas não condutoras ficam carregadas e aderidas ao rolo (caindo no compartimento para materiais não condutores), enquanto as partículas condutoras

perdem a carga rapidamente em direção a um eletrodo estático aterrado (KAYA, 2016; VEIT et al., 2005).

A diferença de condutividade entre os materiais que compõem os REEE faz com que a separação eletrostática possa ser aplicada com sucesso na reciclagem dos REEE, já sendo amplamente utilizada na separação do cobre (Cu) (HAMERSKI et al., 2019; LI et al., 2008). A separação por eletrodo de corona é o método mais efetivo para separação entre condutor e não condutor. Separadores industriais já possuem uma eficiência entre 95-99% de pureza (KAYA, 2016). Mas ainda há esforço em estudos nessa separação, com foco na otimização do sistema de eletrodos, na intensidade do campo eletrostático e na aplicação para diferentes REEE (HADI et al., 2015).

Na Figura 2 está apresentada uma esquematização de um separador eletrostático por eletrodo de corona. Esse equipamento foi utilizado nesse trabalho para estudar a concentração de materiais de interesse dos LEDs nas frações resultantes.

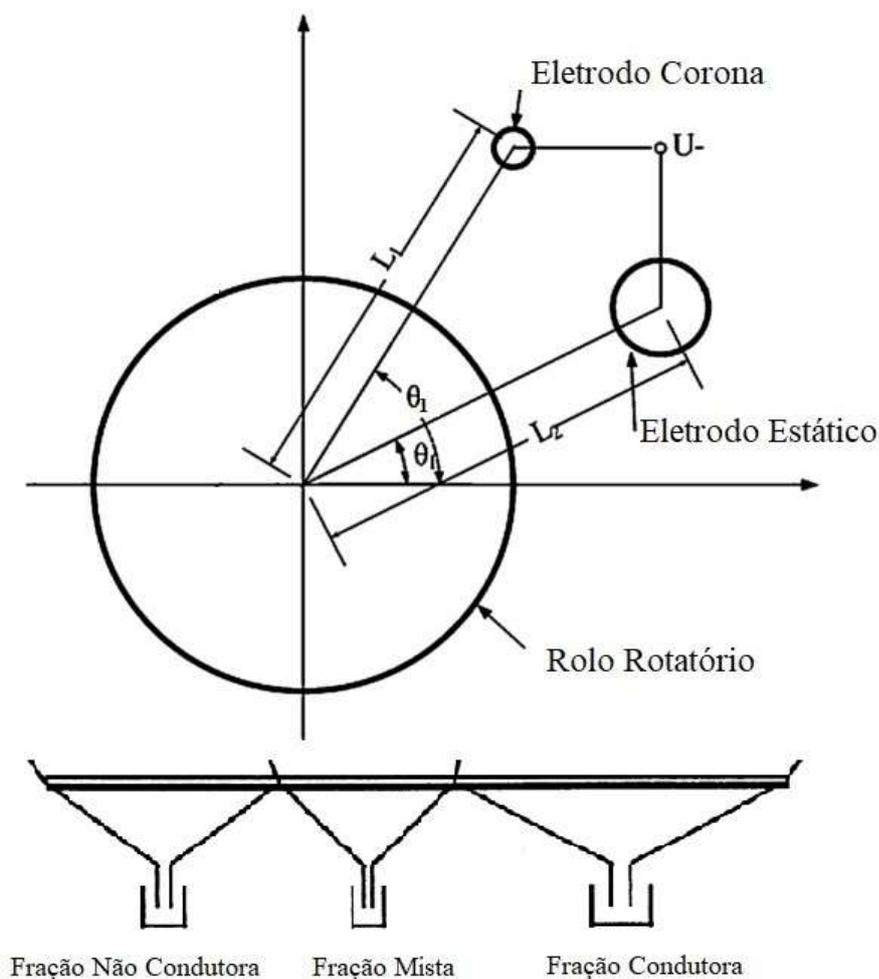


Figura 2 – Esquemática de separador eletrostático corona

Como pode ser visto na Figura 2, o processo possui 3 frações resultantes em recipientes: não condutora, condutora e mista. As variáveis do processo são o sistema de eletrodos (ângulos e distâncias, θ_1 , θ_2 , L_1 , L_2), velocidade do rolo, tensão aplicada e taxa de alimentação. Características do material, como o tamanho das partículas e a umidade (do ambiente e do material) afetam os resultados (LU et al., 2008; ZHANG; FORSSBERG, 1998). Geralmente, há uma otimização das variáveis do processo, que variam de acordo com os objetivos e as características do material alimentado (RICHARD et al., 2017), e esforços no sentido de uma uniformização das melhores condições são comuns (HAMERSKI et al., 2019; LI et al., 2008), como para PCIs.

Guo et al. (2011) aplicaram a separação eletrostática com eletrodo corona na reciclagem de PCIs. Os autores obtiveram sucesso na separação em diversas granulometrias

entre 0,15 e 1,25 mm, com recuperação de mais de 90 % para o cobre (Cu). Richard et al. (2017) aplicaram a separação eletrostática na separação entre cobre (Cu) e alumínio (Al) de REEE, por meio da otimização das variáveis do processo, alcançando frações separadas com 75 % de alumínio (Al) e 98 % de cobre (Cu) no mesmo processamento. Tal resultado foi possível por meio da divisão do recipiente condutor em vários segmentos.

3.1.4.2 Processos Pirometalúrgicos

Processos pirometalúrgicos apresentam um grande número de diferentes possíveis técnicas, incluindo incineradores, fundição, forno de plasma, pirólise e gaseificação (RAO, 2006). Alguns processos aplicam técnicas de pirometalurgia para volatilizar polímeros, resultando em uma fração mais concentrada de metais. Outros processos procuram a volatilização dos metais através de reações químicas e calor, possibilitando a seletividade pela pressão de vapor, e permanecendo as impurezas como escória (ZHANG; XU, 2016).

De acordo com Işildar et al.(2018), tecnologias de fundição são atualmente a “*best available technology (BAT)*” para processamento em escala industrial, com várias plantas em funcionamento, principalmente para o processamento de PCIs. Ghosh et al. (2015) em um trabalho de revisão, também relatam que os processos pirometalúrgicos são os mais utilizados para reciclagem de PCIs, e aponta algumas vantagens desses processos, principalmente a habilidade em receber REEE de diferentes formas. Zhan e Xu (2009, 2012) relatam o processamento de REEE em pirometalurgia à vácuo, em que foi possível recuperar elementos alvo com 90% de concentração, e particularmente 98% de pureza para o cobre.

Os processos pirometalúrgicos possuem alguns pontos negativos, como o consumo de energia, a geração de resíduos e o investimento inicial, mas principalmente a liberação de gases poluentes e tóxicos (GHOSH et al., 2015; IŞILDAR et al., 2018; KAYA, 2016). São relatados, frequentemente, emissões para o ambiente de compostos halogenados, chumbo, dioxinas, furanos, dióxido de enxofre entre outros (SUN; ZENG; LI, 2016).

3.1.4.3 Processos Hidrometalúrgicos

Processos hidrometalúrgicos são aqueles nas quais o composto metálico é quimicamente dissolvido (usando um solvente, chamado lixiviante), produzindo uma solução concentrada que deve ser recuperada através de técnicas para extração dos metais (RAO,

2006). Os agentes lixiviantes empregados para a dissolução dos materiais são tradicionalmente soluções ácidas e alcalinas fortes, porém devido à geração de efluentes tóxicos, corrosivos e inflamáveis (TUNCUK et al., 2012), agentes lixiviantes menos agressivos e tecnologias modificadas estão sendo aplicadas atualmente, como a lixiviação com ultrassom e utilização de ácidos orgânicos (ZHANG; XU, 2016).

Técnicas hidrometalúrgicas são muito aplicadas ao tratamento de minérios. É possível citar o uso de cianeto para a lixiviação seletiva do ouro (Au) e uso de hidróxido de sódio para lixiviação na extração do alumínio (Al). Petter et al. (2014) e Kasper et al. (2018) experimentaram lixiviantes alternativos, menos tóxicos, para o processamento do ouro (Au), foram utilizados o tiosulfato de sódio e o tiosulfato de amônio, porém ainda sem resultados expressivos, 15% e 3% do ouro (Au) foi recuperado, respectivamente.

Após a lixiviação dos metais por meio de um lixiviante selecionado, os metais de interesse devem ser extraídos da solução concentrada. Diversos métodos são estudados, entre eles precipitação seletiva, troca iônica, extração por solvente e processos eletroquímicos (RAO, 2006). Liu et al. (2017) alcançou eficiência de mais de 99% na extração de gálio (Ga) e germânio (Ge) de REEE através de lixiviação e extração por solvente. Hu et al. (2015), através de precipitação seletiva, obtiveram eficiência de 98,5 % na extração de arsênio (As), após lixiviação de arsenieto de gálio (GaAs) encontrado em REEE. Kasper et al. (2018) conseguiu extração de 94% do ouro (Au) e 95% do cobre (Cu) de telefones celulares por meio de processos eletroquímicos após lixiviação com tiosulfato de amônio.

3.2 LÂMPADAS LED

3.2.1 A Conquista do Mercado Pelas Lâmpadas LED

A tecnologia LED é versátil e pode ser aplicada à diversos equipamentos como fonte de luz. Telas para computador, TVs, celulares e letreiros luminosos são algumas das aplicações. O presente estudo tem foco nas lâmpadas LED usadas para iluminação geral, e a discussão que segue não abrange as tecnologias, materiais e dados das outras aplicações.

A tecnologia LED, embora conhecida há décadas, começou a ser aplicada para iluminação geral após os anos 2000, devido a estudos que permitiram uma maior eficiência

luminosa (CHO et al., 2017). As lâmpadas LED chegaram ao mercado aproximadamente em 2009, como é mostrado na linha do tempo da Figura 3.

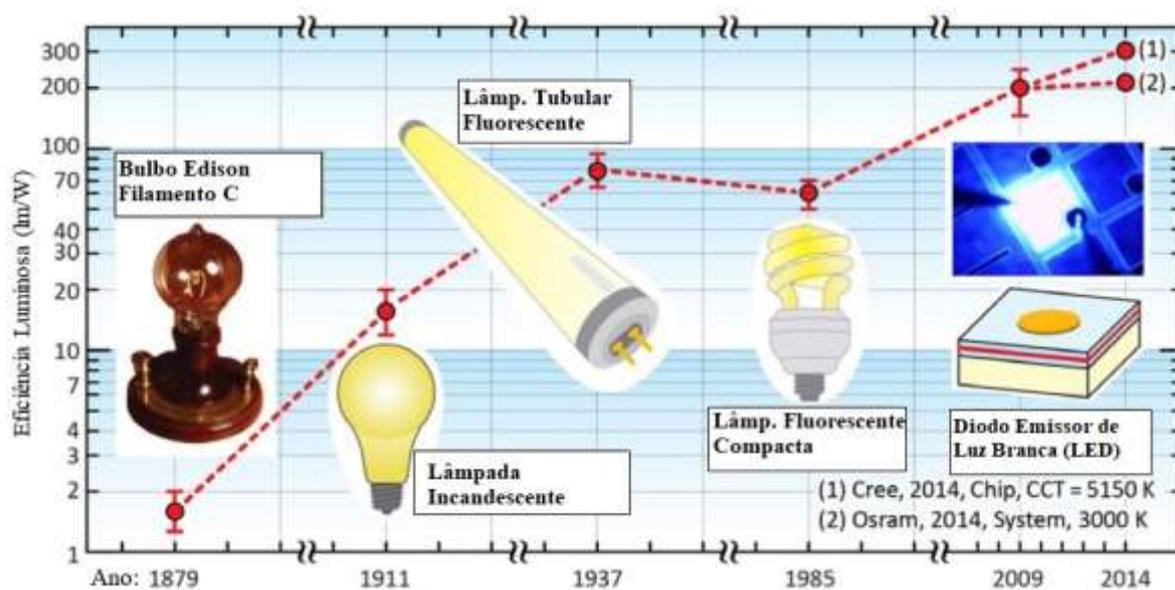


Figura 3 – Desenvolvimento de eficiência luminosa das lâmpadas.

Adaptado de Cho et al. (2017)

Após a chegada ao mercado, houve rápido crescimento das vendas, e atualmente as lâmpadas LED já dominam o mercado da iluminação geral, com mais de 60% do comércio global (GASSMANN et al., 2016; ZISSIS; BERTOLDI, 2018). Muitos fatores determinaram o sucesso das lâmpadas LED, discutidos a seguir.

As lâmpadas LED possuem uma vantagem inicial em permitirem grande variabilidade de designs e cores das fontes luminosas, sendo visualmente mais atraentes. Possuem, também, algumas vantagens tecnológicas, como a habilidade de ser dimerizável (variar a intensidade luminosa de acordo com a corrente elétrica) e a integração com outras tecnologias, por exemplo repetidores de Wi-Fi. No entanto, são os fatores energéticos e econômicos os principais. Uma relação entre preço, eficiência luminosa e vida útil deve ser discutida.

As lâmpadas LEDs possuem, em geral, maior eficiência luminosa em relação às outras fontes luminosas (Figura 3), diversos autores relatam valores semelhantes (BESSHO; SHIMIZU, 2012; MORGAN; HANSEN; TSAO, 2018; WANG; ALONSO; RUAN, 2017). Porém, outros estudos mostram diferentes eficiências luminosas para os LEDs, variando por

fabricante (UDDIN; SHAREEF; MOHAMED, 2013), alguns inclusive reportam eficiências semelhantes, na prática, à lâmpadas fluorescentes compactas disponíveis no mercado (NARDELLI et al., 2017).

O preço unitário das lâmpadas LED vem caindo, em parte pelo domínio da tecnologia, e em parte pela concorrência de mercado (BAUMGARTNER et al., 2012). Está apresentado Figura 4, um comparativo de preços global entre as lâmpadas LED e as fluorescentes compactas (CFL), em moeda USD, para uma lâmpada equivalente à potência 60W incandescente. Atualmente, os preços entre esses dois tipos de lâmpadas já são equivalentes.

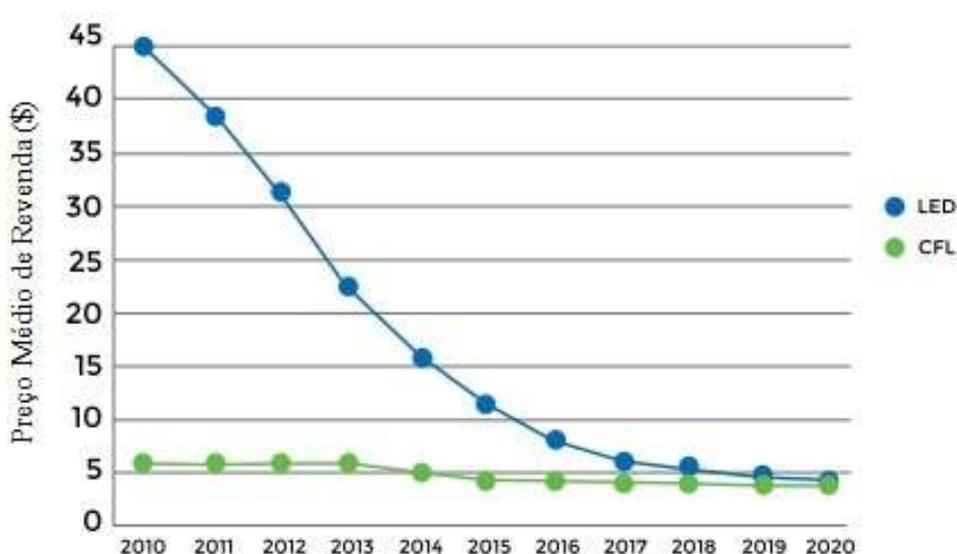


Figura 4 – Preços médios globais para lâmpadas LED e CFL.

Fonte: UNEP (2017)

A comparação da vida útil das lâmpadas é reconhecidamente favorável às lâmpadas LED (NARDELLI et al., 2017; RICHTER; TÄHKÄMÖ; DALHAMMAR, 2019). São reportados na literatura (Figura 5) vidas úteis que podem alcançar 50.000 horas para os LEDs, com médias de quase 30.000 horas para lâmpadas LED de bulbo, e de quase 40.000 horas para lâmpadas LED tubulares (NARDELLI et al., 2017), como pode ser visualizado na Figura 5. Em contraponto, Sun et al. (2017) realizaram diversos testes em diferentes cenários e encontraram valores menores de vida útil. Seu pior cenário previu vida útil de 19.600 horas, o melhor 25.000 horas para lâmpadas de bulbo.

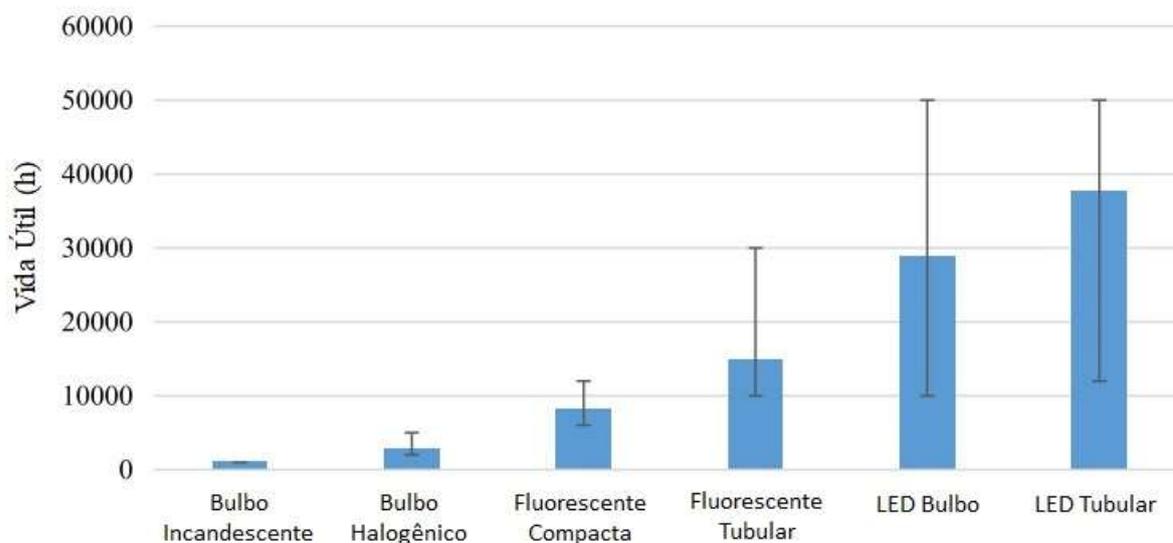


Figura 5 – Comparação de vida útil entre diversas lâmpadas.

Adaptado de Nardelli et al. (2017)

A relação entre eficiência luminosa, preço e vida útil é favorável para as lâmpadas LED, significando um custo total menor (GAYRAL, 2017). A comparação total realizada por Gayral (2017) pode ser visualizada na Figura 6.

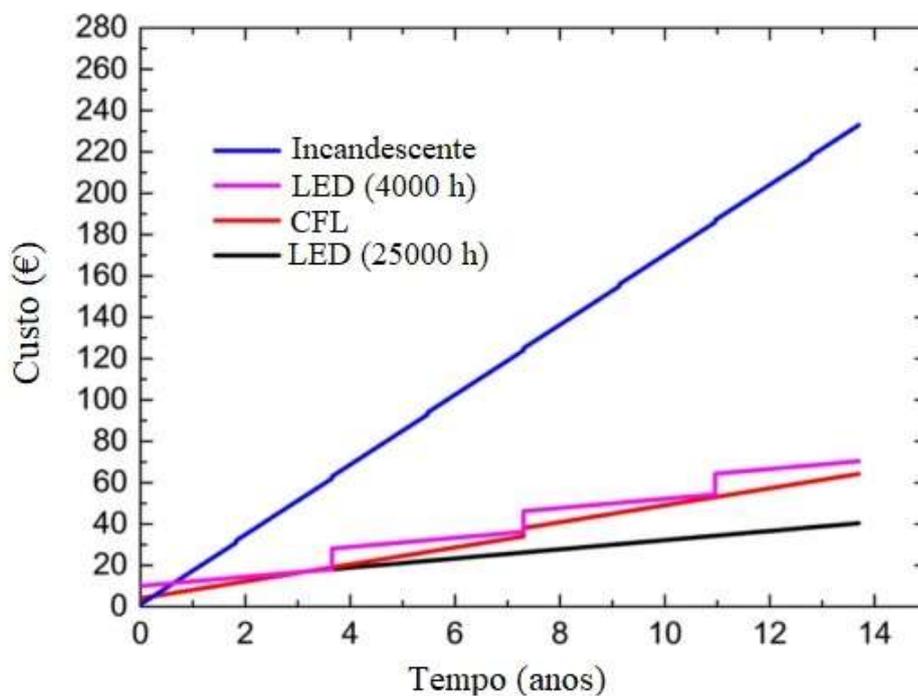


Figura 6 – Custo total dos diferentes tipos de lâmpada.

Adaptado de Gayral (2017)

Islam et al. (2019), George et al. (2012), Principi e Fioretti (2014) e Khorasanizadeh et al. (2015) realizaram estudos de análise de ciclo de vida (ACV) ambiental e econômica para as lâmpadas LED em comparação com os outros tipos de fontes luminosas. Todos encontraram menor custo do ciclo de vida, menor uso de energia e redução da emissão de CO₂ equivalente na troca de tecnologia para as lâmpadas LED. Esses estudos indicam e recomendam a troca das fontes de iluminação geral para tecnologia LED.

Em sintonia com os dados e estudos citados, muitos países e instituições internacionais estão incentivando o uso de lâmpadas LED, principalmente pela economia de energia e os impactos positivos associados ao meio ambiente. A UNEP, em duas ocasiões (2015 e 2017) relatam diversas estratégias efetuadas ao redor do mundo, incluindo marketing, iniciativas na forma da lei e programas de substituição de lâmpadas, em favor das lâmpadas LED.

O crescimento de mercado das lâmpadas LED, juntamente com o incentivo dado para seu uso, faz com que um fluxo de resíduos de lâmpada LED seja esperado. A maior vida útil das lâmpadas LED em comparação às outras lâmpadas é um atenuante. Considerando os dados globais fornecidos por Balde et al. (2017), em que há a geração de 0,7 Mt de REEE de lâmpadas (todos os tipos), e a metodologia de Kumar et al. (2019) e Balde et al. (2015) em que aproximadamente 7 % dessa geração é composta por lâmpadas LED, aproximadamente 4.900 toneladas de REEE de lâmpadas LED foram geradas em 2016. Número com tendência a crescer, dado a penetração das lâmpadas LED no mercado.

3.2.2 Funcionamento e Componentes das Lâmpadas LED

Lâmpadas LED requerem uma fonte de corrente constante para seu funcionamento (UDDIN; SHAREEF; MOHAMED, 2013). Assim, após o pino de contato elétrico do soquete da lâmpada, há o posicionamento de uma PCI, contendo principalmente componentes para conversão da voltagem (normalmente para 12 V) e regulação/estabilização da corrente elétrica que passará pelos LEDs (GÓRECKI, 2013; SUN et al., 2017). A corrente de saída da PCI é direcionada para o módulo LED (componente onde estão posicionados os LEDs), que funciona em circuito em série, disponibilizando a mesma intensidade de corrente para cada LED (GÓRECKI; PTAK, 2017).

Além do circuito elétrico descrito, a lâmpada ainda inclui elementos ópticos para refletir e ajustar o ângulo da luz emitida pelos LEDs, e estruturas para dissipação do calor gerado (GÓRECKI; PTAK, 2017; PARK et al., 2016). Peças internas de alumínio no corpo da lâmpada e na base do módulo LED são componentes comuns para dissipação de energia, prevenindo a degradação térmica da PCI e dos LEDs (GÓRECKI, 2015; GÓRECKI; PTAK, 2015). O tubo/bulbo de polímero das lâmpadas tem a função de direcionar o fluxo luminoso.

