

Caracterização de LCDs de aparelhos celulares obsoletos visando a reciclagem

RESUMO

As telas de cristal líquido (LCD) são usadas em TVs, calculadoras, telefones celulares, computadores, vídeo games e agendas eletrônicas. A rápida obsolescência desses dispositivos eletrônicos causa o descarte excessivo de LCDs usados, diminuindo a vida útil de aterros. Por isso é necessário o desenvolvimento de uma metodologia de reciclagem de LCDs. Inicialmente é preciso fazer-se a caracterização da sucata para em seguida estudar o processamento com objetivo de separar os materiais. Foram estudados LCDs de aparelhos celulares obsoletos. Os ensaios realizados para caracterização dos componentes dos LCDs neste trabalho foram: solubilização em solvente; chama; infravermelho; DSC; MEV com EDS; DRX; e perda ao fogo. Os LCDs são compostos de camadas. Os materiais que compõem estas camadas são, de fora para dentro, triacetato de celulose, poli (álcool) vinil dopado com iodo, triacetato de celulose, cristal líquido, vidro com ITO, triacetato de celulose, poli (álcool) vinil dopado com iodo, triacetato de celulose, polímero com mica. O principal material que pode ser reciclado em LCDs de dispositivos eletro-eletrônicos portáteis é o vidro, todavia a complexidade do sistema torna difícil a recuperação como matéria prima para fabricação de novos vidros.

PALAVRAS-CHAVE: Reciclagem, LCDs, vidro.

ABSTRACT

Liquid crystal displays (LCD) are used in TVs, calculators, mobiles, computers (laptop and palm), video games and electronic agendas. The increasing and fast technological obsolescence of these electronic devices causes their extreme discard, decreasing the landfills useful life. Therefore it is necessary the development of a LCD recycling methodology which must be started by the LCDs characterization, followed by the displays processing with the objective of separating materials, using some Ore Treatment techniques. The characterization tests of the LDC components: solvent solubilization, flame, infrared, DSC, MEV with coupled EDS, X-ray diffraction and loss on fire. The sequence of the identified materials were: cellulose triacetate, poly vinyl alcohol with iodine, cellulose triacetate, liquid cristal, ITO glass, cellulose triacetate, poly vinyl alcohol with iodine, cellulose triacetate, polymer with muscovite. The main material that can be recycled in LCDs from portable electro- electronics devices is glass, however the system complexity makes it difficult to recover as raw material to manufacture new glass.

KEYWORDS: Recycling, LCDs, glass.

Viviane Tavares de Moraes

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Brasil Av. Prof. Mello Moraes, 2463, 05508-900 São Paulo - SP, Brazil

Denise Croce Romano Espinosa

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo

Arthur Pinto Chaves

Departamento de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Brasil

Jefferson Salvador de Moraes

Departamento de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Brasil

Jorge Alberto Soares Tenório

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo

INTRODUÇÃO

O uso de LCD aumentou principalmente pelo seu melhor desempenho na economia de energia e diminuição de seu tamanho, com benefício de não emitirem radiação em relação às telas de tubo de raios catódicos¹.

Em 2005, o consumo de LCDs aumentou diante da utilização das telas em aparelhos celulares e das vantagens sobre os outros monitores. Foi estimado que de 2 milhões de toneladas de resíduos eletroeletrônico descartado na Europa, cerca de 40.000 toneladas (2%) eram compostos somente de telas; presentes em laptops, agendas eletrônicas, calculadoras, celulares, vídeo games, equipamentos de áudio e telas de computadores e televisão^{2,3}.

As telas possuem estrutura complexa composta principalmente de plásticos e vidro. Ao serem descartadas em aterros, além de colaborarem para o esgotamento dos mesmos, deixam de ser reciclados plásticos e vidro. A importância em se reciclar tais materiais, está relacionado com o tempo que cada um leva para se

degradar no meio ambiente, por exemplo, os plásticos podem levar de 200 a 450 anos para se degradar enquanto que o vidro não se degrada⁴.

As telas de cristal líquido (LCDs) estão presentes na área eletrônica em vários equipamentos, com destaque às TVs, calculadoras, computadores (laptop e palmtop) e celulares^{5,6}.

Para evitar problemas ambientais e alcançar o desenvolvimento sustentável tem-se a proposta da reciclagem das LCDs, na qual estudam-se a recuperação e reciclagem do vidro das telas.

Os LCDs tem como principais componentes o analisador, o vidro laminado, o cristal líquido e o polarizador. Como a quantidade de vidro presente em LCDs de equipamentos portáteis é maior do que a do plásticos os processos de reciclagem visam a recuperação do vidro.