É mostrado na Figura 7 uma representação comum de lâmpada LED de bulbo com os principais componentes. As lâmpadas tubulares possuem os mesmos componentes, porém em designs diferentes: soquete e pino para contato elétrico, PCI com mesma finalidade, componentes na carcaça e no módulo LED para dissipação do calor, módulo LED em tira em circuito em série, LEDs e tubo de polímero para direcionar fluxo luminoso.

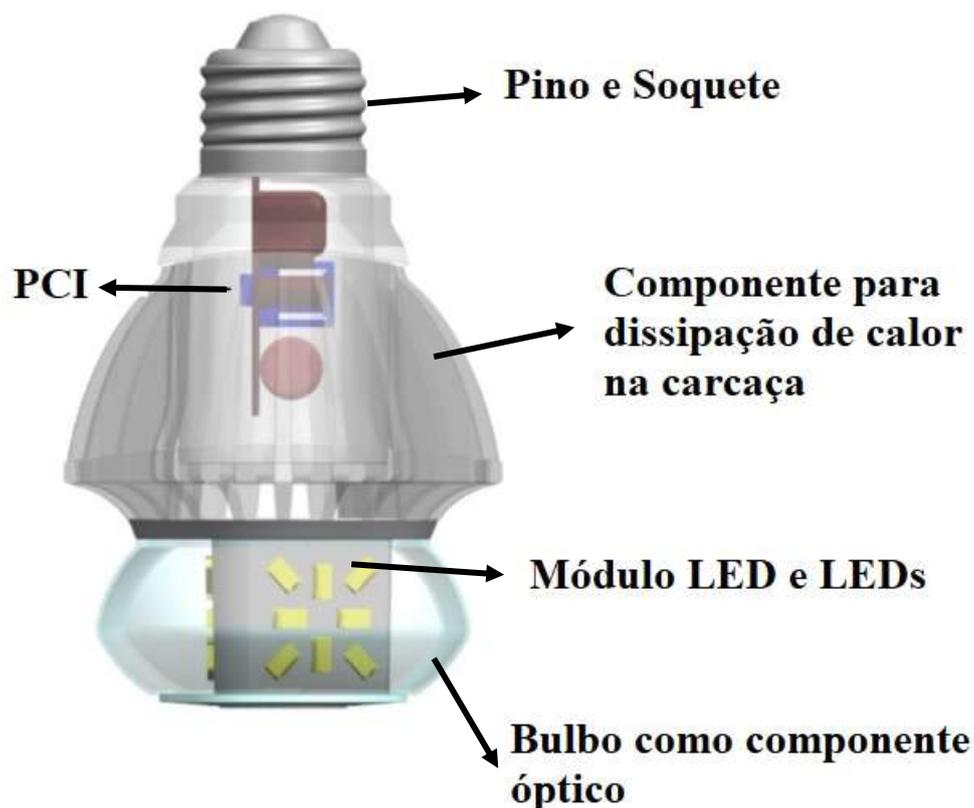


Figura 7 – Esquema de lâmpada LED de bulbo e seus componentes

3.2.3 Funcionamento e Componentes dos LEDs

Embora o conhecimento da tecnologia LED seja aplicado há muito tempo, somente recentemente os LEDs começaram a ser aplicados para a iluminação geral. A “revolução LED” foi possível devido à fabricação de semicondutores baseados no nitreto de gálio (GaN), utilizados para produzir luz no espectro próximo ao azul (GAYRAL, 2017). Os cientistas responsáveis pelo desenvolvimento dos processos para fabricação dos semicondutores GaN, Isamu Akasaki, Hiroshi Amano e Shuji Nakamura, receberam em 2014 o Prêmio Nobel de Física pela “invenção de diodos emissores de luz (LEDs) azul que possibilitaram brilhosas e econômicas fontes de luz visível”(GAYRAL, 2017). Essa seção se destina a discutir brevemente o funcionamento dos LEDs utilizados no campo da iluminação geral (se incluem lâmpadas) e os seus componentes.

3.2.3.1 Montagem do LED

O LED é um conjunto complexo de um ou mais chips (emissor de luz), conexões elétricas e elementos ópticos, mecânicos e térmicos. Os componentes que são montados junto aos chips emissores de luz, formando o LED, possuem muitas funções, como conversão e reflexão da luz emitida, proteção mecânica e química, interconexão térmica e elétrica com o módulo LED e compensação de stress mecânico pela variação de temperatura (DEUBZER et al., 2012). Os materiais que constituem esses componentes são muito variados, dependendo fortemente dos fabricantes e inclusive do avanço tecnológico dessa área (FRANZ; WENZL, 2017). Na Figura 8 está a representação de um LED usado para iluminação.

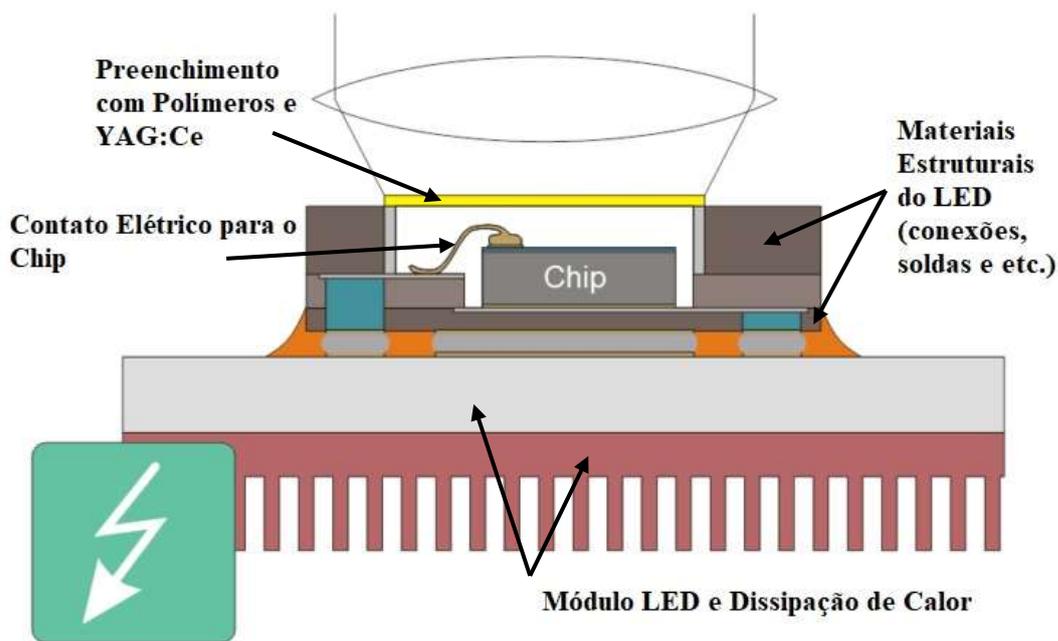


Figura 8 – Representação do LED.

Adaptado de Deubzer et al. (2012)

YAG:Ce – $Y_3Al_5O_{12}$, dopado com Ce

O LED é posicionado sobre o módulo LED, que tem a função de dissipar calor, além das funções elétricas. Por isso, é geralmente feito de metais como alumínio (Al) ou cobre (Cu). No posicionamento do LED no módulo, e também no posicionamento do chip na estrutura do LED, são utilizadas soldas, sinterizações e colagens, com relatos de uso de diversos materiais: são comuns soldas $Au_{80}Sn_{20}$ e $Sn_{96,5}Ag_{3,5}$, e colagens através de resina epóxi com flocos de prata (Ag) (DEUBZER et al., 2012). De fato, Deubzer et al. (2012), Scholand et al. (2012) e Franz e Wenzl (2017) apresentam uma lista possíveis materiais que são utilizados na montagem e confecção dos LEDs.

Após montagem do LED e do posicionamento do chip (normalmente com contato elétrico de ouro (Au)), o LED é preenchido com uma camada de resina epóxi ou silicone misturada com o composto chamado fósforo amarelo ($Y_3Al_5O_{12}$ – YAG – dopado com cério (Ce)) (DAVID; WHITEHEAD, 2018). O material polimérico com o YAG:Ce é utilizado como elemento óptico na conversão e espalhamento da luz azul emitida pelo chip, sistema descrito a seguir.

3.2.3.2 Emissão da Luz no Espectro Visível pelo Chip

Existem 3 formas de produzir luz visível a partir de LEDs. A primeira forma é utilizar 3 chips com cores azul, verde e vermelho, sendo a luz branca produzida pela mistura de cores. A segunda forma é utilizando o mesmo princípio das lâmpadas fluorescentes, por uma fonte de luz (chip, no caso dos LEDs) emitindo no comprimento de onda próximo ao UV, com material de conversão (chamado fósforo de conversão) para a luz branca. E a terceira forma é por meio de um chip emitindo luz no comprimento de onda azul (unicamente GaN), e com a conversão para luz branca pelo fósforo YAG:Ce (BESSHO; SHIMIZU, 2012). A terceira forma é a que obteve mais sucesso, sendo usada na maioria dos casos e preponderante para os LEDs de iluminação geral, pois possui mais eficiência, custo mais baixo e maior facilidade de fabricação (CHO et al., 2017; YE et al., 2010).

Dessa maneira, na Figura 9 é apresentado um esquema do funcionamento do chip para emissão de luz azul e seus materiais. A discussão a seguir se volta a esse método de emissão de luz branca.

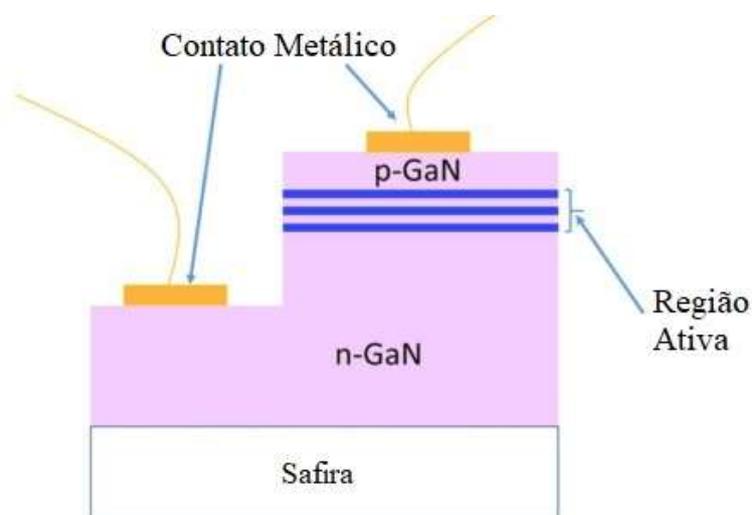


Figura 9 – Esquema de chip para emissão de luz azul.

Adaptado de Gayral (2017)

O princípio básico da emissão de luz através do chip do LED é formação de um sanduiche de semicondutores tipo n e tipo p, na qual a recombinação de elétrons e as suas vacâncias emitem fótons (MURALI; NAIK; DATTA, 2015). O semicondutor utilizado na emissão de luz azul é o nitreto de gálio (GaN). A formação de p-GaN é pela dopagem com

elementos que causam lacunas de elétrons na banda de valência, e a formação de n-GaN é pela dopagem com elementos para excesso de elétrons na banda de condução (GAYRAL, 2017; NGUYEN et al., 2010).

A região não dopada sustenta o campo elétrico criado pela junção p e n, e quando há corrente elétrica os elétrons e as vacâncias são recombinadas emitindo fótons. Os fótons emitem luz correspondente à diferença de energia da banda de condução e da banda de valência dos semicondutores p e n (MURALI; NAIK; DATTA, 2015). Além disso, definindo a composição e a espessura da região não dopada, chamada de “quantum wells” ou “região ativa”, é possível desenhar o comprimento de onda da emissão do chip (GAYRAL, 2017).

Como explicado anteriormente, o comprimento de onda azul, emitido pela combinação dos semicondutores do chip, passa através de uma camada de YAG:Ce, que está misturada em silicone ou resina epóxi. Uma parte da luz azul emitida excita o fósforo YAG:Ce para emitir luz amarela. A composição do espectro de comprimentos de ondas emitido pelas luzes azul e amarela resulta na luz branca, ou “luz visível” (YE et al., 2010), como mostrado na Figura 10.

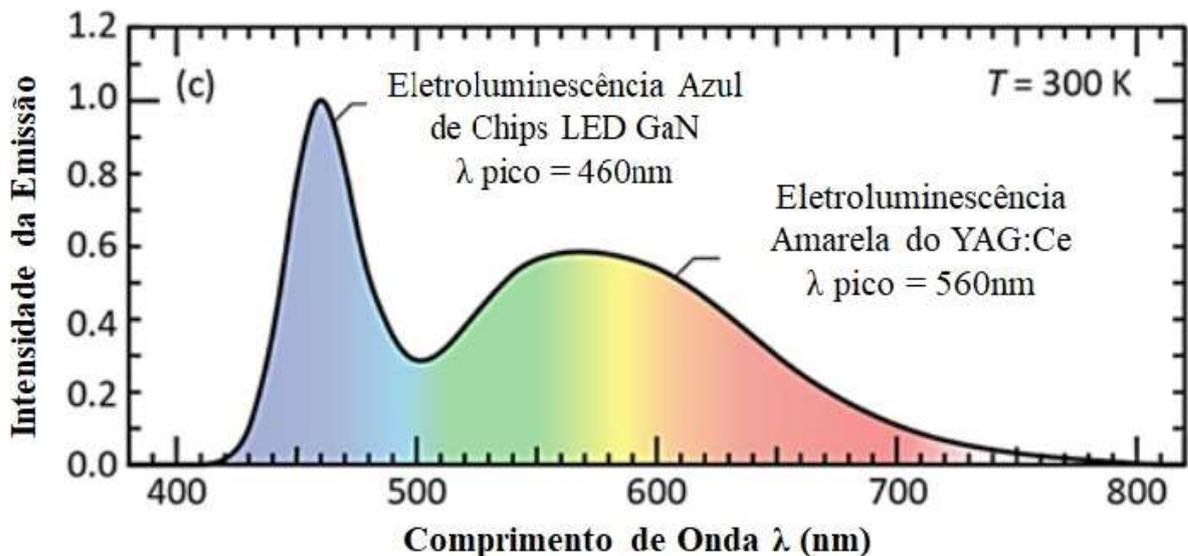


Figura 10 – Comprimentos de onda emitidos por LEDs de iluminação geral.

Adaptado de Cho et al. (2017). Sem unidade (arbitrária) no eixo de intensidade da emissão.

A emissão de luz dos LEDs quase que estritamente no espectro da luz visível é um dos principais fatores que são relacionados à eficiência luminosa. Outros tipos de lâmpadas

emitem comprimentos de onda na região do infravermelho (IV), significando perda de energia luminosa.

3.2.4 Trabalhos Já Realizados de Caracterização e Reciclagem de Lâmpadas LED

Poucos trabalhos na temática da caracterização e reciclagem de lâmpadas LED foram realizados. Como é uma tecnologia recente, os estudos ainda estão iniciando, e o fluxo de resíduos gerados ainda aparenta não ser preocupante. A maior vida útil dessas lâmpadas e o seu apelo pelo ambientalmente correto também corroboram para a existência de poucos estudos nessa área (RAHMAN et al., 2017). É apresentado na Tabela 4 um resumo dos estudos encontrados na área.

Tabela 4 – Trabalhos já realizados de caracterização e reciclagem de lâmpadas LED

Autor	Contribuições	Resultados
Gassmann et al. (2016)	Apresenta fração mássica dos componentes das lâmpadas LED (PCIs, LEDs...), sem caracterização. Materiais são discutidos citando literatura. O design das lâmpadas utilizadas no trabalho não é atual	Fração mássica as PCIs (16%), módulos LED incluindo LEDs (3,5%), sendo o restante vidros, plásticos e metais da carcaça
Scholand e Dillon (2012)	Análise de ciclo de vida de lâmpadas LED, comparando com lâmpadas fluorescentes e incandescentes. Apresenta materiais, componentes e tecnologias e processos utilizados, e suas massas. O design das lâmpadas e a tecnologia avaliada no estudo já estão defasados	O segundo impacto ambiental mais significativo das lâmpadas LED (após uso de energia) é dado pela cadeia de materiais utilizados. O terceiro impacto ambiental mais significativo é o processo de confecção da lâmpada. O transporte e a disposição final correspondem a menos de 0,1% dos impactos
Rebello et al. (2020)	Caracterização elementar de mistura de PCBs e LEDs de lâmpadas LED	Resultados para solubilização dos metais com ácido nítrico e água régia. Metal gálio (Ga) não foi devidamente caracterizado (concentração zero).
Kumar et al. (2019)	Apresenta dados de geração, caracterização, toxicidade e valor econômico de lâmpadas LED descartadas	Apresenta caracterização metálica da lâmpada inteira, sem avaliar distribuição nos componentes. Não caracteriza metais importantes como ouro (Au), gálio (Ga), cério (Ce) e ítrio (Y)

Deubzer et al (2012)	Apresenta um trabalho técnico de coleta de informações sobre composição material de LEDs, com foco na identificação de materiais valiosos e críticos para futura reciclagem. No entanto, o design dos LEDs em 2012 não é o mesmo dos atuais	Lista de materiais utilizados, suas funções e quantidades, e tecnologias utilizadas no processo de confecção dos LEDs. Conclui que os materiais mais críticos para reciclagem encontrados foram metais terras raras, ouro (Au), prata (Ag), índio (In), gálio (Ga) e estanho (Sn).
Murakami et al. (2015)	Estudou a reciclagem de ouro dos LEDs, através de digestão ácida e troca iônica para recuperação	Caracterizou concentração de 0,2% de ouro nos LEDs. No processo de recuperação, foi obtido 97,6% do ouro
Ruiz-Mercado et al. (2017)	Estudou a reciclagem de e telas de TV LED, com foco nos metais cério (Ce), európio (Eu) e ítrio (Y) dos LEDs	Apresenta rota de reciclagem hidrometalúrgica para obtenção desses metais. A caracterização dos LEDs foi retirada do estudo de Scholand e Dillon (2012)
Zhan et al. (2015)	Propõe rota de reciclagem de gálio (Ga) e índio (In) de chips puros de LEDs.	A rota de reciclagem consiste em pirólise e metalurgia a vácuo para recuperação dos metais. Foi alcançado 93% e 96% de recuperação do gálio (Ga) e do índio (In). Na sua caracterização, informa concentração de 0,0002% de gálio (Ga), 0,0001% de índio (In) e 0,0017% de ouro (Au) nos LEDs inteiros
Nagy et al. (2017)	Propos rota de extração do gálio (Ga) do LEDs	O processo adotado extraiu 99% do gálio (Ga) dos LEDs. Após moagem e separação granulométrica, foi reportada concentração de gálio (Ga) de 0,035% na fração contendo os chips.
Zhou et al. (2019)	Estudou a recuperação de gálio (Ga) de LEDs através de lixiviação com ácido oxálico, málico e cítrico, após uma rota com processamento físico e pirólise	O ácido oxálico apresentou os melhores resultados, com eficiência de 90,36%.
Reuter e Van Schaik (2015)	Os autores simularam e otimizaram um processo de reciclagem de lâmpadas LED em softwares, utilizando tecnologias disponíveis atuais	Apresentaram dados para a "reciclabilidade" dos metais entre 0 e 100%. Os metais terras raras e o gálio (Ga) apresentaram 0% de recuperação. Discussões sobre design das lâmpadas e do processo também são apresentadas

Estudos com foco em processos de reciclagem para as lâmpadas LEDs são raros, porém alguns estudos de caracterização dos resíduos já foram realizados. Gassmann et al. (2016) apresentou uma caracterização simplificada, dividindo as lâmpadas em componentes e

aferindo as massas. Utilizou, também, dados secundários para a quantidade de materiais e discutiu algumas possibilidades de reciclagem. O estudo de Análise de Ciclo de Vida (ACV) de Scholand e Dillon (2012) apresenta uma quantificação completa de materiais presentes nas lâmpadas LED e seus componentes. Porém as lâmpadas analisadas em 2012 já não apresentam o mesmo design que as atuais.

Reuter e Van Schaik (2015) simularam e otimizaram o processamento de reciclagem de lâmpadas LED em softwares, considerando as tecnologias disponíveis atualmente para a reciclagem, como processos físicos de separação e concentração, e fundição. Os autores fornecem a porcentagem que cada material pode ser recuperado, variando também o design da lâmpada (variável importante, de acordo com os autores). Os metais terras raras e o gálio (Ga) foram considerados como não recicláveis pelas simulações, sendo a concentração inicial do material um fator limitante.

Rebello et al. (2020) caracterizaram a concentração de metais em mistura de PCIs e LEDs de lâmpadas, porém não apresentam uma caracterização para toda a lâmpada, e tem foco em metais preciosos. Kumar et al. (2019) apresentou dados para uma caracterização das lâmpadas inteiras, sem avaliar a distribuição de materiais entre os componentes. Os principais materiais em massa encontrados pelo autor foram alumínio, ferro e cobre, porém ele destaca o ouro (Au) como sendo o principal na questão econômica.

São mais comumente encontrados estudos de caracterização e reciclagem para os LEDs, sem necessariamente serem provenientes de lâmpadas. Deubzer et al. (2012) estudou LEDs de diversos produtos e apresentou uma caracterização abrangendo diferentes designs de LEDs.

Para reciclagem dos LEDs, os estudos são focados nos metais ouro (Au) e gálio (Ga), e apenas um estudo foi encontrado com foco nos metais terras raras presentes no fósforo amarelo. Murakami et al. (2015) investigou técnicas de hidrometalurgia com digestão ácida para extração do ouro (Au) de LEDs, com o método de troca iônica para recuperação. Ruiz-Mercado et al. (2017) definiu uma rota de reciclagem propondo métodos de hidrometalurgia para extração de metais terras raras dos LEDs, porém considerou outros metais como resíduos.

Zhan et al. (2015) definiu uma rota de reciclagem para os chips de LEDs por meio de desagregação por processos físicos (moagem e separação granulométrica) seguido por pirólise e metalurgia a vácuo. O processo de foi utilizado para extração e recuperação de gálio (Ga) e índio (In), com 93,48% e 95,67% de eficiência respectivamente. Nagy et al. (2017) estudaram a recuperação do gálio (Ga) dos LEDs, porém por meio de digestão ácida. A rota de reciclagem do autor inclui processamento inicial com moagem, separação granulométrica e separação eletrostática, e após técnicas de hidrometalurgia alcançou 99% de recuperação do gálio (Ga). Zhou et al. (2019) também realizou estudo com o objetivo da reciclagem do gálio (Ga) dos LEDs, utilizando uma rota com pirólise e hidrometalurgia. O processo de pirólise foi utilizado para liberar os componentes dos LEDs e diminuir a quantidade de não metálicos. Após a pirólise, o gálio (Ga) pôde ser lixiviado diretamente com ácido oxálico (ácido orgânico menos poluente que os tradicionais), e a recuperação total foi de 90,36%.

Não foram encontrados estudos com proposta semelhante à do presente trabalho (caracterização de todos componentes de lâmpadas LED tubulares e de bulbo, com análise da distribuição de materiais, e concentração de materiais através de processos físicos). Dessa maneira, a metodologia proposta e os resultados fornecidos poderão originar conclusões inovadoras e adição de conhecimento para a reciclagem de lâmpadas LED, preenchendo uma lacuna encontrada na revisão bibliográfica.

4 METODOLOGIA

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS LÂMPADAS LED

Lâmpadas LED tubulares e de bulbo possuem componentes com funções e modo de operação similares, porém devido ao design diferente, devem também possuir uma distribuição de materiais distinta. Como detalhado na Tabela 5, foram selecionadas aleatoriamente três marcas de lâmpadas LED tubulares e 3 marcas de lâmpadas LED de bulbo. A caracterização das lâmpadas foi conduzida separadamente por marca, e foi adotada a mesma metodologia para todas.

Tabela 5 - Lâmpadas utilizadas no estudo

	Tubular 1	Tubular 2	Tubular 3	Bulbo 4	Bulbo 5	Bulbo 6
Marca	Taschibra	Ourolux	L&D	Kian	FLC	Brilia
Potência (W)	16	20	18	9	4,5	4,8
Temperatura da Cor (K)	6500	4000	6000	6500	6500	6500

Aproximadamente 105 lâmpadas foram desmontadas manualmente para separar os componentes e aferir suas massas. As lâmpadas tubulares foram coletadas no depósito de resíduos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), e as lâmpadas de bulbo foram compradas. Dentro da mesma marca, todas as lâmpadas são idênticas (mesmo modelo e potência), e foram separadas em 4 componentes para posterior caracterização em triplicatas: carcaça, LEDs, placa de circuito impresso (PCI) e módulo LED.

4.1.1 Caracterização das Carcaças

As peças que compõem a carcaça são feitas separadamente de apenas metais ou apenas polímeros. Devido a essa homogeneidade, apenas uma análise para cada peça e para cada marca de lâmpada foi realizada. Os polímeros das carcaças foram caracterizados por meio de análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), em equipamento marca Perkin Elmer modelo Spectrum 1000, utilizando de pastilha de KBr, e os metais por meio de análise de FRX, em equipamento marca Thermo Fisher Scientific modelo Niton XL3t, após lixamento manual da superfície com lixa número 220, para limpeza.

4.1.2 Caracterização das PCIs e Módulos LED

Após desmantelamento, separadamente por marca, as PCIs (junto com seus componentes) e os módulos LED (sem os LEDs, retirados manualmente) foram processados em moinho de facas até 100% passante em 1mm. O equipamento utilizado é de marca Retsch modelo SM300.

O processamento foi realizado em triplicadas, sendo cada componente inteiro uma amostra da triplicata. Cada PCI inteira, ou seja, uma PCI por amostra foi processada no moinho, e todo material foi caracterizado, não havendo quarteamento de massas. Para os módulos LED das lâmpadas de bulbo, o mesmo procedimento foi adotado, cada módulo LED inteiro corresponde a uma amostra da triplicata. Para os módulos LED das lâmpadas tubulares, devido a maior massa, um módulo inteiro por amostra foi processado no moinho, e posteriormente quarteado até formar fração com aproximadamente 2 a 3 gramas. A fração de aproximadamente 2 a 3 gramas foi caracterizada. Dessa maneira, cada lâmpada corresponde a uma amostra de PCI e a uma amostra de módulo LED.

As amostras triplicadas foram caracterizados por meio de digestão ácida (ácidos P.A. As amostras foram digeridas em água régia (50 mL cada grama de sólidos, 1:50) por 4 horas em temperatura entre 90-100°C, e agitação entre 300-400 rpm. O liquor da digestão ácida, após filtração e diluição para um volume determinado, foi analisado por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), em equipamento marca Agilent modelo 5110.

Para a caracterização do elemento prata (Ag), a digestão ácida foi realizada somente com ácido nítrico (HNO₃), utilizando as mesmas condições de operação. A troca da água régia para o ácido nítrico é necessária para prevenir a precipitação de cloreto de prata (AgCl_(s)) na digestão ácida (PETTER; VEIT; BERNARDES, 2014).

4.1.3 Caracterização dos LEDs

Para prevenir perdas de massa e também considerando o tamanho pequeno dos chips dos LEDs, que poderiam ser perdidos no processamento no moinho de facas, os LEDs foram manualmente macerados em cadinho de porcelana após a retirada dos módulos. Os LEDs foram retirados manualmente, com auxílio de estilete, até completarem amostras triplicatas de

massa de 1 grama (aproximadamente 43-47 LEDs por amostra em todas marcas, com exceção da marca T3, com 75-80 LEDs por amostra), caracterizados por digestão ácida (água régia e ácido nítrico) nas mesmas condições utilizadas no item 4.1.2, e analisados por ICP-OES.

Um procedimento específico foi necessário para determinar a quantidade do elemento gálio (Ga) nos LEDs. O gálio (Ga) está presente nos chips dos LED na forma de nitreto de gálio (GaN), um semicondutor com características refratárias que não pode ser diretamente solubilizado por digestão ácida (ZHUANG; EDGAR, 2005). Foi utilizado um procedimento descrito por Swain et al. (2015a, 2015b, 2016) e Nagy et al. (2017), em que o GaN é convertido em óxido de gálio (Ga_2O_3) e NaGaO_2 .

As amostras de LEDs, primeiramente digeridas em água régia, foram recuperadas por filtração em papel filtro qualitativo e misturadas com carbonato de sódio (relação mássica 1:1) para serem calcinadas em forno tubular por 8 horas em 1250°C . Para garantir que a temperatura fosse alcançada, a programação do forno, com verificação da temperatura, foi revisada diretamente na empresa fabricante Sanchis, confirmando as boas condições do forno. Assim, a temperatura pode ser verificada no visor do próprio forno durante o processo. O cadinho de alumina (Figura 11), contendo a mistura LEDs- Na_2CO_3 após calcinação, foi então digerido em 50 ml de água régia por 6 horas em temperatura entre $90\text{-}100^\circ\text{C}$ e agitação entre 300-400 rpm. A amostra então analisada por ICP-OES.

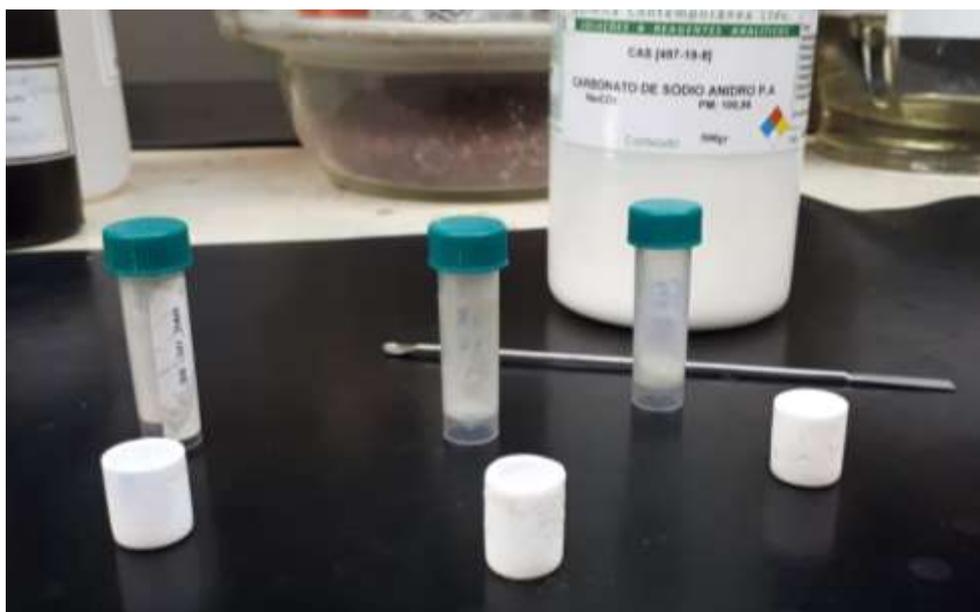


Figura 11 – Cadinhos de alumina para a calcinação em forno tubular

Adicionalmente, a lixiviação dos chips dos LEDs teve sua eficácia acompanhada por análise de Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV-EDS). Foram capturadas imagens e realizadas análises nos chips anteriormente e posteriormente às digestões ácidas, de forma a acompanhar se a lixiviação dos materiais foi realmente efetuada, principalmente para o metal gálio (Ga), que sofreu processamento adicional no forno tubular.

4.2 SEPARAÇÃO GRANULOMÉTRICA E ELETROSTÁTICA PARA CONCENTRAÇÃO DE MATERIAIS DE INTERESSE DOS LEDs

Para realização dos experimentos de concentração de materiais por processos físicos, foram retirados manualmente 122 gramas de LED de diferentes lâmpadas (com algumas marcas diferentes das usadas na caracterização). Um fluxograma com a metodologia adotada nessa parte do trabalho está na Figura 12, com seu detalhamento nas seções 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3.

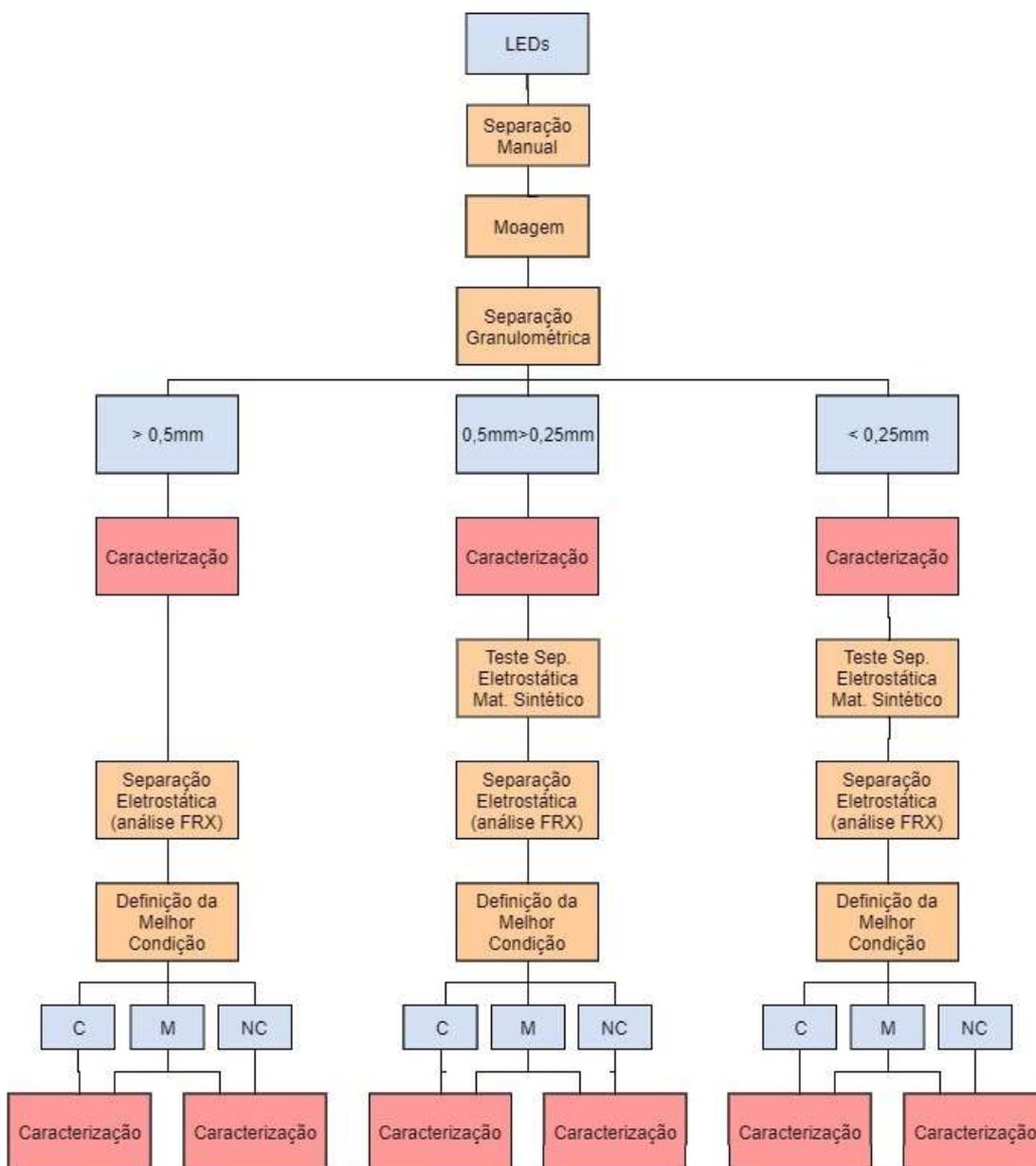


Figura 12 – Fluxograma da metodologia adotada na separação granulométrica e eletrostática.

C – Fração Condutora, M – Fração Mista e NC – Fração Não Condutora

4.2.1 Moagem, Separação Granulométrica e Caracterização

Foi realizada moagem com os 122 gramas de LEDs (aproximadamente 5.500 unidades) em moinho de facas, até 100% da amostra ser passante em 1mm. Os LEDs foram processados 3 vezes por cerca de 10 min em 2800 rpm.

Por meio de peneiras de bancada e utilização de agitador de peneiras, marca Retsch modelo AS200 Digit, por 2 horas, o material resultante foi dividido em 3 frações

granulométricas: maior que 0,5mm, entre 0,5mm e 0,25mm, e menor que 0,25mm. As frações tiveram suas massas verificadas e seguiram para a etapa de caracterização.

A caracterização das frações granulométricas informa se houve concentração de materiais de interesse em determinada fração, e também teve como objetivo ser utilizada para comparação nos experimentos de separação eletrostática, uma vez que a separação eletrostática foi empregada nas 3 frações granulométricas. A caracterização foi realizada através de digestão ácida, seguida por análise ICP-OES. A metodologia da caracterização é apresentada em detalhes no item 4.2.3.

4.2.2 Separação Eletrostática

Abaixo, há a repetição da Figura 2 na Figura 13 para facilitar a visualização do funcionamento da separação eletrostática. É possível visualizar o eletrodo corona, no qual é aplicada a tensão T , o rolo rotatório com velocidade R e as 3 frações resultantes condutora (C), mista (M) e não condutora (NC).

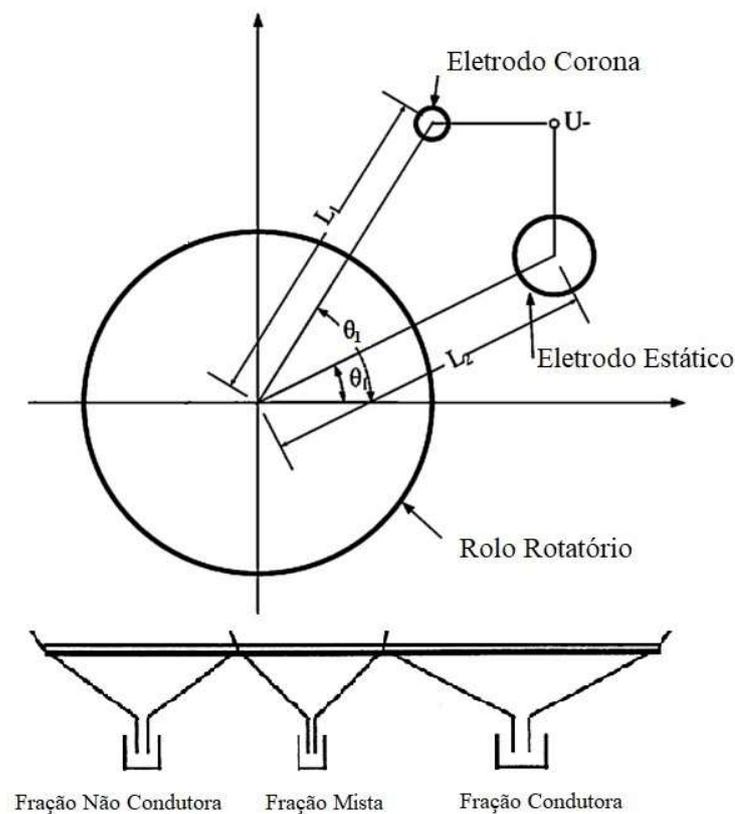


Figura 13 - Esquematização de separador eletrostático corona

Os ensaios de separação eletrostática foram realizados em equipamento marca Inbras-Erieg modelo ESP-14/01S. Foi utilizado para a separação eletrostática o mesmo sistema de eletrodos presente nos trabalhos de Veit et al. (2005), Hamerski et al. (2018) e Yamane et al. (2011). O sistema fixado para todos experimentos, em relação à Figura 13, apresenta:

- Eletrodo ionizante/corona (Θ_2 e L_2): ângulo de 80° e distância de 25 cm;
- Eletrodo estático (Θ_1 e L_1): ângulo de $52,5^\circ$ e distância de 25 cm

O sistema de eletrodos proposto pelos três autores foi aplicado para PCIs. Até o momento, não foram encontrados estudos que apliquem separação eletrostática para LEDs. Os três autores citados também trabalharam com granulometrias similares às utilizadas nesse estudo, e Işildar et al. (2018), Guo et al. (2011) e Li et al. (2008) relatam que a separação eletrostática é adequada para trabalhar com granulometrias abaixo de 0,5mm. Entretanto, diversos autores apontam que as melhores frações granulométricas para aplicar a separação eletrostática estão entre 0,6 e 1,2 mm (KAYA, 2016; LI et al., 2007). Hamerski (2018) e Schneider et al. (SCHNEIDER et al., 2019) ainda apontam problemas com a poeira gerada na separação eletrostática de partículas pequenas, gerando perdas de massa.

Devido à divergência de informações encontradas na literatura, foram realizados testes de separação eletrostática com amostras sintéticas (mistura 50% policarbonato e 50% cobre, em massa) para verificar a adequação da separação eletrostática às granulometrias $< 0,25\text{mm}$ e $0,5 > 0,25\text{mm}$. O teste foi também aproveitado para verificar a adequação do sistema de eletrodos utilizado e para otimizar as condições (tensão e rotação do rolo) selecionadas. As condições utilizadas inicialmente para os testes com amostras sintéticas foram $T= 15, 25$ e 35 kV e $R= 25, 50$ e 75 rpm. Um teste para cada condição de T e R nas duas granulometrias foi realizado, verificando a concentração metálica das frações condutora e não condutora por meio da análise de FRX, e verificando também a perda de massa.

Antes de processar no separador eletrostático as amostras sintéticas e também as de LEDs, o ambiente foi preparado com umidade relativa do ar abaixo de 45%. As amostras foram colocadas em estufa de secagem durante 3 horas a 100°C .

Após os testes com amostras sintéticas, foi realizada então a separação eletrostática das amostras reais de LEDs nas três granulometrias. A definição da melhor condição de separação

eletrostática para cada granulometria foi realizada em triplicatas, com variação da tensão aplicada (T) e da velocidade de rotação do rolo (R). As condições avaliadas foram T= 20, 27,5 e 35 kV e R= 30, 60 e 90 rpm (modificadas após realização dos testes com amostras sintéticas).

Para definição da melhor condição de separação, as frações resultantes não condutora (NC), mista (M) e condutora (C) foram analisadas por meio de FRX, para determinação da concentração metálica, e tiveram suas massas aferidas. A concentração metálica corresponde à soma das concentrações dos metais analisados pelo FRX. É esperado que a fração condutora obtenha maiores concentrações metálicas e que a fração não condutora obtenha menores concentrações metálicas. A fração mista pode ser misturada com a fração condutora ou não condutora se possuir concentrações semelhantes.

Como suporte à análise da melhor condição de separação eletrostática, o teste estatístico de comparação de médias Fisher LSD e o teste estatístico não paramétrico de Kruskal-Wallis foram utilizados. Os testes comparam as concentrações metálicas médias em cada condição de separação (variando T e R) e em cada fração (condutora e não condutora). A verificação de normalidade de Shapiro-Wilk e a verificação de homogeneidade das variâncias de Levene definem qual teste deve ser utilizado, pois se os dados não apresentarem distribuição normal e variância homogênea, são considerados não paramétricos, sendo necessário o teste de Kruskal-Wallis. Os testes estatísticos foram realizados no software Origin Pro 2016.

Para cada granulometria, as melhores condições de separação foram definidas e, posteriormente, caracterizadas via digestão ácida e análise ICP-OES. Por meio dessa caracterização, foi avaliado se houve concentração de materiais de interesse pela separação eletrostática.

4.2.3 Caracterização das Frações após a Separação Granulométrica e Eletrostática

A caracterização das frações granulométricas e a caracterização das frações separadas eletrostaticamente na melhor condição de separação foram realizadas por meio de digestão ácida e análise por ICP-OES, marca Agilent modelo 70 series. Foram utilizados os lixivantes água régia e ácido nítrico (para o elemento Ag), proporção 1g:50mL, em digestão de 2 horas a

90-100°C, com agitação entre 300-400rpm. Foram destinadas à digestão ácida, amostras de 1 grama de material coletado.

Para a caracterização do gálio (Ga), nas digestões com água régia, a massa filtrada foi processada no forno tubular a 1250°C durante 8 horas, misturadas com Na₂CO₃ na proporção mássica 1:1. Após esse processo, foram novamente digeridas com água régia (50ml, durante 6 horas, entre 90-100°C, rotação entre 300-400rpm) e analisadas por ICP-OES. O processo é similar ao detalhado no item 4.1.3.

4.3 FERRAMENTAS PARA A DISCUSSÃO

Após a caracterização das lâmpadas LED e também após a separação granulométrica e eletrostática, uma discussão foi realizada com foco na reciclagem. Foram apresentados valores de concentração típica de minérios para comparação, disponibilizados no software CES Selector 2019, desenvolvido por Granta Design Limited. O software possui extensa base de dados, sendo o valor apresentado uma média global para a variável selecionada.

Há também a relação com o valor econômico de cada metal analisado. Os preços foram obtidos através do site The London Metals Exchange (2019) e por meio de um estudo de mercado concedido pela empresa Argus Metals International (2019), de 23/08/2019. Os valores selecionados consideram os metais na forma metálica pura, e foram mantidos em moeda dólar (US\$) por ser de caráter internacional e sujeita a menores variações. Para melhor visualização dos dados foi utilizada a ferramenta Diagramas de Sankey.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS LÂMPADAS LED

O estudo propõe a divisão das lâmpadas LED em 4 componentes: carcaça, LEDs, PCI e módulo LED. Através dessa divisão, é possível caracterizar cada componente e avaliar a distribuição de materiais na lâmpada. Exemplos da separação realizada em uma lâmpada tubular e em uma lâmpada de bulbo são mostrados na Figura 14.

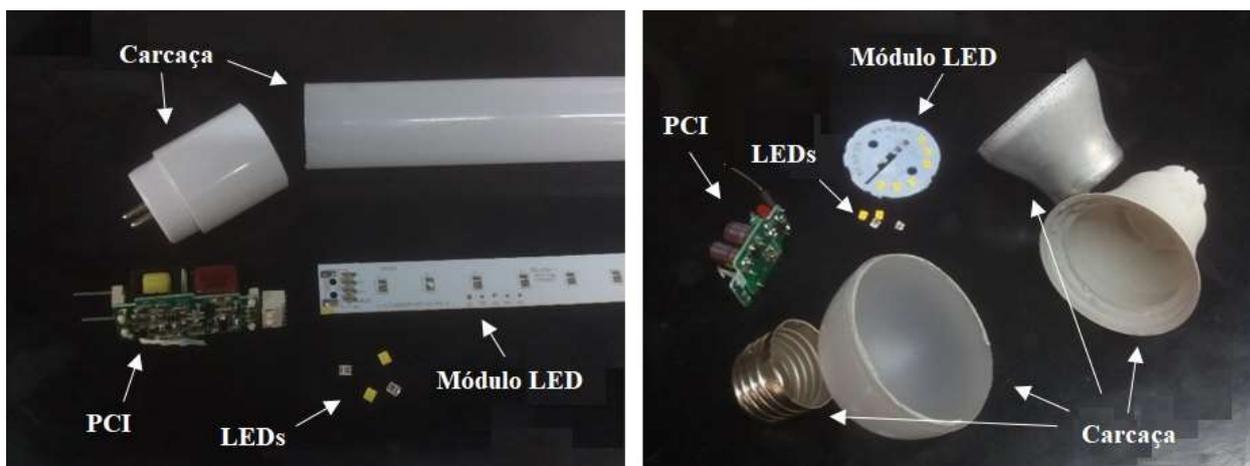


Figura 14 – Lâmpada tubular e de bulbo abertas para separação dos componentes

5.1.1 Caracterização dos Componentes

A caracterização da carcaça foi realizada por meio de análises de FRX e FTIR. Uma análise FRX foi realizada para cada peça metálica, utilizando o equipamento portátil (Figura 15), e uma análise FTIR para cada peça polimérica. Para os metais constituintes da carcaça, analisados por FRX, o principal metal encontrado foi o alumínio (Al).