MATERIAIS E MÉTODOS

Com o objetivo de reciclar telas de cristal líquido foi realizada a caracterização dos seus componentes e avaliado vários

métodos de liberação de materiais utilizando técnicas de tratamento de minérios.

A caracterização das LCDs foi baseada na identificação dos materiais. Esta identificação foi dividida em duas etapas: desmantelamento e testes.

O processo de desmantelamento foi feito manualmente com espátula e água para liberação dos plásticos.

Os componentes segregados foram aquecidos em estufa a 60°C por 24h para secagem do material, em seguida cada item foi pesado e quantificado.

Com os materiais liberados foram utilizados técnicas de caracterização.

Após a caracterização dos componentes foram selecionados processos de moagem a fim de liberar os materiais para a reciclagem.

Em resumo os processos que visam a reciclagem dos LCDs são: desmantelamento manual, quantificação, caracterização e liberação dos materiais.

A Figura 1 mostra um diagrama de blocos com as etapas do processo de caracterização.

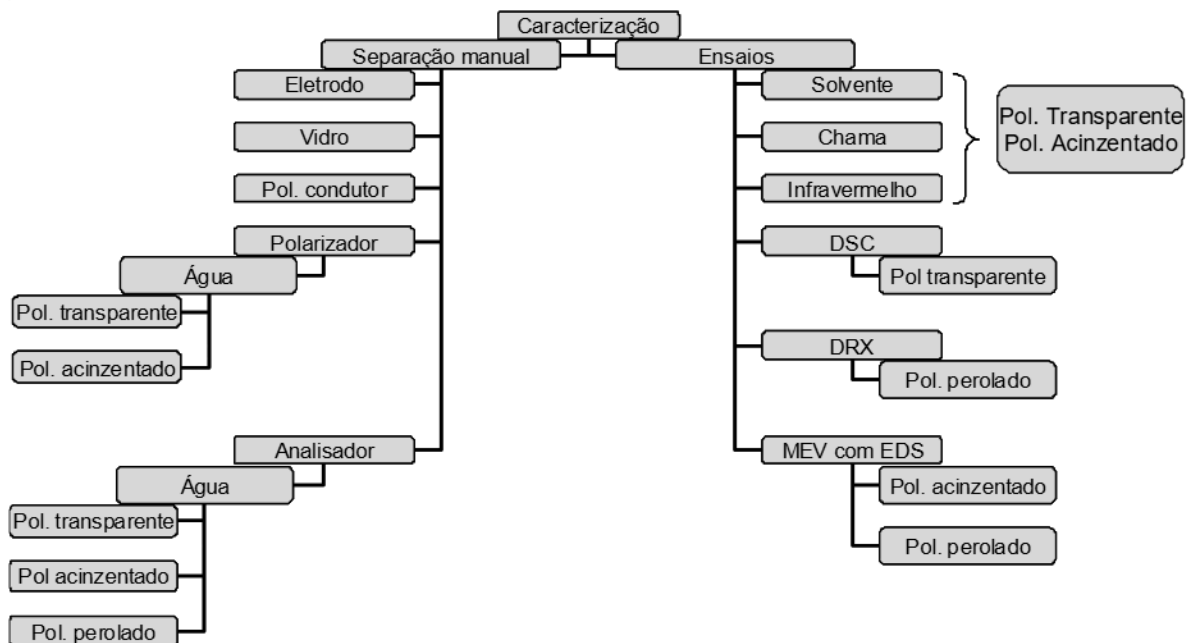


Figura 1 - Fluxograma da metodologia de caracterização de telas de LCD de aparelhos celulares obsoletos

Foram selecionados LCDs dos aparelhos de telefonia móvel obsoletos. A

Figura 2 mostra um LCD usada na caracterização dos materiais.



Figura 2 - Imagem típica de um LCD do lote estudado

Os LCDs foram submetidas aos dismantelamento manual e dissolução em água a fim de separar vidros, plásticos e metal.

Desmantelamento manual

Com o processo de dismantelamento manual separam-se o polarizador, os vidros, eletrodo de metal e o polímero condutor.

O polarizador e analisador são filtros finos que selecionam o comprimento de onda que pode ser emitido pelas telas; também funciona como uma barreira dos raios ultravioletas para proteger o cristal líquido dentro da tela.

Estes filtros foram separados dos vidros com o auxílio de um estilete. O polarizador e analisador removidos tinham um polímero solúvel em água, que facilitou a separação de três plásticos destes filtros.

O polímero condutor foi destacado manualmente da tela. Os vidros laminados são selados com um adesivo para encapsular o cristal líquido. O cristal líquido corresponde a apenas cerca de 0,001% da massa do LCD.

Quando os filtros são removidos das telas o cristal líquido se degrada com a ação da atmosfera^{5,7,8}.