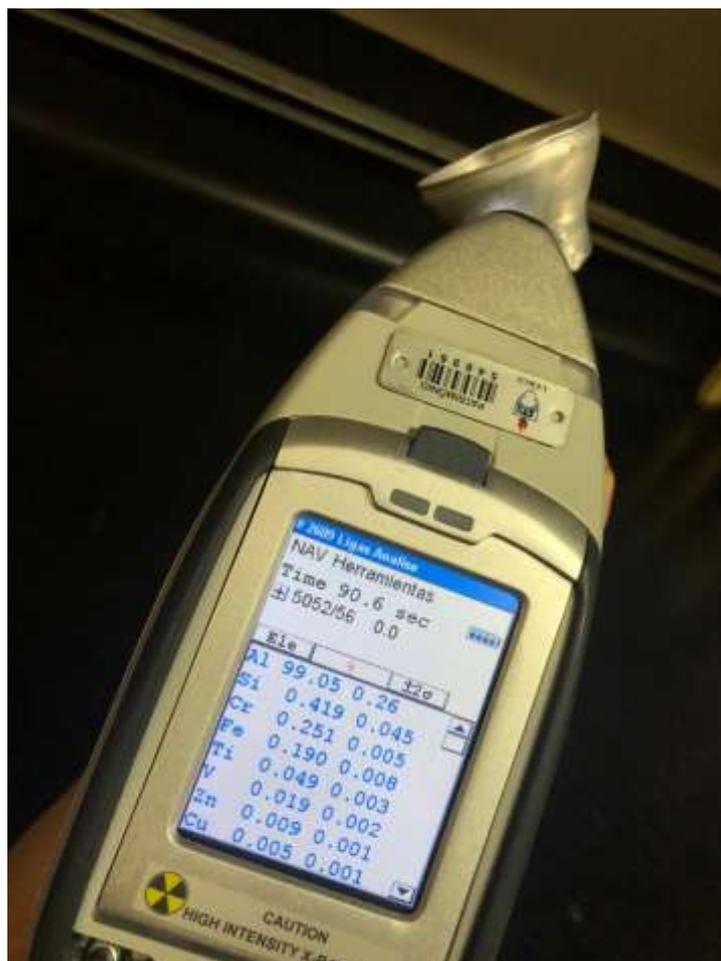


Figura 15 – Demonstração de análise FRX para uma peça metálica da carcaça

Na análise mostrada na Figura 15, a composição da peça metálica é de 99% alumínio (Al), sendo o 1% restante de impurezas ou elementos minoritários, assim, a peça foi considerada com massa 100% de alumínio (Al). Tal procedimento foi repetido para outras peças das carcaças. Nas carcaças de lâmpadas tubulares, tanto o pino de contato elétrico quanto a peça metálica do corpo tubular são feitos apenas de alumínio (Al). Nas carcaças das lâmpadas de bulbo, a peça metálica interna (utilizada para dissipar calor), o soquete e os pinos de contato elétrico são feitos de alumínio (Al), entretanto muitos pinos possuem revestimento de níquel (Ni).

As peças da carcaça foram lixadas antes da análise FRX, com a intenção de limpeza e preparação para a análise. Sem o lixamento prévio, as análises FRX indicaram revestimento de níquel (Ni) nos pinos de contato elétrico. Após o lixamento, o alumínio (Al) era revelado como o material constituinte dos pinos. Devido à massa do revestimento ser pequena em

relação à massa de toda peça, e facilmente retirada com lixamento, toda a massa foi considerada como alumínio (Al) para a caracterização. As peças das carcaças são apresentadas em detalhes na Figura 16.



Figura 16 – Peças metálicas da carcaça
Peças de lâmpada de bulbo acima, e de tubulares abaixo

Os polímeros das carcaças foram caracterizados por FTIR, e seus espectros estão nas Figuras 17, 18 e 19. Na Figura 17 estão os sete espectros resultantes dos polímeros das lâmpadas tubulares, todos identificados como de policarbonato (PC). Na Figura 18 estão os espectros dos bulbos das lâmpadas de bulbo, em que todos também são identificados como de policarbonato (PC). Na Figura 19, os corpos poliméricos das lâmpadas de bulbo são identificados como de poliéster (PE) e poliamida (PA). A identificação dos espectros foi realizada por meio da biblioteca do equipamento FTIR utilizado na análise.

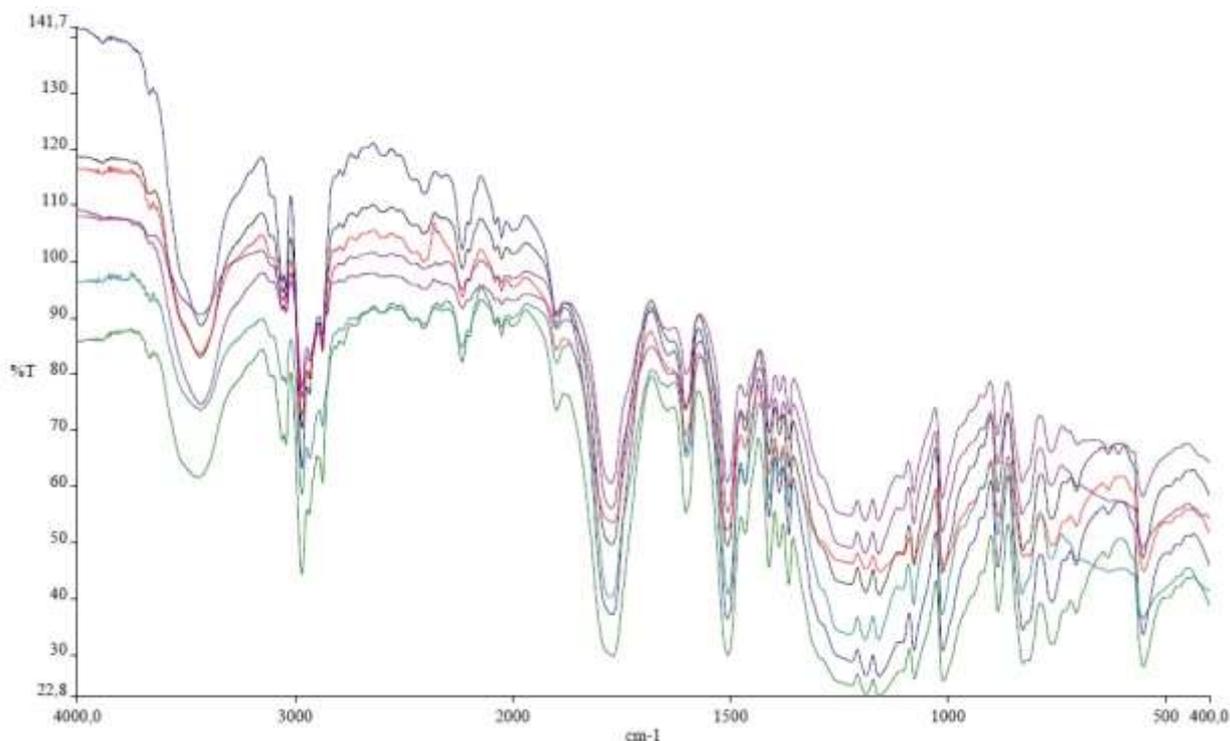


Figura 17 – Espectros infravermelho dos polímeros de policarbonato das carcaças das lâmpadas tubulares
Há a colocação de 7 curvas pois foram analisadas sete peças de policarbonato: três peças para marca T1 e duas
cada marca T2 e T3.

Os espectros mostrados na Figura 17 apresentam as bandas de absorção características do policarbonato: estiramento C-H de compostos insaturados (3041cm^{-1}) e saturados ($3000\text{-}2800\text{cm}^{-1}$), estiramento do grupo C=O (1776cm^{-1}) e vibrações do grupo O-CO-O ($1300\text{-}1100\text{cm}^{-1}$) (HAACK, 2010). Na Figura 18 encontra-se as mesmas bandas de absorção características do policarbonato.

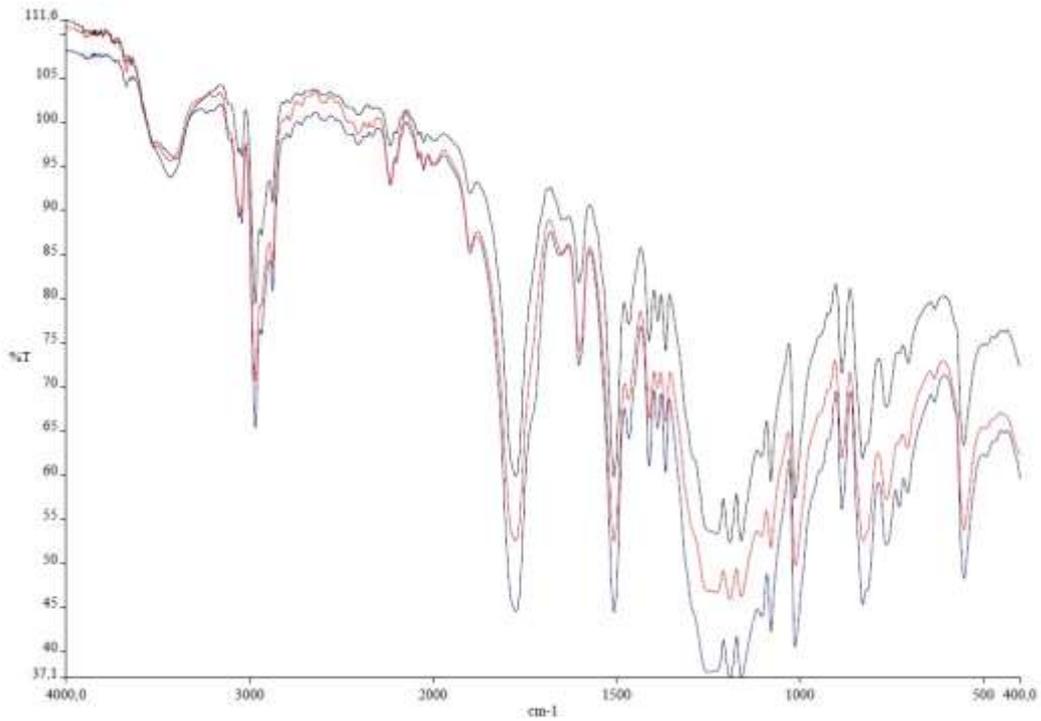


Figura 18 – Espectros infravermelho dos polímeros de policarbonato dos bulbos

Há a colocação de 3 curvas pois foram analisadas 3 peças de policarbonato: uma peça para cada marca

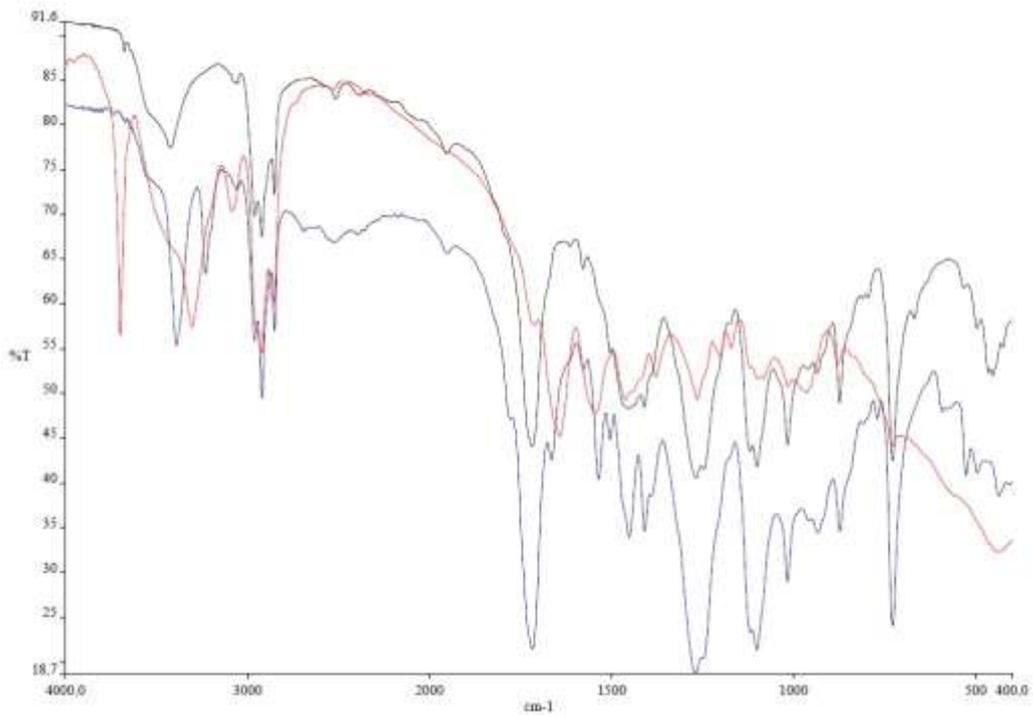


Figura 19 – Espectros infravermelho dos polímeros de poliéster e poliamida (em vermelho) das carcaças das lâmpadas de bulbo

Há a colocação de 3 curvas pois foram analisadas 3 peças: uma peça para cada marca

Os dois espectros de poliéster da Figura 19 (em azul e preto), são identificados pelas características do espectro das ligações C=O (1750cm^{-1}) e C-O ($1300\text{-}1000\text{cm}^{-1}$), sendo diferenciado dos policarbonatos pelo espectro na região $1300\text{-}1000\text{cm}^{-1}$. Em vermelho, o espectro de poliamida é caracterizado pelas bandas: ligação N-H (3302cm^{-1}), C=O e dobramento N-H ($1640\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$) e deformação NH com estiramento O=C-N (1161cm^{-1}).

Na Tabela 6 estão as massas dos componentes e seus desvios padrão, já com a caracterização das carcaças descrita acima por FRX e FTIR. Os dados são mostrados diferenciando por marcas: lâmpadas tubulares (T1, T2 e T3) e de bulbo (B4, B5 e B6).

Tabela 6 - Massa média dos componentes das lâmpadas tubulares e de bulbo

Componentes	Massa (g)					
	Tubular			Bulbo		
	T1	T2	T3	B4	B5	B6
Carcaça (PC)	$98,26 \pm 3,29$	$68,04 \pm 0,31$	$110,6 \pm 2,58$	$9,98 \pm 0,16$	$7,55 \pm 0,35$	$7,93 \pm 0,09$
Carcaça (PE)	-	-	-	$19,21 \pm 0,20$	$12,7 \pm 0,34$	-
Carcaça (PA)	-	-	-	-	-	$11,14 \pm 0,11$
Carcaça (Al)	$1,19 \pm 0,06$	$97,65 \pm 3,26$	$0,79 \pm 0,04$	$11,99 \pm 0,12$	$11,79 \pm 1,62$	$1,46 \pm 0,03$
Módulo LED	$31,56 \pm 0,22$	$20,78 \pm 0,28$	$23,6 \pm 0,14$	$6,66 \pm 0,14$	$2,06 \pm 0,02$	$3,32 \pm 0,06$
PCI	$22,6 \pm 0,24$	$9,68 \pm 0,26$	$9,39 \pm 0,40$	$9,59 \pm 0,13$	$5,12 \pm 0,06$	$7,08 \pm 0,18$
LEDs	$1,64 \pm 0,02$	$2,5 \pm 0,14$	$1,25 \pm 0,11$	$0,38 \pm 0,11$	$0,25 \pm 0,03$	$0,26 \pm 0,08$

Além das análises descritas acima, a caracterização dos LEDs, das PCIs e dos módulos LED foram realizadas de acordo com os itens 4.1.2 e 4.1.3 da metodologia. A caracterização de cada componente resultou na Tabela 7 (incluindo as carcaças), na qual é possível também diferenciar entre lâmpadas tubulares e de bulbo. As informações contidas na tabela são úteis para propor processos de reciclagem para cada componente ou para uma mistura conhecida. Os valores estão expressos em porcentagem de massa. A concentração de materiais “Não Caracterizados” quantifica aqueles que foram desconsiderados e os que não podem ser caracterizados por digestão ácida, como fibras de vidro, silicone e resina epoxy.

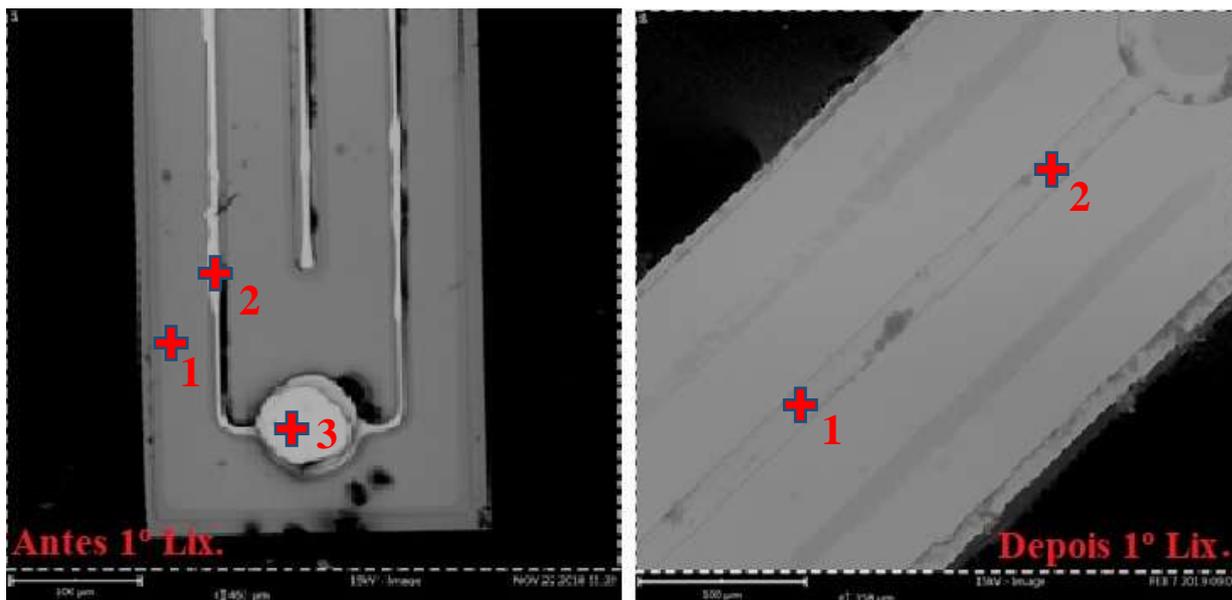
Tabela 7 - Caracterização dos componentes das lâmpadas LED e concentração típica dos minérios

Materiais	Concentração, %								Concentração Típica no Minério (CES Selector, 2019)
	Tubulares				Bulbo				
	LEDs	PCIs	Módulos LED	Carcaças	LEDs	PCIs	Módulos LED	Carcaças	
Prata (Ag)	0,718	0,014	0,002	-	0,482	0,005	0,004	-	0,0523 - 0,0578
Alumínio (Al)	0,194	4,127	20,775	26,460	0,252	5,412	54,728	26,923	30,4 - 33,6
Cobre (Cu)	59,026	17,595	5,006	-	54,647	15,413	2,963	-	2,52 - 2,78
Ferro (Fe)	0,480	9,621	0,126	-	0,741	10,421	0,380	-	45,1 - 49,9
Gálio (Ga)	0,084	0,064	-	-	0,381	0,061	-	-	0,0242 - 0,0268
Níquel (Ni)	0,082	0,072	0,001	-	0,183	0,064	0,038	-	0,1 - 1,1
Chumbo (Pb)	1,025	0,233	0,011	-	0,000	0,000	0,001	-	7,6 - 8,4
Ouro (Au)	0,054	0,014	0,030	-	0,052	0,020	0,028	-	0,00176 - 0,00194
Estanho (Sn)	6,812	9,795	1,248	-	10,957	13,028	5,827	-	1,9 - 2,1
Titânio (Ti)	0,058	0,068	0,025	-	0,019	0,058	0,079	-	15,2 - 16,8
Cério (Ce)	0,009	-	-	-	0,009	-	-	-	1,47 - 1,63
Ítrio (Y)	0,290	-	-	-	0,683	-	-	-	-
Policarbonato	-	-	-	73,540	-	-	-	27,157	-
Poliéster	-	-	-	-	-	-	-	34,037	-
Poliamida	-	-	-	-	-	-	-	11,883	-
Não Caracterizados	31,167	58,398	72,778	-	31,590	55,519	35,951	-	-

Por meio da Tabela 7 é possível comparar as concentrações dos materiais metálicos dos componentes com a concentração típica encontrada em minérios. Essas informações reforçam a importância da reciclagem das lâmpadas LED, uma vez que muitos metais possuem concentração maior que a dos seus minérios. Além de serem fontes de materiais valiosos, a recuperação de metais dos REEE tende a ser energeticamente mais eficiente (FOELSTER et al., 2016). Embora a distribuição de minérios seja desigual entre países, a comparação também permite inferir sobre possibilidades de destinação das lâmpadas LED descartadas, considerando que os materiais com maior concentração que os minérios podem ser destinados às plantas de processamento de minério, se tecnologicamente e logisticamente apropriado.

Os LEDs contêm materiais de relevância econômica e estratégica, como gálio (Ga), ouro (Au), prata (Ag) e elementos terras raras, dessa maneira um processo de reciclagem para os LEDs deve idealmente considerar todos esses elementos para maximizar sua recuperação. De fato, muitos materiais que compõem os LEDs possuem concentrações maiores que os minérios típicos, especialmente cobre (Cu) e ouro (Au) que são mais de 20 vezes maiores, e a prata (Ag) com mais de 10 vezes mais concentrada.

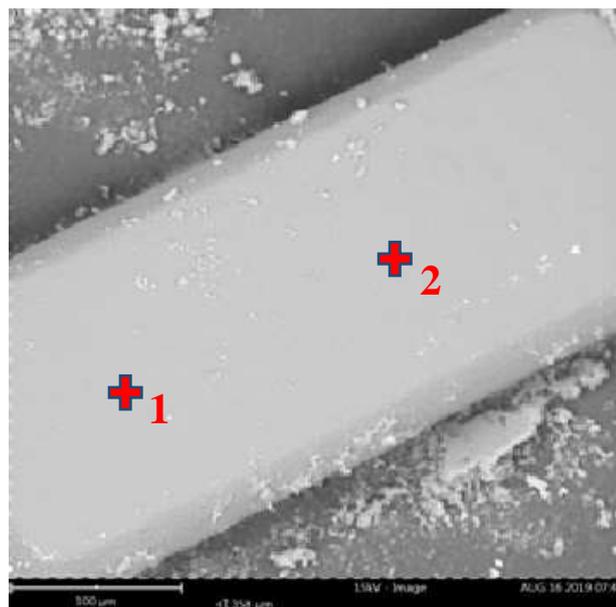
Alguns desses materiais valiosos estão presentes nos chips dos LEDs, como o ouro (Au) e o gálio (Ga). O chip é um componente diferenciado, mais complexo, de tamanho pequeno e difícil de liberar da matriz do LED. Para verificar se houve uma lixiviação eficaz, foram utilizadas imagens e análises MEV-EDS. Todos os ensaios, de todas as marcas, foram verificados no MEV-EDS, com resultados similares. Nas Figuras 20 e 21 estão exemplos das análises na marca T1.



Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Região	Ponto 1	Ponto 2
Ga: 55,42 %	Au: 97,33 %	Au: 98,22 %	Ga: 46,46 %	Ga: 79,25 %	Ga: 79,79 %
C: 15,04 %	C: 1,07 %	C: 0,90 %	C: 28,27 %	N: 20,31 %	N: 19,69 %
O: 13,29 %			N: 17,23 %	Ag: 0,44 %	Ag: 0,52 %
N: 12,71 %			O: 7,26 %		

Figura 20 – Análises MEV-EDS dos chips antes e depois da digestão com água régia

É possível visualizar na Figura 20 o resultado da digestão ácida dos materiais metálicos. O ouro (Au) dos contatos elétricos dos chips foi inteiramente lixiviado, demonstrando a eficácia da lixiviação aplicada. Entretanto, o gálio (Ga), que está nos chips como a substância GaN, não foi lixiviado, como era esperado, sendo comprovadamente necessário o processamento térmico no forno tubular com Na_2CO_3 . Na Figura 21 é apresentado o resultado da digestão ácida dos chips após o processamento térmico.



Região	Ponto 1	Ponto 2
O: 44,08 %	Al: 51,60 %	Al: 52,38 %
C: 31,64 %	O: 48,40 %	O: 47,62 %
Al: 24,28 %		

Figura 21 – Análises MEV-EDS dos chips após processamento térmico e digestão ácida

Após o processamento térmico no forno tubular e digestão ácida com água régia, o gálio foi lixiviado, como pode ser visualizado na Figura 21. Não foram encontrados traços de gálio pela análise MEV-EDS. Apenas restou a base do chip de alumina (Al_2O_3).

A concentração de gálio (Ga) é uma importante diferença entre LEDs de lâmpadas tubulares e de bulbo, sendo que as lâmpadas de bulbo contêm maiores concentrações. A razão da diferença é que os LEDs das lâmpadas de bulbo contêm mais chips que os LEDs das tubulares. Enquanto todas as lâmpadas tubulares possuem 1 chip por LED, as lâmpadas de bulbo possuem 2 ou 3 chips por LED. Na lâmpada de bulbo, é necessária maior quantidade de chips pois há espaço físico para menos LEDs dentro da lâmpada.

Além dos metais preciosos, terras raras e de importância estratégica, o cobre (Cu) é também um elemento alvo para a reciclagem dos LEDs. İşildar et al. (2018) encontraram em estudos já realizados, uma variação de concentração de cobre (Cu) nos REEE entre 12-35%. Os LEDs contêm aproximadamente 55-59% de cobre (Cu) em lâmpadas tubulares e de bulbo, como visualizado na Tabela 7. Isso indica que os LEDs também são recursos valiosos para

recuperação de cobre (Cu). De maneira geral, os LEDs contêm uma concentração mais baixa de materiais não caracterizados (aproximadamente 31%) que os outros componentes, indicando maior concentração de materiais metálicos.

As PCIs em geral contêm grandes concentrações de vários metais, e já são conhecidas como valiosas fontes secundárias de materiais, sendo estudadas por um longo tempo para a recuperação de metais (GUO et al., 2011; SILVA et al., 2019; VEIT et al., 2005, 2006). Na Tabela 8 é apresentada uma comparação entre PCIs das lâmpadas LED e de outros REEE.

Tabela 8 - Caracterização de PCIs de diferentes REEE

Materiais	Concentração, %						
	Lâmp. Tubulares	Lâmp. Bulbo	Mistura (GOOSEY; KELLNER, 2002)	Mistura (JADHAV; HOCHEN G, 2015)	Computadores (SILVA et al., 2019)	Computadores (YAMANE et al., 2011)	Celulares (YAMANE et al., 2011)
Prata (Ag)	0,014	0,005	0,05	0,002	0,62	0,16	0,21
Alumínio (Al)	4,127	5,412	nd	0,0325	3,34	5,7	0,26
Cobre (Cu)	17,595	15,413	16	11,733	23,95	20,19	34,49
Ferro (Fe)	9,621	10,421	3	0,062	1,45	7,33	10,57
Gálio (Ga)	0,064	0,061	nd	nd	nd	nd	nd
Níquel (Ni)	0,072	0,064	2	1,041	0,15	0,43	2,63
Chumbo (Pb)	0,233	0,000	nd	0,934	0,52	5,53	1,87
Ouro (Au)	0,014	0,020	0,03	0,00075	nd	0,13	0,00
Estanho (Sn)	9,795	13,028	nd	1,262	19,8	8,83	3,39
Titânio (Ti)	0,068	0,058	nd	nd	0,14	nd	nd
Zinco (Zn)	nd	nd	nd	2,897	nd	4,48	5,92

nd – não determinado

Uma possível destinação para as PCIs de lâmpadas LED é o processamento como um fluxo de entrada de plantas já existentes de reciclagem de PCIs, já que as composições entre elas são similares. No caso das PCIs de lâmpadas LED, elas contêm uma concentração intermediária de cobre (Cu) e uma concentração maior que a média de ouro (Au) e estanho (Sn), em comparação com outras PCIs. Além disso, as PCIs contêm cobre (Cu), gálio (Ga), ouro (Au) e estanho (Sn) em concentrações maiores que às típicas de minério. Outros estudos não caracterizaram a quantidade de gálio (Ga) presente em PCIs, mas ele está presente nas PCIs das lâmpadas LED e pode ser um metal alvo de um processo de reciclagem. O gálio (Ga) é normalmente utilizado em PCIs como material do circuito integrado (pequeno

componente das PCIs), na forma de arsenieto de gálio (GaAs) (UEBERSCHAAR; OTTO; ROTTER, 2017).

Os módulos LED são uma importante fonte de alumínio, inclusive com concentrações maiores que as típicas dos minérios nas lâmpadas de bulbo. Nas lâmpadas de bulbo, a base do módulo LED é geralmente feita de alumínio para dissipar calor, resultando em concentração de 54,7% de alumínio e concentração de materiais não caracterizados de aproximadamente 36%. Nas lâmpadas tubulares, os principais materiais da base do módulo LED são polímeros e cerâmicas, resultado em maior concentração de materiais não caracterizados (aproximadamente 73%).

Os módulos LED possuem concentrações atrativas de outros materiais, pois são maiores que as encontradas em minérios, como cobre (Cu), estanho (Sn) e ouro (Au), assim, um processo de reciclagem também deve considerar recupera-los. O alumínio (Al) possuiria maior valor de mercado mantendo a base em forma metálica para revenda. Um processo que separasse os outros metais da base de alumínio, mantendo a forma metálica, seria ideal para reciclagem dos módulos LED, podendo ser uma sugestão de pesquisa futura. Lixiviação seletiva para os outros elementos, separação eletrostática e outros podem ser experimentados.

As carcaças das lâmpadas LED também são importantes fontes de alumínio (Al). Esses materiais são uniformes e podem ser prontamente separados entre eles, gerando dois grandes fluxos de polímeros e alumínio. Assim como para os módulos LED, o alumínio (Al) possuiria maior valor para a reciclagem se mantido na sua forma metálica original, sem passar por procedimentos hidrometalúrgicos, por exemplo.

Adicionalmente, o elemento chumbo (Pb) foi encontrado em muitos componentes (ver Tabela 7). O chumbo (Pb) é normalmente utilizado em soldas, assim, a sua presença depende do fabricante. O uso de chumbo (Pb) como solda vai em desacordo com as tendências globais atuais de proibição de materiais perigosos em equipamentos elétricos e eletrônicos. De fato, a Diretiva (2011/65/UE) da União Européia restringiu o uso de chumbo (Pb), e Lim et al. (2011) indicaram a necessidade de adotar estratégias de eco design para reduzir a quantidade de chumbo (Pb) nas lâmpadas LED.

5.1.2 Distribuição dos Materiais

Considerando um cenário em que toda lâmpada é processada, a caracterização total e a distribuição dos materiais entre os componentes precisam ser conhecidas. Na Tabela 9 é apresentada a distribuição dos materiais, em porcentagem de massa.

Tabela 9 - Caracterização total das lâmpadas e distribuição de materiais

Materiais	Tubulares					Bulbo				
	Concentração, %	Distribuição, %				Concentração, %	Distribuição, %			
	Lâmpadas	LEDs	PCIs	Módulos LED	Carcaças	Lâmpadas	LEDs	PCIs	Módulos LED	Carcaças
Prata (Ag)	0,009	84,133	13,093	2,774	-	0,005	73,749	18,330	7,921	-
Alumínio (Al)	23,449	0,009	1,468	13,469	85,054	25,664	0,007	3,572	19,958	76,463
Cobre (Cu)	2,865	22,206	51,230	26,564	-	3,267	11,599	79,913	8,488	-
Ferro (Fe)	0,827	0,626	97,065	2,310	-	1,806	0,284	97,744	1,971	-
Gálio (Ga)	0,006	14,414	85,586	-	-	0,013	20,384	79,616	-	-
Níquel (Ni)	0,007	12,679	85,487	1,834	-	0,016	8,084	69,068	22,847	-
Chumbo (Pb)	0,032	34,379	60,449	5,172	-	0,000	-	-	100	-
Ouro (Au)	0,006	9,359	18,473	72,168	-	0,006	5,737	53,009	41,254	-
Estanho (Sn)	1,080	6,797	75,640	17,563	-	2,828	2,686	78,031	19,282	-
Titânio (Ti)	0,010	6,192	55,975	37,833	-	0,017	0,750	56,648	42,603	-
Cério (Ce)	0,000	100	-	-	-	0,000	100	-	-	-
Ítrio (Y)	0,003	100	-	-	-	0,005	100	-	-	-
Policarbonato	55,431	-	-	-	100	19,794	-	-	-	100
Poliéster	-	-	-	-	-	24,809	-	-	-	100
Poliamida	-	-	-	-	-	8,661	-	-	-	100
Não Caracterizados	16,273	2,064	29,934	67,991	-	13,108	1,671	71,757	25,670	-

As principais frações de material das lâmpadas são polímeros (55,4% nas tubulares e 53,3% nas de bulbo) e alumínio (Al) (23,4% nas tubulares e 25,7% nas de bulbo). Todo o polímero e a maior parte do alumínio estão na carcaça. Por meio da segregação das carcaças, aproximadamente 75,4% da massa das lâmpadas tubulares e 71,9% da massa das lâmpadas de bulbo podem ser processados no início do processo de reciclagem. Processar as carcaças junto com outros componentes significa perder fluxos de materiais quase puros (polímeros e alumínio) e diminuir a eficiência da reciclagem dos outros componentes pela diluição com mais material.

Abrir as lâmpadas e segregar as carcaças pode ser difícil sem ferramentas específicas. Estratégias de eco design são essenciais para aplicar a segregação das carcaças como uma etapa de um processo de reciclagem. De fato, essas estratégias iriam melhorar a eficiência de todo processo de reciclagem, não apenas para as carcaças. Essas estratégias de eco design podem ter como foco uma possível automatização desse processo, como já é aplicado no desmantelamento de celulares Apple, processo chamado de Liam (RUJANAVECH et al., 2016).

A importância de segregar os componentes é ressaltada quando se compara os resultados da caracterização com a concentração típica dos minérios. Considerando a concentração de materiais da lâmpada inteira na Tabela 9, apenas cobre (Cu), estanho (Sn) e ouro (Au) possuem concentração maiores que a dos minérios, porém ainda com concentrações bem parecidas. Enquanto considerando os resultados da caracterização separadamente para cada componente na Tabela 7, muitos materiais apresentam concentração maior que a dos minérios, algumas vezes mais de 20 vezes maior.

Na tabela 8, é possível analisar a distribuição de materiais nos componentes, sendo útil para cenários em que o processo de reciclagem tem elementos alvo. Por exemplo, mesmo que a concentração de cobre (Cu) seja maior nos LEDs (Tabela 7), a maior parte do cobre (Cu) está nas PCIs (51,2% nas lâmpadas tubulares e 79,9 % nas de bulbo). Isso ocorre porque os LEDs contribuem com uma fração de massa menor que as PCIs.

O ouro (Au), que é também um elemento alvo dos estudos de reciclagem de LEDs (MURAKAMI; NISHIHAMA; YOSHIKAWA, 2015), está presente em maior quantidade nas PCIs e nos módulos LED (Tabela 9). De fato, os módulos LED contam por 72,2% do total de

ouro (Au) das lâmpadas tubulares. De qualquer maneira, a recuperação de ouro (Au) dos LEDs ainda é relevante, pois eles contêm concentração maior do que outros componentes e aproximadamente 2.800% maior que a dos minérios (Tabela 7).

Estudos que reportam processos de reciclagem dos LEDs normalmente focam na recuperação do gálio (Ga), pois é um material estratégico para confecção de semicondutores (NAGY et al., 2017; UEBERSCHAAR; OTTO; ROTTER, 2017; ZHAN et al., 2015; ZHOU et al., 2019). Entretanto, para a reciclagem de lâmpadas LED, a maior quantidade de gálio (Ga) está contida nas PCIs (85,6% para as lâmpadas tubulares e 79,6% para as de bulbo), mesmo em menor concentração. Adicionalmente, o gálio (Ga) contido nos LEDs está sob a forma de GaN, que é mais difícil de reciclar (SWAIN et al., 2016), indicando que a reciclagem do gálio (Ga) de lâmpadas LED pode priorizar as PCIs.

O elemento prata (Ag) está concentrado nos LEDs. Mesmo com a menor fração mássica dos LEDs comparada com os outros componentes, eles concentram 84,1% da prata (Ag) nas lâmpadas tubulares e 73,7% nas de bulbo. Para o elemento estanho (Sn), os LEDs, as PCIs e os módulos LED possuem concentrações maiores que a concentração típica do minério, porém respectivamente 75,6% e 78,0% do total é encontrado nas PCIs das lâmpadas tubulares e de bulbo. O cobre (Cu) apresenta um comportamento diferente nas lâmpadas tubulares e de bulbo, enquanto bem distribuído nas tubulares, ele concentra 79,9% nas PCIs das lâmpadas de bulbo.

Qualquer componente das lâmpadas LED pode ser destinado à plantas alternativas de reciclagem, de acordo com a tecnologia disponível e os interesses estratégicos e econômicos. Como discutido na seção 5.1.1, plantas existentes de reciclagem de PCIs são usuais. Misturar materiais com minérios também é uma opção. De qualquer maneira, o conhecimento da caracterização do resíduo e a sua distribuição de materiais é crucial para definir o processo de reciclagem a ser empregado. Tal análise, como feita nas seções 5.1.1 e 5.1.2, pode ser feita para qualquer componente e material.

5.1.3 Potencial Econômico da Recuperação de Metais

Como discutido nas seções 5.1.1 e 5.1.2, uma das primeiras etapas do processo de reciclagem deve ser a segregação das carcaças. Essa segregação gera um fluxo de módulos LED, PCIs e LEDs que devem ser posteriormente processados.

A análise seguinte explora esse fluxo de materiais (LEDs, PCIs e módulos LED) das lâmpadas tubulares e de bulbo, considerando uma quantidade inicial de 1.000 quilogramas (kg) de lâmpadas inteiras (incluindo carcaças). São utilizados diagramas de Sankey para melhor visualização dos resultados e comparações. Na Figura 22 é mostrado o diagrama de Sankey para os fluxos de massa obtidos na caracterização, diferenciando o componente de origem e o total resultante dos materiais.

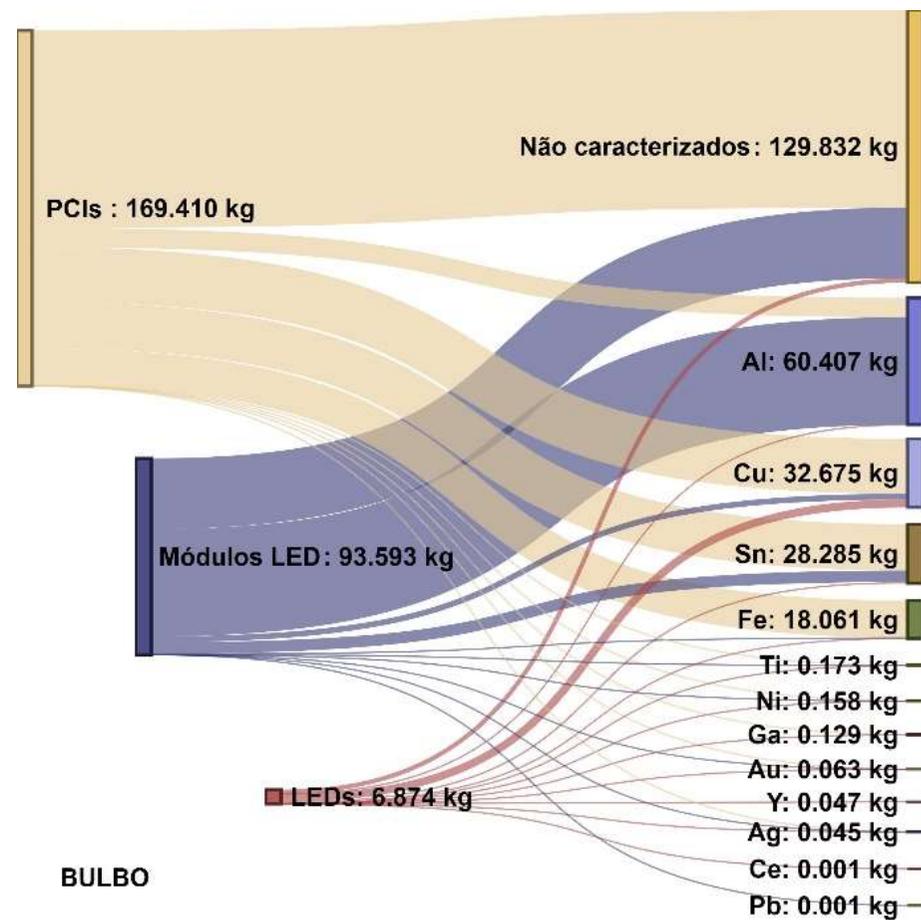
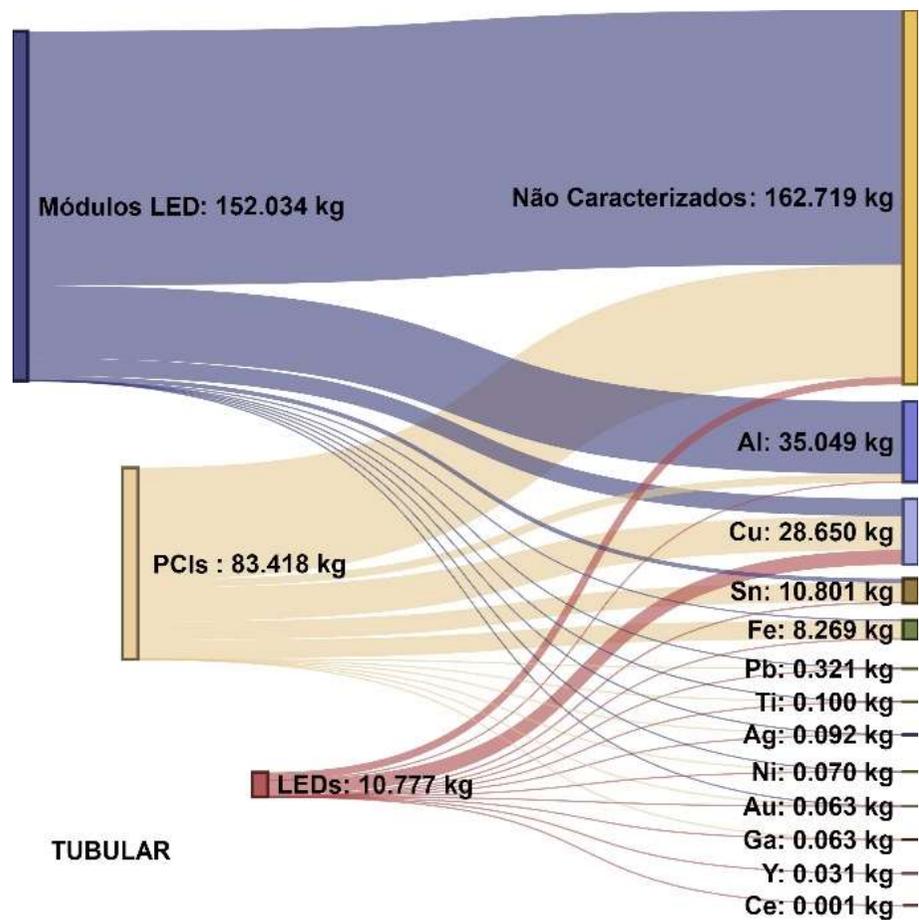


Figura 22 – Diagramas de Sankey para os fluxos de massa dos módulos LED, PCIs e LEDs

Segregando a carcaça, 1.000 kg de lâmpadas tubulares resultam em 246,23 kg de módulos LED, PCIs e LEDs. Desses 246,23 kg de componentes, 83,51 kg de metais podem ser recuperados. Em lâmpadas de bulbo, 1.000 kg resultam em 269,88 kg de módulos LED, PCIs e LEDs, que podem gerar 140,05 kg de metais para serem recuperados. Assim, lâmpadas de bulbo concentram mais recursos metálicos que lâmpadas tubulares, principalmente porque as lâmpadas tubulares possuem uma fração mássica maior de carcaça e os módulos LED têm maior concentração de materiais não caracterizados.

Em termos de fração mássica, é mostrado na Figura 22 que o alumínio (Al), o cobre (Cu), o estanho (Sn) e o ferro (Fe) são os principais materiais metálicos para serem recuperados das lâmpadas LED. Entretanto, a determinação dos materiais alvo para o processo de reciclagem é também dependente de aspectos econômicos. Os componentes e materiais com a maior fração de massa podem não ser os prioritários para a recuperação.

Vinculando os resultados da caracterização com o valor econômico dos materiais, é possível analisar os principais componentes e materiais em relação ao aspecto econômico. Na Figura 23 são apresentados os diagramas de Sankey com os valores econômicos dos materiais.

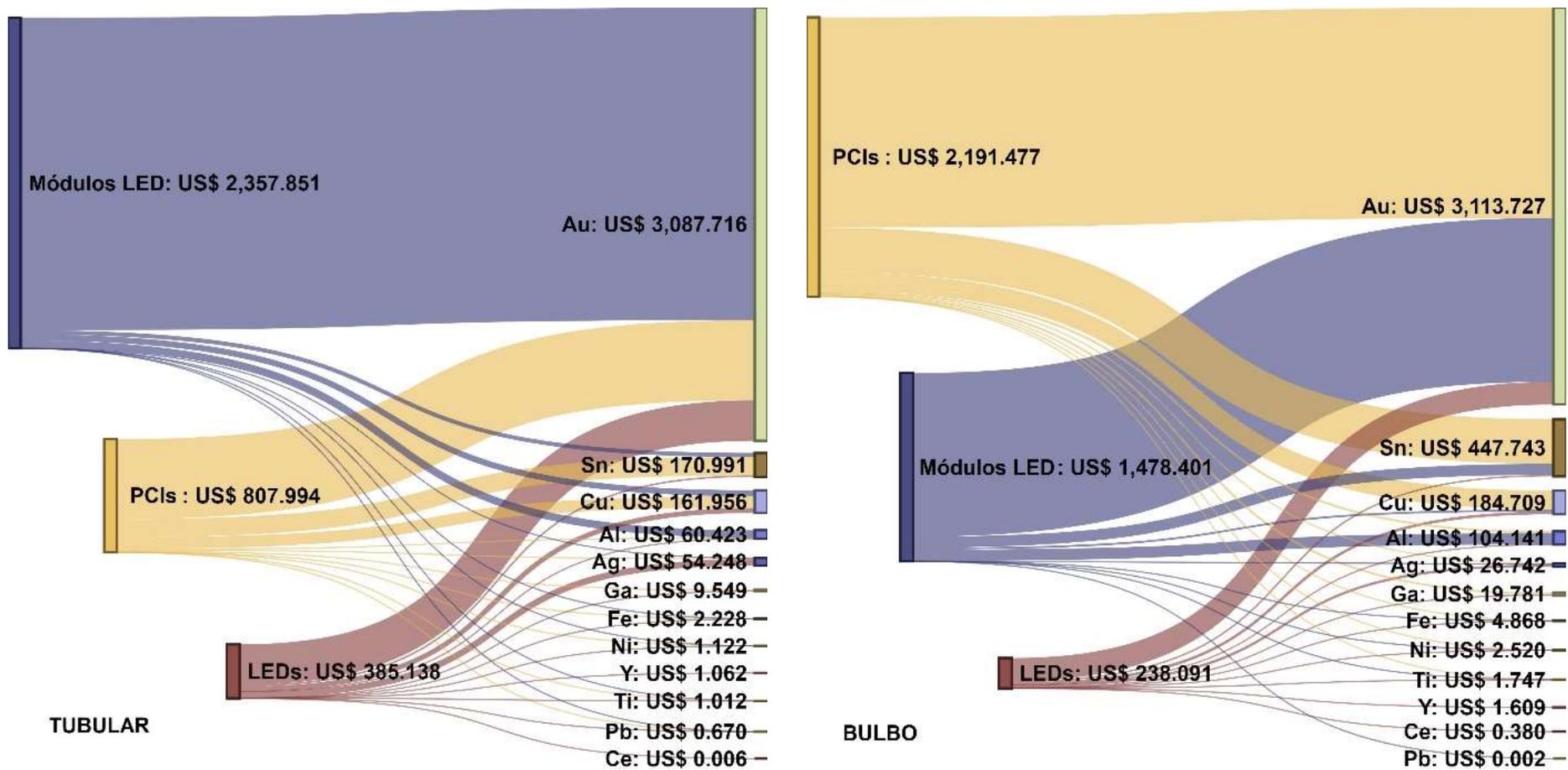


Figura 23 – Diagramas de Sankey para o potencial econômico dos módulos LED, PCBs e LEDs
 Valores de acordo com o site The London Metals Exchange e report de Argus Media International, do dia 23/08/2019

O ouro (Au), que possui uma pequena fração de massa em relação aos outros materiais, é o material mais importante em relação ao aspecto econômico, representando 86,95% do potencial econômico dos componentes avaliados das lâmpadas tubulares e 79,68% das lâmpadas de bulbo. Até mesmo a porção de ouro (Au) dos LEDs é relevante para a recuperação econômica dos materiais, como pode ser visualizado na Figura 23. Resultados que endossam a importância econômica da recuperação de ouro (Au) das lâmpadas LED também são encontrados no estudo de Kumar et al. (2019).