Para remover o eletrodo metálico, o LCD foi aquecido por 3 horas para volatilizar o adesivo que o fixava na tela.

Dissolução em água

Os filtros polarizadores e analisadores liberam 3 tipos de plásticos após 2 horas de imersão em água a 25°C.

Foram denominados como polímero transparente e acinzentado. O polímero acinzentado era solúvel em água e estava presente entre as duas camadas de polímeros transparentes dos filtros.

O analisador além de liberar os mesmos polímeros que o polarizador, apresentava um polímero perolado não solúvel.

Quantificação

Com a LCD foi realizado o dismantelamento dos componentes da tela, conforme descrito no dismantelamento manual e por dissolução em água da caracterização da tela.

Os polímeros que foram dismantelados por dissolução em água foram secados em estufa a 60°C (+/-5°C) e depois foram pesados em balança analítica.

O vidro, o eletrodo e o polímero condutor foram dismantelados e pesados em balança analítica.

A Figura 3 mostra um esquema simplificado dos materiais e processos para a quantificação dos componentes.

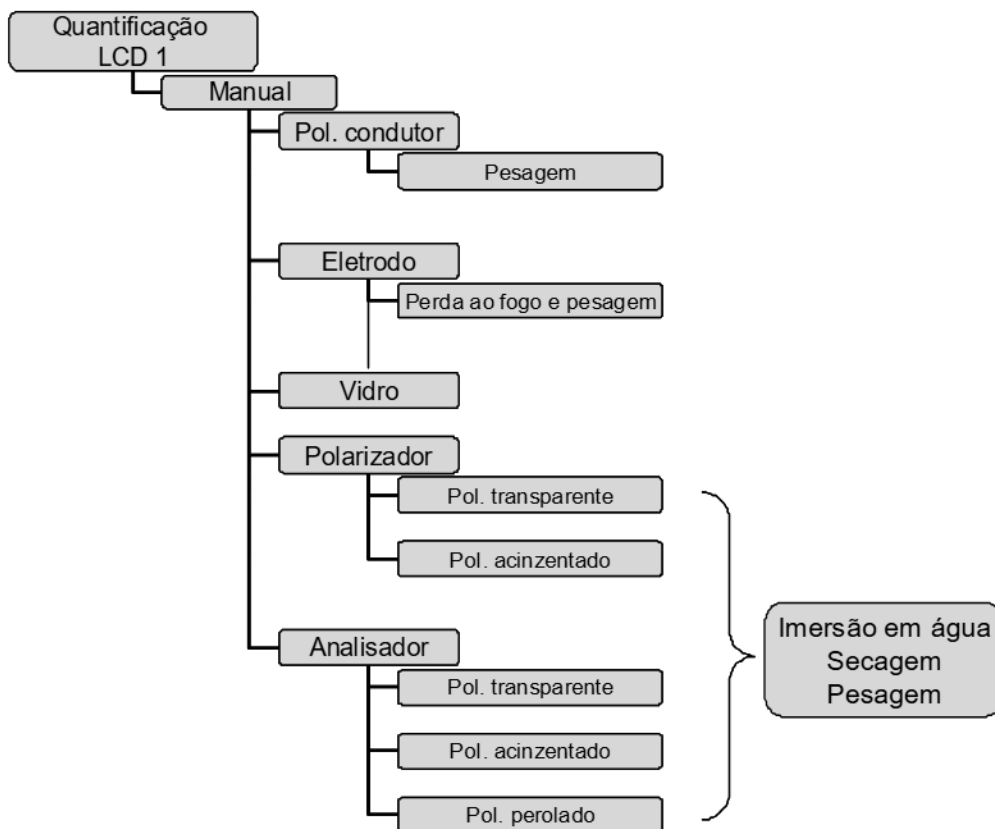


Figura 3 - Materiais e processos para a quantificação dos componentes

Ensaio de caracterização

Foram usadas as seguintes técnicas para caracterização dos componentes após o desmantelamento manual.

1. ensaio com solventes;
2. ensaio com chama;
3. FT-IR - espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier;
4. DSC - calorimetria exploratória diferencial;
5. DRX - Difração de raio X, e
6. MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura.

O teste com solvente foi usado para caracterizar os polímeros transparentes e acinzentado usando etanol, acetona, acetato

de etila, tetracloreto de carbono, ácido acético, tolueno, nitrobenzeno, ácido sulfúrico e água visando identificar os grupos funcionais de cada polímero.

Os mesmos polímeros foram também analisados pelo teste da chama. A avaliação considerou coloração e permanência da chama e odor.