Estanho (Sn) e cobre (Cu) possuem uma fração de massa importante e são bem distribuídos pelos componentes, eles também se mostraram materiais interessantes em termos econômicos. O elemento prata (Ag) possui concentração nos LEDs maior que a encontrada em minérios, e também possui um interessante valor econômico, como pode ser visto na Figura 23.

É importante lembrar que o alumínio (Al) possui sua maior fração de massa nas carcaças. Contando com o valor econômico do alumínio (Al) das carcaças, um acréscimo de US\$ 343,83 para as lâmpadas tubulares e de US\$ 338,30 para as lâmpadas de bulbo devem ser considerados. Assim, o alumínio (Al) se torna o segundo material mais valioso economicamente para as lâmpadas tubulares e o terceiro para as lâmpadas de bulbo. O gráfico de Pareto das Figuras 24 e 25 mostram a porcentagem acumulada da importância econômica de cada metal, para as lâmpadas tubulares e de bulbo, agora considerando as carcaças.

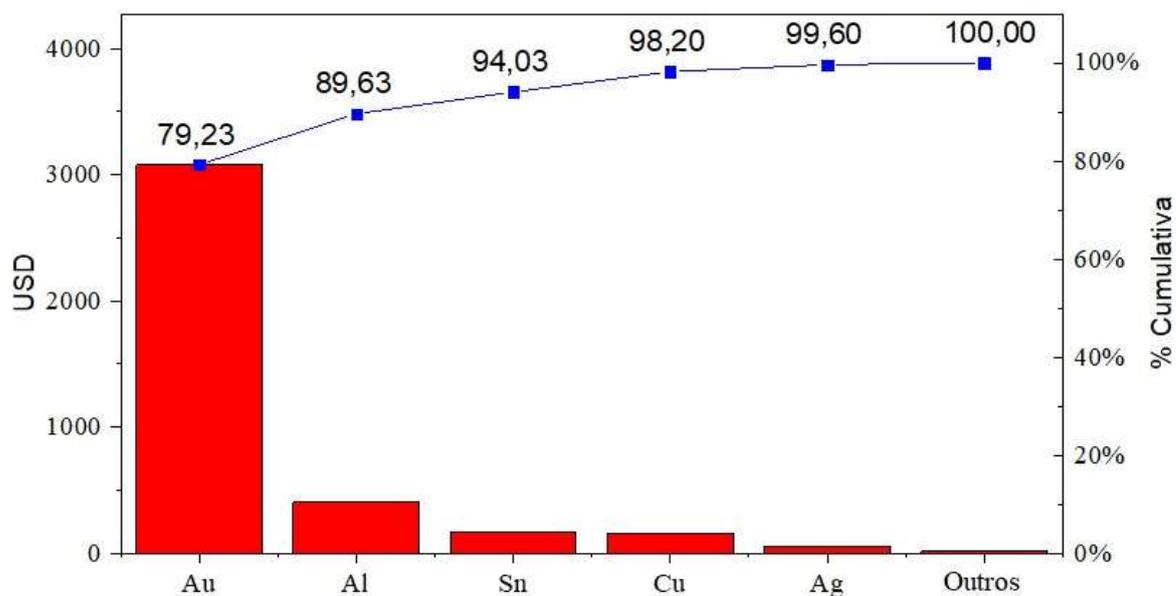


Figura 24 – Gráfico de Pareto do valor econômico dos metais das lâmpadas tubulares

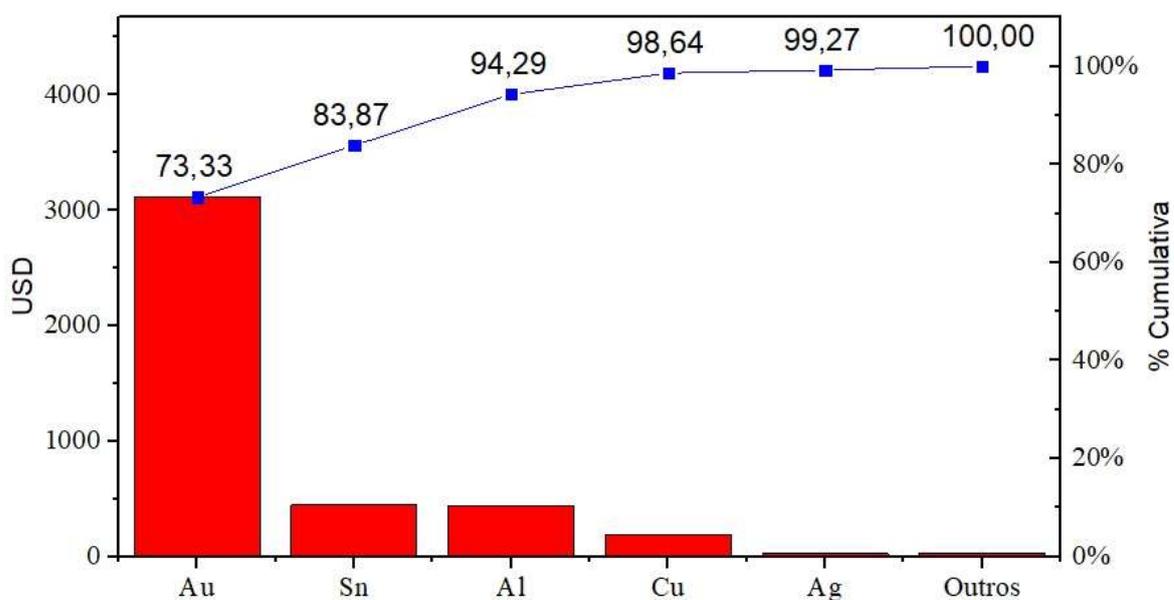


Figura 25 – Gráfico de Pareto do valor econômico dos metais das lâmpadas de bulbo

Considerando que os valores econômicos utilizados se referem à cotação do dia 23/08/2019, se 100% recuperados, os metais caracterizados possuem um valor econômico total de US\$ 3.894,81 por tonelada de lâmpadas tubulares, e possuem um valor de US\$ 4.246,27 por tonelada de lâmpadas de bulbo. Para visualizar os componentes mais valiosos,

na Tabela 10 está o valor econômico dos componentes normalizados pela massa em quilograma (kg).

Tabela 10 - Potencial econômico dos componentes por quilograma

Componentes	Valor, US\$/kg	
	Tubulares	Bulbo
Módulos LED	20,309	15,796
PCIs	9,686	12,936
LEDs	35,737	34,636

Embora os LEDs sejam os componentes com menor fração de massa, eles são os componentes com maior valor agregado por massa. Essa informação reforça a importância do processamento dos LEDs para recuperar os materiais valiosos. De fato, como pode ser analisado pelos resultados da caracterização e pela discussão realizada, todos os componentes são relevantes para o processo de reciclagem, seja pela fração mássica ou pelo valor econômico e estratégico.

Adicionalmente, é possível explorar o potencial global de recuperação dos metais das lâmpadas LED. Em 2016, o descarte total de lâmpadas (todos os tipos) foi aproximadamente de 0,7 mega toneladas (Mt) (BALDÉ et al., 2017), e, de acordo com a metodologia proposta por Kumar et al. (2019) e por Balde et al. (2015), a fração de lâmpadas LED foi aproximadamente 7% (tendendo a crescer devido à expansão do mercado do LED). Considerando uma proporção igual entre lâmpadas tubulares e de bulbo caracterizadas nesse estudo, as 4.900 toneladas de lâmpadas LED descartadas em 2016 são equivalentes a 1.203,26 toneladas de alumínio (Al), 150,23 toneladas de cobre (Cu), 95,75 toneladas de estanho (Sn), 0,47 toneladas de gálio (Ga), 0,34 toneladas de prata (Ag) e 0,29 toneladas de ouro (Au). O potencial econômico total seria de aproximadamente US\$ 19.946.000,00.

5.2 SEPARAÇÃO GRANULOMÉTRICA E ELETROSTÁTICA DOS LEDS

Os LEDs são o componente mais valioso das lâmpadas, possivelmente também na questão estratégica, pois contém os metais terras raras ítrio (Y) e cério (Ce). Os LEDs também são um componente interessante pela questão da novidade, sendo relativamente novos no

mercado e possuindo layout complexo e desafiador para estudos de recuperação de materiais. Desse modo, o estudo de uma possível rota para separação e concentração de materiais foi aplicada para os LEDs, como mostram os capítulos seguintes.

5.2.1 Moagem, Separação Granulométrica e Caracterização

Os processos de moagem e separação granulométrica resultaram em três frações de granulometria: maior que 0,5mm ($>0,5$), entre 0,5 e 0,25mm ($0,5>0,25$) e menor que 0,25mm ($<0,25$). As suas massas podem ser visualizadas na Tabela 11.

Tabela 11 - Massa das frações granulométricas

Frações	Massa (g)
$>0,5$	30,03
$0,5>0,25$	27,81
$<0,25$	57,90

Além da liberação dos materiais dos LEDs, o objetivo da moagem seguida da separação granulométrica é verificar se é possível a concentração de algum material apenas com esses dois processos. A caracterização das frações foi realizada de acordo com a metodologia da seção 4.2.3. Na Tabela 12 estão expostos os resultados da caracterização. A distribuição de materiais significa a porcentagem, em cada fração, do total do material.

Tabela 12 - Caracterização das frações granulométricas

Metais	Caracterização Frações, %			Distribuição de Materiais, %		
	$>0,5$	$0,5>0,25$	$<0,25$	$>0,5$	$0,5>0,25$	$<0,25$
Prata (Ag)	0,011	0,018	0,010	22,983	35,212	41,804
Alumínio (Al)	0,244	0,260	1,149	9,021	8,919	82,060
Cobre (Cu)	65,065	62,795	66,085	25,962	23,202	50,836
Gálio (Ga)	0,040	0,278	0,191	5,977	38,640	55,382
Ouro (Au)	0,000	0,033	0,106	0,000	13,119	86,881
Estanho (Sn)	0,770	5,710	5,372	4,691	32,214	63,094
Cério (Ce)	0,000	0,010	0,008	0,000	36,847	63,153
Ítrio (Y)	0,031	0,508	0,467	2,237	33,551	64,212

De maneira geral, a fração granulométrica maior que 0,5mm possui menores concentrações de metais e a fração granulométrica menor que 0,25mm possui maiores concentrações. Pode se afirmar que os metais apresentaram tendência a ficar nas frações

granulométricas menores (também de acordo com a distribuição de materiais). Entretanto, o cobre (Cu), metal mais relevante em massa, está bem distribuído. Tal comportamento do cobre (Cu), de ficar bem distribuído nas frações granulométricas, pode também ser visualizado nos trabalhos de Hamerski et al. (2018) e de Veit et al. (2006).

A prata (Ag), assim como o cobre (Cu), também está presente em concentrações bem distribuídas nas frações granulométricas. Em processo de reciclagem de LEDs que possua esses dois materiais como alvo da recuperação, realizar etapa de separação granulométrica pode não ser eficiente.

O alumínio (Al) e o ouro (Au) ficaram concentrados na fração menor que 0,25mm, com 82,06% e 86,89%, respectivamente. Esse resultado é especificadamente importante para o ouro (Au), que é o metal de maior importância econômica e alvo habitual de processos de reciclagem. O processamento de apenas uma fração para a recuperação de ouro (Au) significa uma oportunidade para aumentar a eficiência da sua recuperação, bem como de todo processo. Ainda, a fração maior que 0,5mm não apresentou ouro (Au).

Os elementos gálio (Ga), estanho (Sn), cério (Ce) e ítrio (Y) ficaram concentrados nas frações entre 0,5 e 0,25mm e menor que 0,25mm, com tendência a ter maior distribuição de materiais na fração menor que 0,25mm. Para o processamento desses, fica indicado desconsiderar a fração maior que 0,5mm.

Uma vez que a única fonte do metal gálio (Ga) são os chips dos LEDs, a concentração de gálio (Ga) deve refletir a fração granulométrica onde os chips dos LEDs ficaram concentrados. Assim, é possível inferir que os chips se concentraram nas duas frações menores. É esperado que o ítrio (Y) e o cério (Ce) se concentrem nas mesmas frações, com distribuição semelhante, pois os dois são componentes do chamado fósforo amarelo (YAG:Ce), sendo indissociáveis pelos métodos aplicados. De fato, os dois apresentaram distribuição semelhante na Tabela 12.

Como a separação granulométrica obteve sucesso na concentração de alguns metais de interesse, é pertinente a análise do valor econômico contido nas frações. De maneira semelhante à realizada na seção 5.1, o preço dos metais foi associado à massa, resultando em um potencial econômico por fração e por metal. Como já discutido, é esperado que o ouro

(Au) seja o metal mais relevante nesse quesito. A distribuição dos valores econômicos é visualizada na Tabela 13, considerando US\$ por quilograma (kg) de LEDs processados.

Tabela 13 - Valor econômico por fração granulométrica e por metal

Metais	Valor econômico, US\$/kg de LED			Total
	>0,5	0,5>0,25	<0,25	
Prata (Ag)	0,017	0,026	0,031	0,073
Alumínio (Al)	0,001	0,001	0,010	0,012
Cobre (Cu)	0,954	0,853	1,869	3,676
Gálio (Ga)	0,016	0,102	0,146	0,263
Ouro (Au)	0,000	3,954	26,185	30,139
Estanho (Sn)	0,032	0,217	0,425	0,674
Cério (Ce)	0,000	0,000	0,000	0,000
Ítrio (Y)	0,003	0,042	0,079	0,124
Total	1,022	5,194	28,746	34,962

Valores de acordo com o site The London Metals Exchange e report de Argus Media International, do dia 23/08/2019

De fato, o ouro (Au) é o metal determinante na análise do potencial econômico da recuperação. A fração menor que 0,25mm é a mais valiosa (28,75 US\$/kg de LED) em grande parte devido ao ouro (Au), com 82,21% do potencial econômico total. Na fração maior que 0,5mm, em que não há ouro (Au), o principal metal componente, em termos econômicos, é cobre (Cu), com 93,34% do valor total.

5.2.2 Separação Eletrostática: teste com amostras sintéticas

O processamento com amostras sintéticas (50% policarbonato, 50% cobre) foi utilizado para verificar o sistema de eletrodos utilizado e à adequação às granulometrias menores. As amostras foram processadas variando a tensão (T) e a rotação do rolo (R), como segue: T= 15, 25 e 35 kV e R= 25, 50, 75 rpm. Os resultados, com análise FRX nas frações condutora e não condutora (fração mista foi misturada em uma das frações), são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14 - Resultados dos ensaios de separação eletrostática com amostras sintéticas

Condições	% de Metais			
	0,5 > 0,25		< 0,25	
	C	NC	C	NC
T15 R25	65,23	2,79	36,97	50,21
T15 R50	35,72	5,66	29,23	45,00
T15 R75	39,30	11,34	32,53	43,11
T25 R25	95,11	3,23	71,41	25,86
T25 R50	95,81	3,73	90,05	28,80
T25 R75	57,32	2,73	93,57	21,82
T35 R25	95,95	5,30	92,63	19,14
T35 R50	95,18	2,93	88,93	22,38
T35 R75	94,75	3,33	93,38	13,67

T – Tensão em kV, R – Rotação em rpm, C – Fração Condutora e NC – Fração Não Condutora

É esperado que a porcentagem de metais seja maior na fração condutora e menor na fração não condutora. Os testes apresentaram bons resultados em diversas condições de separação. Para a fração entre 0,5 e 0,25mm, as condições T25 R25, T25 R50, T35 R25, T35 R50 e T35 R75 se mostraram eficazes na separação, pois todas possuem aproximadamente 95% de metais na fração condutora e entre 3-5% na fração não condutora. Desse modo, indicando que a separação eletrostática com o sistema de eletrodos adotado é possível para o processamento de LEDs nessa granulometria.

Para a fração menor que 0,25mm, os resultados são menos adequados comparativamente, principalmente pela concentração de metais mais alta na fração não condutora. A condição T35 R75 apresentou os melhores resultados, pois apresentou mais de 90% de metais na fração condutora e 13,7% de metais na fração não condutora. Yamane et al. (2011), por exemplo, também alcançaram aproximadamente 15% de metais na fração não condutora, processando PCIs.

As perdas de massa no processamento com as amostras menores que 0,25mm também foram relevantes, entre 10-15%. Desse modo, a separação eletrostática deve fornecer resultados melhores com as amostras maiores que 0,25mm, porém o processamento dessas ainda é considerado indicado, visto que há de fato uma separação (95,38% de metais na fração condutora e 13,67% de metais na fração não condutora). Kaya (2016) e Li et al. (2007) apontaram que as melhores condições de separação eletrostática não são encontradas com

partículas pequenas (menores que 0,5mm), que foi de fato percebido pelos testes com amostras sintéticas. Entretanto, ainda é possível realizar separação eletrostática com partículas menores, como inclusive é apontado pelos autores Işildar et al. (2018), Guo et al. (2011) e Li et al. (2008).

Considerando os resultados com os testes sintéticos, as condições para separação nas amostras reais foram alteradas, para melhor adequação. As novas condições foram T=20, 27 e 35 e R=30, 60 e 90. A tensão de 15kV não resultou em boas separações, comparativamente com as outras condições, justificando um aumento para 20 kV. Já a tensão 35 kV foi mantida pois apresentou uns dos melhores resultados entre todos, e se optou por não a aumentar pois em um ensaio com T35 R25 houve descarga elétrica.

A rotação com 75 rpm resultou nas melhores separações para a granulometria menor que 0,25mm nas duas tensões T25 e T35, e apresentou o melhor resultado na T35 para a granulometria entre 0,5 e 0,25mm, sendo assim aumentada para 90 rpm. Após o aumento para 90 rpm, as rotações 30 e 60 rpm foram usadas para manter espaçamento igual entre rotações, de 30 rpm. Além disso o controle de rotações com números quebrados (ex: 25 - 57,5 - 90 rpm) é mais impreciso devido à necessidade de controle, com cronômetro, do nº de rotações do rolo pelo tempo.

5.2.3 Separação Eletrostática: amostras de LEDs

A próxima etapa consistiu em definir as melhores condições da separação eletrostática, variando T e R, para cada granulometria de LEDs. É importante ressaltar que as concentrações de metais informadas nessa seção, analisadas por FRX, são empregadas apenas para definir a melhor condição de separação, não sendo uma caracterização quantitativa, pois a análise de FRX é semi quantitativa nesse caso.

Para a granulometria maior que 0,5mm, os resultados podem ser visualizados na Tabela 15. São apresentadas as concentrações em porcentagem de metais e a distribuição de massas para as frações condutora, mista e não condutora, além da perda de massa (P.M) para cada condição. Nas condições T20 R30, T20 R60 e T20 R90, 100% da massa ficou na fração condutora, dessa maneira não houve separação.

Tabela 15 - Ensaios da separação eletrostática da fração de LEDs maior que 0,5mm

	Metals %	Desvio %	Massa %	Metals %	Desvio %	Massa %	Metals %	Desvio %	Massa %
	T20 R30 (P.M: 0,55%)			T27 R30 (P.M: 1,67%)			T35 R30 (P.M: 3,87%)		
C	35,69	4,16	100	85,19	5,04	84,05	94,13	2,10	84,38
M	-	-	0	2,56	1,04	13,67	2,32	0,50	5,41
NC	-	-	0	5,44	0,60	2,28	2,77	0,01	10,21
	T20 R60 (P.M: 0,49%)			T27 R60 (P.M: 0,85%)			T35 R60 (P.M: 3,13%)		
C	35,69	4,16	100	89,11	4,45	84,14	95,00	1,57	84,47
M	-	-	0	2,59	1,07	13,57	2,67	0,36	4,66
NC	-	-	0	4,46	0,56	2,29	2,14	0,12	10,87
	T20 R90 (P.M: 0,48%)			T27 R90 (P.M: 0,57%)			T35 R90 (P.M: 3,08%)		
C	35,69	4,16	100	47,37	6,51	96,97	74,11	8,03	86,16
M	-	-	0	7,55	0,94	3,03	2,31	0,58	13,68
NC	-	-	0	-	-	0	3,78	0,16	0,16

T – Tensão em kV, R – Rotação em rpm, C – Fração Condutora, M – Fração Mista e NC – Fração Não Condutora

As condições T27 R30, T27 R60, T35 R30 e T35 R60 mostraram os melhores resultados. Para a posterior definição da melhor condição de separação e também para a caracterização, a fração mista das separações foram misturadas com a fração não condutora, devido à porcentagem de metais semelhante.

A melhor condição foi definida com apoio dos testes estatísticos. Nas frações condutoras, os testes de Shapiro Wilk e de Levene mostraram que os dados têm distribuição normal e as variâncias são homogêneas, e então com o teste de Fisher é mostrado que as frações T27 R60, T35 R30 e T35 R60 são as melhores e estatisticamente idênticas. Para as frações não condutoras, o teste de Levene mostrou variâncias não homogêneas, portanto o teste não paramétrico de Kruskal Wallis foi utilizado para comparação de médias. As porcentagens de metais nas frações não condutoras são estatisticamente idênticas nas quatro condições testadas. Entre as condições T27 R60, T35 R30 e T35 R60, a melhor para a granulometria maior que 0,5mm foi definida como a T27 R60 por apresentar menor perda de massa. Os resultados para a fração entre 0,5 e 0,25mm são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Ensaios da separação eletrostática da fração de LEDs entre 0,5 e 0,25mm

	Metais %	Desvio %	Massa %	Metais %	Desvio %	Massa %	Metais %	Desvio %	Massa %
	T20 R30 (P.M: 2,22%)			T27 R30 (P.M: 2,30%)			T35 R30 (P.M: 6,43%)		
C	24,83	1,27	74,71	92,15	2,72	26,38	93,91	0,80	23,33
M	11,44	1,14	25,29	11,48	0,79	35,58	14,81	1,68	18,66
NC	-	-	0	11,07	2,00	38,04	7,31	0,41	58
	T20 R60 (P.M: 0,57%)			T27 R60 (P.M: 3,53%)			T35 R60 (P.M: 6,88%)		
C	19,11	1,75	98,84	92,08	1,49	28,75	92,38	0,63	25,69
M	54,02	4,08	1,16	5,88	1,10	36,87	21,44	3,44	10,42
NC	-	-	0	7,48	1,07	34,38	3,90	0,41	63,89
	T20 R90 (P.M: 0,57%)			T27 R90 (P.M: 1,83%)			T35 R90 (P.M: 3,36%)		
C	18,81	2,30	97,67	83,95	4,38	22,29	75,54	4,49	33,08
M	10,76	2,27	2,33	8,69	0,97	77,07	3,57	0,33	48,12
NC	-	-	0	10,69	0,61	0,64	2,28	0,18	18,8

T – Tensão em kV, R – Rotação em rpm, C – Fração Condutora, M – Fração Mista e NC – Fração Não Condutora

De maneira semelhante à fração maior que 0,5mm, as melhores condições para a fração entre 0,5 e 0,25mm são inicialmente T27 R30, T27 R60, T35 R30 e T35 R60, e foram comparadas por meio dos testes estatísticos. A fração mista, igualmente para a definição da melhor condição de separação e para a posterior caracterização, foi misturada com a fração não condutora devido à concentração de metais mais semelhante e fração mássica pequena nas condições T35 R30 e T35 R60, em comparação com a fração não condutora.

Nas frações condutoras, as médias se mostraram adequadas à distribuição normal e com variâncias homogêneas. Pelo teste de Fisher as quatro condições são estatisticamente idênticas.

Nas frações não condutoras, as médias se adequaram à distribuição normal, porém sem variâncias homogêneas. Assim, pelo teste de Kruskal Wallis, a condição T27 R30 foi avaliada com porcentagem de metais estatisticamente maior que as outras condições. As melhores condições pelos testes estatísticos são então T27 R60, T35 R30 e T35 R60, e igualmente a condição T27 R60 é selecionada como a melhor devido a menor perda de massa (3,53%). Na Tabela 17 estão os resultados para a fração menor que 0,25mm.

Tabela 17 - Ensaios da separação eletrostática da fração de LEDs menor que 0,25mm

	Metais %	Desvio %	Massa %	Metais %	Desvio %	Massa %	Metais %	Desvio %	Massa %
	T20 R30 (P.M: 12,30%)			T27 R30 (P.M: 8,17%)			T35 R30 (P.M: 6,16%)		
C	71,37	3,16	36,29	91,67	0,47	42,26	90,43	1,64	23,26
M	44,80	4,35	23,21	60,04	3,83	13,90	82,39	0,88	6,20
NC	67,23	0,86	40,51	39,15	3,88	43,85	50,41	1,33	70,54
	T20 R60 (P.M: 11,02%)			T27 R60 (P.M: 14,66%)			T35 R60 (P.M: 18,25%)		
C	56,21	1,22	47,20	91,01	1,04	30,91	91,81	0,40	35,78
M	58,46	2,54	11,21	70,36	3,64	9,70	82,28	1,98	11,01
NC	69,90	1,93	41,59	50,58	3,62	59,39	38,45	1,75	53,21
	T20 R90 (P.M: 4,59%)			T27 R90 (P.M: 18,89%)			T35 R90 (P.M: 11,94%)		
C	57,39	0,63	67,8	88,40	0,68	50,67	89,10	1,36	64,6
M	69,48	1,23	32,2	62,40	0,85	34,67	76,13	2,61	3,54
NC	-	-	0	19,60	0,42	14,67	11,87	0,88	31,86

T – Tensão em kV, R – Rotação em rpm, C – Fração Condutora, M – Fração Mista e NC – Fração Não Condutora

A condição de separação T35 R90 foi a melhor condição de separação eletrostática para a granulometria menor que 0,25mm, sem necessidade de aplicação de testes estatísticos. Essa condição apresentou apenas 11,87% de metais na fração não condutora, menor que as porcentagens de outras condições. Para a caracterização, a fração mista foi misturada com a fração condutora, devido à proximidade da concentração e também por ter fração mássica pequena (3,54%).

Assim, foram avaliadas as melhores condições de separação eletrostática para cada granulometria com sucesso: T27 R60 para as granulometrias maior que 0,5mm e entre 0,5 e 0,25mm, e T35 R90 para a granulometria menor que 0,25mm. As amostras de LED nessas condições de separação foram caracterizadas para avaliar a concentração de materiais de interesse.

Nessa etapa do processo, já realizadas as separações eletrostáticas e as definições das melhores condições, é possível apresentar um fluxograma das massas resultantes dos processos de separação granulométrica e eletrostática. O fluxograma com esses resultados é apresentado na Figura 26, ressaltando que a fração mista foi misturada com as outras frações.

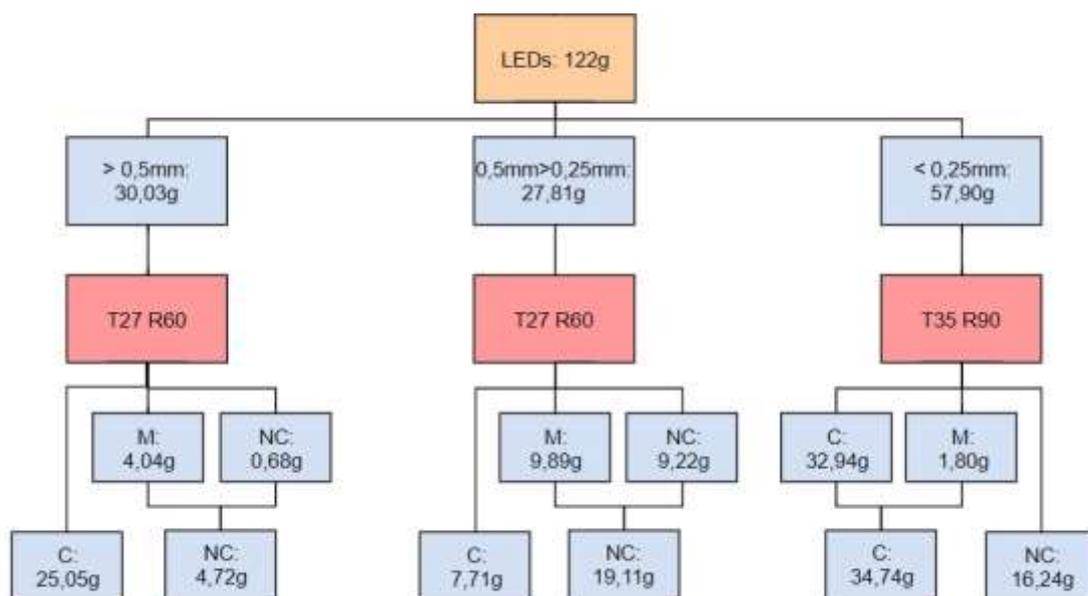


Figura 26 – Fluxograma de massas dos processos de separação granulométrica e eletrostática

C - Fração Condutora, M - Fração Mista e NC – Fração Não Condutora

5.2.4 Caracterização das Frações após Separação Eletrostática

A caracterização das amostras após o processamento na melhor condição de separação eletrostática foi realizada de acordo com o exposto na seção 4.2.3. A fração mista foi misturada na fração condutora ou não condutora como discutido anteriormente. Na Tabela 18 estão os resultados da caracterização das frações resultantes, com a concentração típica dos minérios, para comparação.

Tabela 18 - Caracterização das frações após separação eletrostática

Metais	Concentração, %						Concentração no Minério (CES Selector, 2019)
	>0,5		0,5>0,25		<0,25		
	C	NC	C	NC	C	NC	
Prata (Ag)	0,018	0,028	0,026	0,028	0,394	0,005	0,0523-0,0578
Alumínio (Al)	0,047	0,610	0,095	0,620	0,428	0,722	30,4-33,6
Cobre (Cu)	98,750	3,080	90,125	2,690	82,875	9,293	2,52-2,78
Gálio (Ga)	0,000	0,081	0,004	0,363	0,021	0,623	0,0242-0,0268
Ouro (Au)	0,000	0,030	0,000	0,062	0,145	0,000	0,00176-0,00194
Estanho (Sn)	1,085	0,202	8,435	0,408	7,025	0,948	1,9-2,1
Cério (Ce)	0,000	0,000	0,000	0,006	0,000	0,031	1,47-1,63
Ítrio (Y)	0,000	0,102	0,008	0,170	0,043	1,562	-

A fração maior que 0,5mm, após a separação granulométrica, continha principalmente os metais cobre (Cu) e estanho (Sn). Esses dois metais foram separados com sucesso na separação eletrostática, formando uma fração com 98,75% de cobre (Cu) e 1,08% de estanho (Sn). O cobre (Cu) apresenta concentrações superiores que as típicas em minérios (aproximadamente 37 vezes maior), porém o estanho (Sn) abaixo (aproximadamente metade da concentração).

Na fração entre 0,5 e 0,25mm, havia concentração de vários metais após a separação granulométrica, em relação à fração maior que 0,5mm. Após a separação eletrostática houve concentração do cobre (Cu) e do estanho (Sn) na fração condutora, os dois com concentrações acima das do minério (aproximadamente 34 e 4 vezes maiores, respectivamente). A fração não condutora se destaca, onde ficaram concentrados os metais gálio (Ga), ouro (Au), cério (Ce) e ítrio (Y), que possuem importância econômica e estratégica. O gálio (Ga) e o ouro (Au), inclusive, com concentrações acima das encontradas nos minérios. O fato do ouro (Au) estar na fração não condutora pode significar que, na granulometria entre 0,5 e 0,25mm, os metais ainda não estão totalmente liberados, uma vez que o LED é uma matriz complexa de diferentes materiais.

A fração condutora menor que 0,25 mm concentrou com sucesso os metais prata (Ag), cobre (Cu), ouro (Au) e estanho (Sn), todos acima da concentração dos minérios, e com destaque para o ouro (Au) com 100% na fração condutora. A fração não condutora, assim como para a granulometria entre 0,5 e 0,25mm, concentrou os metais gálio (Ga), cério (Ce) e ítrio (Y), sendo positivo também pelo fato de que a recuperação de metais dos LED pode explorar os materiais tanto economicamente (ouro (Au), cobre (Cu), prata (Ag) e estanho (Sn) nas frações condutoras) quanto pela importância estratégica (gálio (Ga), cério (Ce) e ítrio (Y) nas frações não condutoras).

Analisando os dados das caracterizações das frações após a separação granulométrica e após a separação eletrostática, juntamente com as massas entre as frações (nas Tabelas 15, 16 e 17), é possível determinar a distribuição de cada metal nas frações em relação à massa inicial. Esses dados podem ser visualizados na Tabela 19, onde estão em porcentagem em massa.

Tabela 19 - Distribuição dos metais após separação granulométrica e eletrostática

Metais	Distribuição, %							
	>0,5		0,5>0,25		<0,25		Total	
	C	NC	C	NC	C	NC	C	NC
Prata (Ag)	17,713	5,271	9,673	25,539	41,546	0,259	68,931	31,069
Alumínio (Al)	2,625	6,395	0,519	8,400	45,888	36,173	49,033	50,967
Cobre (Cu)	25,810	0,152	21,604	1,598	48,303	2,533	95,718	4,282
Gálio (Ga)	0,000	5,977	0,155	38,485	3,653	51,730	3,808	96,192
Ouro (Au)	0,000	0,000	0,000	13,119	86,881	0,000	86,881	13,119
Estanho (Sn)	4,532	0,159	28,770	3,444	59,351	3,743	92,653	7,347
Cério (Ce)	0,000	0,000	0,000	36,847	0,000	63,153	0,000	100,000
Ítrio (Y)	0,000	2,237	0,651	32,900	3,586	60,626	4,237	95,763

C – Fração Condutora e NC – Fração Não Condutora

De maneira geral, as frações condutoras totais, tiveram mais sucesso ao concentrar os metais cobre (Cu), ouro (Au) e estanho (Sn), enquanto que as frações não condutoras totais tiveram sucesso ao concentrar os metais gálio (Ga), cério (Ce) e ítrio (Y). De acordo com cada metal alvo para recuperação em um processo de reciclagem, uma determinada fração pode ser priorizada. Um resumo dessa análise, decorrente da interpretação das Tabelas 18 e 19, está na Tabela 20.

Tabela 20 - Frações prioritárias para cada metal alvo

Metais	Frações Prioritárias para Recuperação
Prata (Ag)	Fração C da granulometria <0,25
Alumínio (Al)	Granulometria <0,25
Cobre (Cu)	Frações C de todas granulometrias
Gálio (Ga)	Frações NC das granulometrias 0,5>0,25 e <0,25
Ouro (Au)	Fração C da granulometria <0,25
Estanho (Sn)	Frações C das granulometrias 0,5>0,25 e <0,25
Cério (Ce)	Frações NC das granulometrias 0,5>0,25 e <0,25
Ítrio (Y)	Frações NC das granulometrias 0,5>0,25 e <0,25

C – Fração Condutora e NC – Fração Não Condutora

Em extensão à Tabela 13, em que foram apresentados os valores para potencial econômico de cada fração granulométrica e de cada metal, complementa-se com os valores econômicos separados agora pelas frações condutoras e não condutoras. Na Tabela 21 estão os valores, em US\$/kg de LED, para cada fração.

Tabela 21- Valor econômico por fração

Valor Econômico, US\$/kg					
>0,5		0,5>0,25		<0,25	
C	NC	C	NC	C	NC
0,993	0,030	0,996	4,198	28,411	0,334

C – Fração Condutora e NC – Fração Não Condutora

Valores de acordo com o site The London Metals Exchange e report de Argus Media International, do dia 23/08/2019

Como já discutido, o ouro (Au) é o metal determinante na questão econômica, com a fração condutora menor que 0,25mm a mais valiosa nesse quesito. É importante ressaltar que, apesar de apresentarem baixo valor econômico em relação às outras frações, as frações não condutoras possuem materiais de importância estratégica, sendo alvos importantes da reciclagem de resíduos eletrônicos.

6 CONCLUSÕES

A caracterização de lâmpadas LED tubulares e de bulbo foi apresentada de maneira a prover informações importantes à definição de rotas de reciclagem e à determinação de seus componentes e materiais alvo. Posteriormente, foi estudada a concentração de materiais valiosos contidos nos LEDs por meio de processos físicos, que, geralmente, são menos dispendiosos economicamente e para o meio ambiente.

A metodologia utilizada na caracterização alcançou os objetivos propostos, e possibilitou a discussão das alternativas de reciclagem, por meio da análise da distribuição de materiais nos componentes, dos seus valores econômicos e da comparação com as concentrações com minérios. Foi possível, por exemplo, concluir que a recuperação de gálio (Ga) de lâmpadas LED deve priorizar as PCIs, uma vez que aproximadamente 80-85% do gálio (Ga) está distribuído nelas. O ouro (Au) foi o metal encontrado com maior potencial econômico de recuperação (mais de US\$ 3.000 por tonelada de lâmpadas), e com concentração maior que a típica em minérios para todos os componentes.

É importante destacar a segregação dos componentes para a caracterização, uma vez que as concentrações de materiais entre eles são diferentes, e o entendimento da distribuição de massas pode ajudar a melhorar a eficiência de todo processo de reciclagem. A caracterização também mostrou a importância de ações de eco design para facilitar a segregação da carcaça das lâmpadas, etapa considerada importante, pois as carcaças representaram mais de 70% da massa das lâmpadas e são constituídas de materiais uniformes.

Os próprios LEDs foram o componente mais valioso encontrado nas lâmpadas (com potencial de aproximadamente US\$ 35 por quilograma), e os metais ouro (Au), cobre (Cu), gálio (Ga), alumínio (Al), terras raras e estanho (Sn) tiveram destaque na caracterização, por sua fração de massa e/ou importância econômica-estratégica. O alumínio (Al) corresponde a, aproximadamente, 23-25% da massa total da lâmpada, sendo a maior parte na carcaça. O cobre (Cu) e o estanho (Sn) possuíram aproximadamente 3% e 1-3% da massa total das lâmpadas, respectivamente, com concentrações maiores que as dos minérios nos componentes. O gálio (Ga) e os metais terras raras possuem importância estratégica, sendo considerados de risco de suprimento, com destaque para o gálio (Ga), que possui concentração maior que a dos minérios nos LEDs e nas PCIs.

Adicionalmente, o elemento chumbo foi encontrado em alguns componentes. Sendo um metal relacionado à problemas ambientais e de saúde humana, se conclui que estudos sobre a toxicidade das lâmpadas LEDs devem ser realizados, e que ações de eco design também devem ser implementadas para substituição desse material.

A metodologia aplicada na separação granulométrica e eletrostática dos LEDs também apresentou sucesso na realização dos objetivos, concentrando materiais de interesse e definindo parâmetros de processo na separação eletrostática para três granulometrias diferentes. Os parâmetros de processo selecionados na separação eletrostática foram T= 27 kV e R= 60 rpm para as granulometrias maior que 0,5mm e entre 0,5 e 0,25mm, e T=35 kV e R=90 rpm para a granulometria menor que 0,25mm.

Os processos físicos aplicados na concentração de metais possibilitaram principalmente a concentração de ouro (Au) (mais de 86% na fração condutora da granulometria menor que 0,25mm) e a concentração de gálio (Ga), ítrio (Y) e cério (Ce) (aproximadamente 96%, 95% e 100% respectivamente somando as frações não condutoras das granulometrias entre 0,5 e 0,25mm e menor que 0,25mm). Por meio dos resultados de concentração dos metais de interesse, é possível concluir que as separações granulométrica e eletrostática se mostraram úteis como etapas de um processo de reciclagem, por aumentarem a eficiência dos processos posteriores de extração e separação que podem ser aplicados.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudos de eco design para facilitação da segregação dos componentes das lâmpadas LED tubulares e de bulbo;
- Avaliação da toxicidade ambiental das lâmpadas LED, e classificação de acordo com normas (NBR 10004);
- Estudos de métodos específicos para caracterização e reciclagem do fósforo amarelo ($Y_3Al_5O_{12}$) e do nitreto de gálio (GaN);
- Aplicação da digestão ácida com ácidos alternativos (menos poluentes e perigosos) para extração dos metais dos componentes das lâmpadas;
- Estudo de métodos de concentração de materiais para as lâmpadas LED e seus componentes, por exemplo métodos gravimétricos;
- Sugestões de rotas de reciclagem abrangentes, da concentração e extração à recuperação;

8 AGRADECIMENTOS

Esse trabalho foi financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES/PROEX 23038.000341/2019-71 0491/2019). Agradecimentos também ao CNPq, Finep e à Fapergs pelo suporte ao LACOR.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBONDANZA, M. N. M.; SOUZA, R. G. Estimating the generation of household e-waste in municipalities using primary data from surveys: A case study of Sao Jose dos Campos, Brazil. **Waste Management**, [s. l.], v. 85, p. 374–384, 2019.

ABDI. **Logística Reversa de Equipamentos Eletroeletrônicos: Análise de Viabilidade Técnica e Econômica**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.desenvolvimento.gov.br>. Acesso em: 4 jan. 2020.

AGAMUTHU, P.; COOPER, Jeff; HERAT, Sunil. Dilemma in re-use and recycling of waste electrical and electronic equipment. **Waste management & research**, [s. l.], v. 30, n. 11, p. 1111–2, 2012. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23109252>>. Acesso em: 4 jan. 2020.

AN, Da et al. Mitigating pollution of hazardous materials from WEEE of China: Portfolio selection for a sustainable future based on multi-criteria decision making. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 105, p. 198–210, 2015.

ARAÚJO, Marcelo Guimarães et al. A model for estimation of potential generation of waste electrical and electronic equipment in Brazil. **Waste Management**, [s. l.], v. 32, n. 2, p. 335–342, 2012.

ARGUS METALS INTERNATIONAL. **Global non-ferrous market prices, news and analysis 23/08/2019**. 2019. Disponível em: <<https://www.argusmedia.com/metals-platform/priceindex>>. Acesso em: 25 ago. 2019.

ASAMOAHA, Anita et al. PAHs contamination levels in the breast milk of Ghanaian women from an e-waste recycling site and a residential area. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 666, p. 347–354, 2019.

ASANTE, Kwadwo Ansong; AMOYAW-OSEI, Yaw; AGUSA, Tetsuro. **E-waste recycling in Africa: risks and opportunities** *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* Elsevier B.V., , 2019.

BALDE, C. P. et al. **The Global E-Waste Monitor-2014**. United Nations University, IAS –

SCYCLE. Bonn, Germany. Disponível em: <<http://i.unu.edu/media/unu.edu/news/52624/UNU-1stGlobal-E-Waste-Monitor-2014-small.pdf>>.

BALDÉ, C. P. et al. **The global E-waste Monitor - 2017** United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA). Bonn/Geneva/Vienna. Disponível em: <<https://www.itu.int/en/ITU-D/Climate-Change/Pages/Global-E-waste-Monitor-2017.aspx>>.

BALDE, Cornelis P. et al. **E-waste statistics: Guidelines on classification, reporting and indicators.** Bonn, Germany: United Nations University, IAS – SCYCLE, 2015. Disponível em: <https://www.itu.int/en/ITU-D/Statistics/Documents/partnership/E-waste_Guidelines_Partnership_2015.pdf>.

BAUMGARTNER, T. et al. Lighting the way: Perspectives on the global lighting market. **McKinsey & Company**, [s. l.], p. 1–58, 2012. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15003161>%5Cn<http://cid.oxfordjournals.org/lookup/doi/10.1093/cid/cir991>%5Cn<http://www.scielo.cl/pdf/udecada/v15n26/art06.pdf>%5Cn<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84861150233&partnerID=tZOtx3y1>>

BESSHO, Makoto; SHIMIZU, Keiichi. Latest trends in LED lighting. **Electronics and Communications in Japan**, [s. l.], v. 95, n. 1, p. 1–7, 2012.

BISSCHOP, L. **Governance of the illegal trade in e-waste and tropical timber: case studies on transnational environmental crime.** [s.l.] : Taylor & Francis, 2016. Disponível em: <<https://content.taylorfrancis.com/books/download?dac=C2015-0-82082-2&isbn=9781317125860&format=googlePreviewPdf>>. Acesso em: 4 jan. 2020.

CHO, Jaehee et al. White light-emitting diodes : History , progress , and future. **LASER & PHOTONICS REVIEWS**, [s. l.], v. 1600147, n. 2, 2017.

CLARKE, Christopher; WILLIAMS, Ian D.; TURNER, David A. Evaluating the carbon footprint of WEEE management in the UK. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 141, p. 465–473, 2019.

CUCCHIELLA, Federica et al. Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and

future e-waste streams. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 51, p. 263–272, 2015.

CUI, Jirang; FORSSBERG, Eric. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: A review. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 99, n. 3, p. 243–263, 2003.

DAVID, Aurélien; WHITEHEAD, Lorne A. LED-based white light. **Comptes Rendus Physique**, [s. l.], v. 19, n. 3, p. 169–181, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.crhy.2018.02.004>>

DE SOUZA, Ricardo Gabbay et al. Sustainability assessment and prioritisation of e-waste management options in Brazil. **Waste Management**, [s. l.], v. 57, p. 46–56, 2016.

DENG, W. J. et al. Atmospheric levels and cytotoxicity of PAHs and heavy metals in TSP and PM_{2.5} at an electronic waste recycling site in southeast China. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 40, n. 36, p. 6945–6955, 2006.

DEUBZER, O. et al. **Categorization of LED products**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.cyc-led.eu/Files/CycLED_D2_1_120507.pdf>.

DIAS, Pablo et al. Waste electric and electronic equipment (WEEE) management: A study on the Brazilian recycling routes. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 174, p. 7–16, 2018.

DOAN, Lynn; WADE, Will. China fecha portão dos minerais raros: iPhones e carros vão sentir o peso. **Exame**, [s. l.], 2019. Disponível em: <<https://exame.abril.com.br/economia/china-fecha-portao-dos-minerais-raros-iphones-e-carros-va-oir-sentir-o-peso/>>. Acesso em: 3 jun. 2019.

ECHEGARAY, Fabián. Consumers' reactions to product obsolescence in emerging markets: the case of Brazil. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 134, p. 191–203, 2016.

ECONIE, Alexis; DOUGHERTY, Michael L. Contingent work in the US recycling industry: Permatemps and precarious green jobs. **Geoforum**, [s. l.], v. 99, p. 132–141, 2019.

ELECTRONICS TAKEBACK COALITION. **Facts and Figures on E-Waste and Recycling**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.electronicstakeback.com/wp->

content/uploads/Facts_and_Figures_on_EWaste_and_Recycling.pdf>. Acesso em: 5 jan. 2020.

EUROPEAN COMMISSION. **Questions and Answers on the WEEE package , transboundary movement of e- waste , common methodology for the calculation of e-waste and compliance promotion initiative**Brussels, 2017. Disponível em: <https://ec.europa.eu/environment/pdf/27_04_2017_QA_en.pdf>

EUROPEAN COMMISSION. **Report on Critical Raw Materials and the Circular Economy**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://publications.europa.eu/resource/cellar/d1be1b43-e18f-11e8-b690-01aa75ed71a1.0001.01/DOC_1>.

EUROPEAN PARLIAMENT. **Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment**. 2011. Disponível em: <<http://data.europa.eu/eli/dir/2011/65/oj>>. Acesso em: 19 abr. 2019.

FANG, Sheng et al. Evaluation on end-of-life LEDs by understanding the criticality and recyclability for metals recycling. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 182, p. 624–633, 2018. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095965261830297X>>

FOELSTER, Anne Sophie et al. Electronics recycling as an energy efficiency measure - A Life Cycle Assessment (LCA) study on refrigerator recycling in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 129, p. 30–42, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.126>>

FRANZ, Manuela; WENZL, Franz P. Critical review on life cycle inventories and environmental assessments of led-lamps. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 47, n. 21, p. 2017–2078, 2017.

GASSMANN, Andrea et al. **LED Lamps Recycling Technology for a Circular Economy**. 2016. Disponível em: <<https://www.led-professional.com/resources-1/articles/led-lamps-recycling-technology-for-a-circular-economy>>. Acesso em: 9 jan. 2019.

GAYRAL, Bruno. Les LEDs pour l'éclairage: physique de base et perspectives pour les économies d'énergie. **Comptes Rendus Physique**, [s. l.], v. 18, n. 7–8, p. 453–461, 2017.

Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.crhy.2017.09.001>>

GEORGE, Victor et al. Comparison of CFL and LED lamp - Harmonic disturbances, economics (cost and power quality) and maximum possible loading in a power system. In: PROCEEDINGS OF THE 2011 INTERNATIONAL CONFERENCE AND UTILITY EXHIBITION ON POWER AND ENERGY SYSTEMS: ISSUES AND PROSPECTS FOR ASIA, ICUE 2011 2012, **Anais...** [s.l: s.n.]

GHISOLFI, Verônica et al. System dynamics applied to closed loop supply chains of desktops and laptops in Brazil: A perspective for social inclusion of waste pickers. **Waste Management**, [s. l.], v. 60, p. 14–31, 2017.

GHOSH, B. et al. Waste Printed Circuit Boards recycling: An extensive assessment of current status. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 94, p. 5–19, 2015.

GOLEV, Artem et al. Where next on e-waste in Australia? **Waste Management**, [s. l.], v. 58, p. 348–358, 2016.

GOOSEY, Martin; KELLNER, Rod. **A Scoping Study End-of-Life Printed Circuit Boards**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://cfsd.org.uk/seeba/TD/reports/PCB_Study.pdf>.

GÓRECKI, Krzysztof. The influence of power supply voltage on exploitive parameters of the selected lamps. **Informacje MIDEM**, [s. l.], v. 43, n. 3, p. 193–198, 2013.

GÓRECKI, Krzysztof. Modelling mutual thermal interactions between power LEDs in SPICE. **Microelectronics Reliability**, [s. l.], v. 55, n. 2, p. 389–395, 2015.

GÓRECKI, Krzysztof; PTAK, Przemysław. Modelling mutual thermal coupling in LED modules. **Microelectronics International**, [s. l.], v. 32, n. 3, p. 152–157, 2015.

GÓRECKI, Krzysztof; PTAK, Przemysław. Modelling LED lamps in SPICE with thermal phenomena taken into account. **Microelectronics Reliability**, [s. l.], v. 79, p. 440–447, 2017.

GRANTA DESIGN LIMITED. **CES Selector 2019** Cambridge, , 2019. Disponível em: <<https://grantadesign.com/industry/products/ces-selector/>>

GUO, Chao et al. Liberation characteristic and physical separation of printed circuit board

(PCB). **Waste Management**, [s. l.], v. 31, n. 9–10, p. 2161–2166, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2011.05.011>>

HAACK, Michelli de Souza. **Análise de materiais por espectroscopia no infravermelho dentro do sistema de gestão de qualidade conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025**. 2010. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2010.

HADI, Pejman et al. Waste printed circuit board recycling techniques and product utilization. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 283, p. 234–243, 2015.

HAMERSKI, Fernando. **EMPREGO DE PROCESSAMENTO MECÂNICO NA CONCENTRAÇÃO DE COBRE A PARTIR DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO**. 2018. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

HAMERSKI, Fernando et al. Improved settings of a corona-electrostatic separator for copper concentration from waste printed circuit boards. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 102896, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102896>>

HAMERSKI, Fernando; BERNARDES, Dillan Passos; VEIT, Hugo Marcelo. Operational conditions of an electrostatic separator for concentrate copper from electronic waste. **REM - International Engineering Journal**, [s. l.], v. 71, n. 3, p. 431–436, 2018.

HEACOCK, Michelle et al. **E-waste and harm to vulnerable populations: A growing global problem** *Environmental Health Perspectives* Public Health Services, US Dept of Health and Human Services, , 2016.

HENNEBEL, Tom et al. Biotechnologies for critical raw material recovery from primary and secondary sources: R&D priorities and future perspectives. **New Biotechnology**, [s. l.], v. 32, p. 121–127, 2015.

HOA, Nguyen Thi Quynh et al. Soil and sediment contamination by unsubstituted and methylated polycyclic aromatic hydrocarbons in an informal e-waste recycling area, northern Vietnam: Occurrence, source apportionment, and risk assessment. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 709, p. 135852, 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969719358474>>. Acesso em: 4 jan. 2020.

HU, Shao-hua et al. Resource Recycling of Gallium Arsenide Scrap Using Leaching-Selective Precipitation. [s. l.], v. 34, n. 2, p. 471–475, 2015.

HUISMAN, J. et al. **Countering WEEE Illegal Trade (CWIT) Summary report, Market Assessment, Legal Analysis, Crime Analysis and Recommendations Roadmap**. Lyon, France. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/281344533_Countering_WEEE_Illegal_Trade_CWIT_Summary_Report_Market_Assessment_Legal_Analysis_Crime_Analysis_and_Recommendations_Roadmap>.

HUISMAN, Jaco; et al. **2008 Review of Directive 2002/96 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE)**. Bonn, Germany. Disponível em: <https://ec.europa.eu/environment/waste/weee/pdf/final_rep_unu.pdf>. Acesso em: 4 jan. 2020.

IKHLAYEL, Mahdi. Differences of methods to estimate generation of waste electrical and electronic equipment for developing countries: Jordan as a case study. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 108, p. 134–139, 2016.

ILANKOON, I. M. S. K. et al. E-waste in the international context – A review of trade flows, regulations, hazards, waste management strategies and technologies for value recovery. **Waste Management**, [s. l.], v. 82, p. 258–275, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.10.018>>

INFODEV (THE WORLD BANK GROUP). **Wasting No Opportunity: The case for managing Brazil's electronic waste**. Washington. Disponível em: <https://www.infodev.org/infodev-files/resource/InfodevDocuments_1169.pdf>. Acesso em: 3 jan. 2020.

IŞILDAR, Arda et al. Electronic waste as a secondary source of critical metals : Management and recovery technologies. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 135, p. 296–312, 2018.

ISLAM, Gulzhahan et al. Switching-off conventional lighting system and turning-on LED lamps in Kazakhstan: A techno-economic assessment. **Sustainable Cities and Society**, [s. l.],

v. 51, 2019.

JADHAV, U.; HOCHENG, H. Hydrometallurgical recovery of metals from large printed circuit board pieces. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 5, 14574, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/srep14574>>

JAISWAL, Anand et al. Go green with WEEE: Eco-friendly approach for handling e-waste. **Procedia Computer Science**, [s. l.], v. 46, n. Icict 2014, p. 1317–1324, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.procs.2015.01.059>>

JANYASUTHIWONG, Suthee et al. Effect of operational parameters on the leaching efficiency and recovery of heavy metals from computer printed circuit boards. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, [s. l.], v. 91, n. 7, p. 2038–2046, 2016. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/jctb.4798>>. Acesso em: 5 jan. 2020.

KASPER, Angela C. et al. Printed wiring boards for mobile phones: Characterization and recycling of copper. **Waste Management**, [s. l.], v. 31, n. 12, p. 2536–2545, 2011.

KASPER, Angela C. et al. Electrochemical study of gold recovery from ammoniacal thiosulfate, simulating the PCBs leaching of mobile phones. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 259, p. 500–509, 2018.

KAYA, Muammer. Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes. **Waste Management**, [s. l.], v. 57, p. 64–90, 2016.

KHORASANIZADEH, Hasti et al. **Energy and economic benefits of LED adoption in Malaysia** *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Elsevier Ltd, , 2015.

KUMAR, Amit et al. LED lamps waste in Canada: Generation and characterization. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 146, p. 329–336, 2019.

KUMAR, Amit; HOLUSZKO, Maria; ESPINOSA, Denise Croce Romano. E-waste : An overview on generation, collection, legislation and recycling practices. **Resources, Conservation & Recycling**, [s. l.], v. 122, p. 32–42, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.01.018>>

KUSCH, Sigrid; HILLS, Colin D. The Link between e-Waste and GDP—New Insights from Data from the Pan-European Region. **Resources**, [s. l.], v. 6, n. 2, p. 15, 2017. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2079-9276/6/2/15>>. Acesso em: 3 jan. 2020.

LÈBRE, Éléonore; CORDER, Glen. Integrating Industrial Ecology Thinking into the Management of Mining Waste. **Resources**, [s. l.], v. 4, n. 4, p. 765–786, 2015. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2079-9276/4/4/765>>. Acesso em: 4 jan. 2020.

LEUNG, Anna; CAI, Zong Wei; WONG, Ming Hung. Environmental contamination from electronic waste recycling at Guiyu, southeast China. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 21–33, 2006.

LI, Jia et al. Recycle technology for recovering resources and products from waste printed circuit boards. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 41, p. 1995–2000, 2007.

LI, Jia et al. Optimizing the operating parameters of corona electrostatic separation for recycling waste scraped printed circuit boards by computer simulation of electric field. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 153, n. 1–2, p. 269–275, 2008.

LI, Jinhui et al. **Regional or global WEEE recycling. Where to go?** **Waste Management**, 2013.

LI, Jinhui et al. “Control-Alt-Delete”: Rebooting Solutions for the E-Waste Problem. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 49, n. 12, p. 7095–7108, 2015. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.5b00449>>. Acesso em: 4 jan. 2020.

LIM, Seong Rin et al. Potential environmental impacts of light-emitting diodes (LEDs): Metallic resources, toxicity, and hazardous waste classification. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 45, n. 1, p. 320–327, 2011.

LIU, Fupeng et al. Recovery and separation of gallium(III) and germanium(IV) from zinc refinery residues : Part II: Solvent extraction. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 171, n. April, p. 149–156, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.05.009>>

LIU, Junli et al. Why are obsolete mobile phones difficult to recycle in China? **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 141, p. 200–210, 2019.

LIU, Yuan et al. Evaluating the employment impact of recycling performance in Florida. **Waste Management**, [s. l.], v. 101, p. 283–290, 2020.

LU, Hongzhou et al. Movement behavior in electrostatic separation: Recycling of metal materials from waste printed circuit board. **Journal of Materials Processing Technology**, [s. l.], v. 197, n. 1–3, p. 101–108, 2008.

MILLER, T. Reed et al. Quantifying Domestic Used Electronics Flows using a Combination of Material Flow Methodologies: A US Case Study. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 50, n. 11, p. 5711–5719, 2016.

MORGAN, Paul; HANSEN, Monica; TSAO, Jeffrey Y. LED lighting efficacy : Status and directions Efficacité de l ' éclairage LED : état de l ' art et directions. **Comptes Rendus Physique**, [s. l.], v. 19, n. 3, p. 134–145, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.crhy.2017.10.013>>

MÜNCHEN, Daniel Dotto; VEIT, Hugo Marcelo. Neodymium as the main feature of permanent magnets from hard disk drives (HDDs). **Waste Management**, [s. l.], v. 61, p. 372–376, 2017.

MURAKAMI, Hironori; NISHIHAMA, Syouhei; YOSHIZUKA, Kazuharu. Separation and recovery of gold from waste LED using ion exchange method. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 157, p. 194–198, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.08.014>>

MURALI, Kota V. R. M.; NAIK, Vinayak Bharat; DATTA, Deepanjan. Gallium-Nitride-Based Light-Emitting Diodes. **Resonance**, [s. l.], n. July, p. 605–616, 2015.

NAGY, S. et al. Recycling of gallium from end-of-life light emitting diodes. **Archives of Metallurgy and Materials**, [s. l.], v. 62, p. 1161–1166, 2017.

NAMIAS, Jennifer. **The Future of Electronic Waste Recycling in the United States: Obstacles and Domestic Solutions**. 2013. Columbia University, [s. l.], 2013. Disponível em: <<http://www.epa.gov/wastes/conservation/materials/recycling/docs/fullbaselinereport2011.pdf>>. Acesso em: 4 jan. 2020.

NARDELLI, Andrei et al. Assessment of Light Emitting Diodes technology for general

lighting: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 75, n. October 2016, p. 368–379, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.002>>

NEKOU EI, Rasoul Khayyam et al. Two-step pre-processing enrichment of waste printed circuit boards: Mechanical milling and physical separation. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 184, p. 1113–1124, 2018.

NGUYEN, Xu Lin et al. The fabrication of GaN-based light emitting diodes (LEDs). **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, [s. l.], v. 1, n. 2, p. 28–33, 2010.

OH AJINWA, Chimere May et al. Impact of informal electronic waste recycling on metal concentrations in soils and dusts. **Environmental Research**, [s. l.], v. 164, p. 385–394, 2018.

OLIVEIRA, Camila Reis De; BERNARDES, Andréa Moura; GERBASE, Annelise Engel. Collection and recycling of electronic scrap: A worldwide overview and comparison with the Brazilian situation. **Waste Management**, [s. l.], v. 32, n. 8, p. 1592–1610, 2012.

PARK, Dong Ho et al. A parametric study on heat dissipation from a LED-lamp. **Applied Thermal Engineering**, [s. l.], v. 108, p. 1261–1267, 2016.

PARLAMENTO EUROPEU. Directiva 2002/96/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de Janeiro de 2003, relativa aos resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos (REEE). . 2003, p. 0024–0039.

PETTER, P. M. H.; VEIT, H. M.; BERNARDES, A. M. Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones. **Waste Management**, [s. l.], v. 34, n. 2, p. 475–482, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2013.10.032>>

POURHOSSEIN, Fatemeh; MOUSAVI, Seyyed Mohammad. Enhancement of copper, nickel, and gallium recovery from LED waste by adaptation of *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Waste Management**, [s. l.], v. 79, p. 98–108, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.07.010>>

PRINCIPI, Paolo; FIORETTI, Roberto. A comparative life cycle assessment of luminaires for

general lighting for the office - Compact fluorescent (CFL) vs Light Emitting Diode (LED) - A case study. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 83, p. 96–107, 2014.

RAHMAN, S. M. M. et al. Missing research focus in end-of-life management of light-emitting diode (LED) lamps. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 127, p. 256–258, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.04.013>>

RAO, S. Ramachandra. **Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes**. Waste Mana ed. [s.l.] : Elsevier, 2006.

REUTER, M. A.; VAN SCHAIK, A. Product-centric simulation-based design for recycling: Case of LED lamp recycling. **Journal of Sustainable Metallurgy**, [s. l.], v. 1, p. 4–28, 2015.

RICHARD, Gontran et al. Comparative study of three high-voltage electrode configurations for the electrostatic separation of aluminum, copper and PVC from granular WEEE. **Journal of Electrostatics**, [s. l.], v. 88, p. 29–34, 2017.

RICHTER, Jessika Luth; TÄHKÄMÖ, Leena; DALHAMMAR, Carl. Trade-offs with longer lifetimes? The case of LED lamps considering product development and energy contexts. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 226, p. 195–209, 2019.

RODRIGUES, Angela C.; BOSCOV, Maria E. G.; GÜNTHER, Wanda M. R. Domestic flow of e-waste in São Paulo, Brazil: Characterization to support public policies. **Waste Management**, [s. l.], v. 102, p. 474–485, 2020.

RUIZ-MERCADO, Gerardo J. et al. A conceptual chemical process for the recycling of Ce, Eu, and Y from LED flat panel displays. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 126, n. July, p. 42–49, 2017.

RUJANAVECH, Charissa et al. **Liam - An Innovation Story**. 2016. Disponível em: <https://www.apple.com/environment/pdf/Liam_white_paper_Sept2016.pdf>. Acesso em: 22 mar. 2020.

SCHLUEP, Mathias et al. Insights from a decade of development cooperation in e-waste management. In: PROCEEDINGS OF THE FIRST INTERNATIONAL CONFERENCE ON INFORMATION AND COMMUNICATION TECHNOLOGIES FOR SUSTAINABILITY

2013, **Anais...** : ETH Zurich, University of Zurich and Empa, Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology, 2013. Disponível em: <<https://www.research-collection.ethz.ch/handle/20.500.11850/153571>>. Acesso em: 4 jan. 2020.

SCHNEIDER, E. L. et al. Evaluation of mass loss in different stages of printed circuit boards recycling employed in temperature controllers. **Materials Research**, [s. l.], v. 22, e20180, 2019.

SCHOLAND, Michael J. ..; DILLON, Heather E. .. **Life-Cycle Assessment of Energy and Environmental Impacts of LED Lighting Products**. [s.l.] : U.S. Department of Energy, 2012. Disponível em: <https://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-21443.pdf>.

SILVA, Maria S. B. D. et al. Electrochemical extraction of tin and copper from acid leachate of printed circuit boards using copper electrodes. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 246, p. 410–417, 2019.

SUN, Bo et al. A novel lifetime prediction for integrated LED lamps by electronic-thermal simulation. **Reliability Engineering and System Safety**, [s. l.], v. 163, p. 14–21, 2017.

SUN, Lingyu; ZENG, Xianlai; LI, Jinhui. Pollutants Release and Control during WEEE Recycling: A Critical Review. **Procedia Environmental Sciences**, [s. l.], v. 31, p. 867–872, 2016.

SWAIN, Basudev et al. Recycling of metal-organic chemical vapor deposition waste of GaN based power device and LED industry by acidic leaching: Process optimization and kinetics study. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 281, p. 265–271, 2015. a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.189>>

SWAIN, Basudev et al. Recycling process for recovery of gallium from GaN an e-waste of LED industry through ball milling, annealing and leaching. **Environmental Research**, [s. l.], v. 138, n. 2015, p. 401–408, 2015. b.

SWAIN, Basudev et al. Recycling of GaN, a refractory e-waste material: Understanding the chemical thermodynamics. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, [s. l.], v. 13, p. 280–288, 2016.

TERAZONO, Atsushi et al. Current status and research on E-waste issues in Asia. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 1–12, 2006.

THE LONDON METAL EXCHANGE. **Feature LME Prices**. 2019. Disponível em: <<https://www.lme.com/>>. Acesso em: 23 ago. 2019.

TORRES, Carolina Adélia Liberato; FERRARESI, Gabriela Nenna. Logística Reversa de Produtos Eletroeletrônicos. **Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade**, [s. l.], v. 5, n. 2, 2015.

TUNCUK, A. et al. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 25, n. 1, p. 28–37, 2012.

UDDIN, Sohel; SHAREEF, Hussain; MOHAMED, Azah. Power quality performance of energy-efficient low-wattage LED lamps. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, [s. l.], v. 46, n. 10, p. 3783–3795, 2013.

UEBERSCHAAR, Maximilian; OTTO, Sarah Julie; ROTTER, Vera Susanne. Challenges for critical raw material recovery from WEEE – The case study of gallium. **Waste Management**, [s. l.], v. 60, p. 534–545, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.12.035>>

UNEP. **DEVELOPING EFFECTIVE OFF-GRID LIGHTING POLICY GUIDANCE NOTE FOR GOVERNMENTS IN AFRICA**, 2015. Disponível em: <https://united4efficiency.org/wp-content/uploads/2016/09/Guidance-note-UGL_en.lighten_English_2016-01-08.pdf>. Acesso em: 8 jan. 2020.

UNEP. **Accelerating the Global Adoption of Energy-Efficient Lighting**. 2017. Disponível em: <<https://united4efficiency.org/resources/accelerating-global-adoption-energy-efficient-lighting/>>. Acesso em: 27 ago. 2019.

VEIT, H. M. et al. Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap. **Waste Management**, [s. l.], v. 25, n. 1, p. 67–74, 2005.

VEIT, Hugo Marcelo et al. Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v.

137, n. 3, p. 1704–1709, 2006.

VEIT, Hugo Marcelo; JUCHNESKI, Nichele Cristina de Freitas; SCHERER, Janine. Uso de separação gravimétrica na concentração de metais provenientes de sucatas de placas de circuito impresso. **Revista Escola de Minas**, [s. l.], v. 67, n. 1, p. 73–79, 2014.

WANG, Feng et al. The Best-of-2-Worlds philosophy: Developing local dismantling and global infrastructure network for sustainable e-waste treatment in emerging economies. **Waste Management**, [s. l.], v. 32, n. 11, p. 2134–2146, 2012.

WANG, Yijie; ALONSO, J. Marcos; RUAN, Xinbo. A Review of LED Drivers and Related Technologies. **IEEE Transactions on Industrial Electronics**, [s. l.], v. 64, n. 7, p. 5754–5765, 2017.

WU, Jiang Ping et al. Contamination of organohalogen chemicals and hepatic steatosis in common kingfisher (*Alcedo atthis*) breeding at a nature reserve near e-waste recycling sites in South China. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 659, p. 561–567, 2019.

YAMANE, Luciana Harue et al. Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. **Waste Management**, [s. l.], v. 31, n. 12, p. 2553–2558, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2011.07.006>>

YE, S. et al. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties. **Materials Science and Engineering R: Reports**, [s. l.], v. 71, n. 1, p. 1–34, 2010.

YOO, Jae Min et al. Enrichment of the metallic components from waste printed circuit boards by a mechanical separation process using a stamp mill. **Waste Management**, [s. l.], v. 29, n. 3, p. 1132–1137, 2009.

ZAMPROGNO REBELLO, Rafaela et al. Characterization of end-of-life LED lamps for the recovery of precious metals and rare earth elements. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 153, 2020.

ZENG, Xianlai et al. Uncovering the Recycling Potential of “New” WEEE in China. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 50, n. 3, p. 1347–1358, 2016. Disponível

em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.5b05446>>. Acesso em: 4 jan. 2020.

ZHAN, Lu et al. Novel recycle technology for recovering rare metals (Ga, In) from waste light-emitting diodes. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 299, p. 388–394, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.06.029>>

ZHAN, Lu; XU, Zhenming. Separating and Recycling Metals from Mixed Metallic Particles of Crushed Electronic Wastes by Vacuum Metallurgy. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 43, n. 18, p. 7074–7078, 2009. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es901667m>>. Acesso em: 5 jan. 2020.

ZHAN, Lu; XU, Zhenming. Separating Criterion of Pb, Cd, Bi and Zn from Metallic Particles of Crushed Electronic Wastes by Vacuum Evaporation. **Separation Science and Technology**, [s. l.], v. 47, n. 6, p. 913–919, 2012.

ZHANG, Lingen; XU, Zhenming. A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 127, p. 19–36, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.004>>

ZHANG, Shengen et al. Supply and demand of some critical metals and present status of their recycling in WEEE. **Waste Management**, [s. l.], v. 65, p. 113–127, 2017.

ZHANG, Shunli; FORSSBERG, Eric. Mechanical separation-oriented characterization of electronic scrap. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 21, n. 4, p. 247–269, 1997.

ZHANG, Shunli; FORSSBERG, Eric. Optimization of electrodynamic separation for metals recovery from electronic scrap. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 22, n. 3–4, p. 143–162, 1998.

ZHAO, Weituo et al. Levels and ecological risk assessment of metals in soils from a typical e-waste recycling region in southeast China. **Ecotoxicology**, [s. l.], v. 24, n. 9, p. 1947–1960, 2015.

ZHOU, Jiazhi et al. Recovery of gallium from waste light emitting diodes by oxalic acidic leaching. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 146, p. 366–372, 2019.

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

ZIAEI, Mansour et al. Psychological and physical job demands, decision latitude, and work-related social support among Iranian waste collectors. **Waste Management**, [s. l.], v. 95, p. 377–387, 2019.

ZISSIS, Georges;; BERTOLDI, Paolo. **Status of LED-Lighting world market in 2017** European Commission. Ispra. Disponível em: <<https://e3p.jrc.ec.europa.eu/publications/status-led-lighting-world-market-2017>>.