Os ensaios de FR-IR foram usados para identificar os grupos funcionais. Esta técnica só analisa materiais transparentes por este motivo foi caracterizado somente o polímero transparente.

O polímero transparente também foi analisado por DSC visando a identificação do polímero através da temperatura de transição vítrea e de fusão.

A difração de raio X foi usada para caracterizar os polímeros acinzentado e perolado. Pedacos do polímero acinzentado foram submetidos a análise, enquanto que somente o resíduo resultante da queima a 550°C por 3 horas do polímero perolado foi enviado para análise.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Separação manual de LCDs

Os componentes segregados dos LCDs pelo desmantelamento manual foram: polarizador, vidro frontal, vidro traseiro, eletrodo metálico e polímero condutor como pode ser visto na Figura 4.

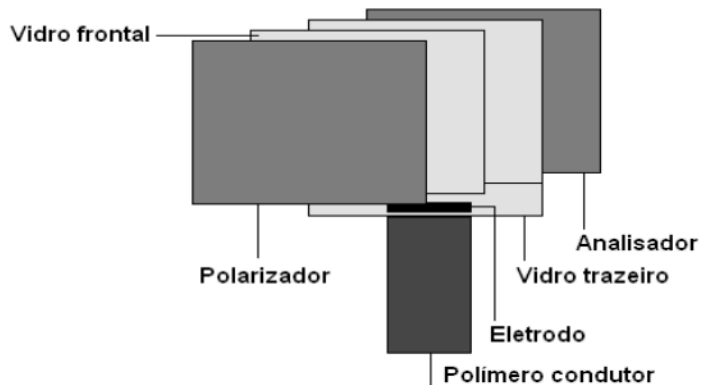


Figura 4 - Esquema simplificado dos componentes da LCD

O analisador e o polarizador são compostos por alguns plásticos que podem ser segregados através da solubilização de um dos plásticos em água.

Dissolução em água

Do polarizador foi separado um plástico transparente e outro acinzentado;

do analisador foi removido os mesmos plásticos que do polarizador acrescentando o plástico perolado, como mostra a Figura 5.

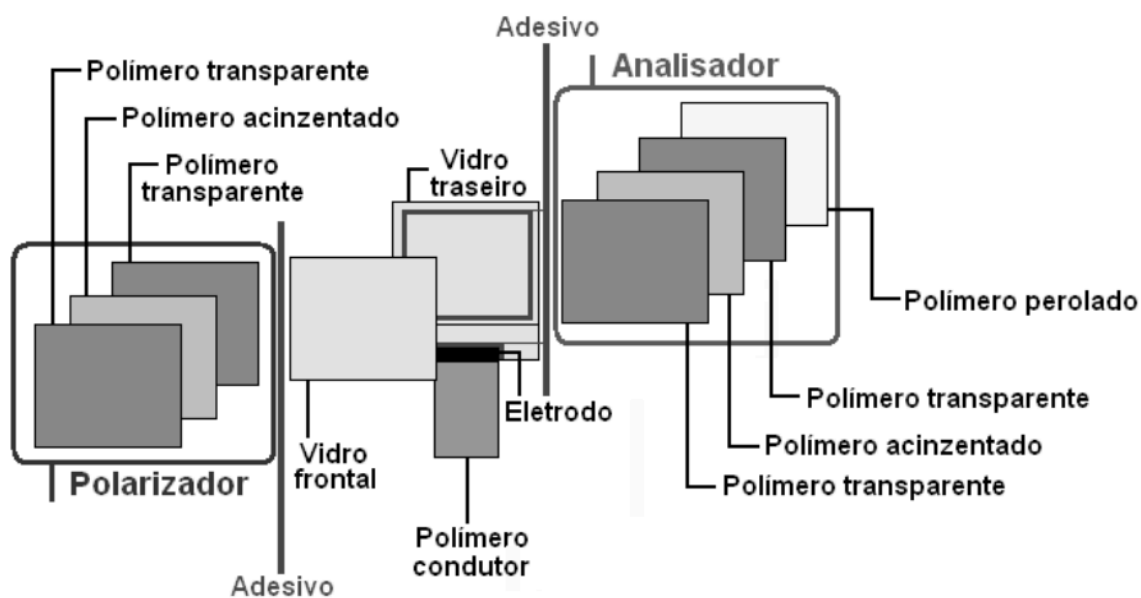


Figura 5 - Componentes segregados da LCD

Os polímeros do polarizador e analisador foram agrupados em: polímeros transparentes, polímeros acinzentados, e polímero perolado.

Quantificação

Os componentes desmontados da tela foram pesados e calculados em

porcentagem em peso conforme mostra a Figura 6.

Estes resultados possibilitam a quantificação de cada material para definição dos processos de liberação de materiais.

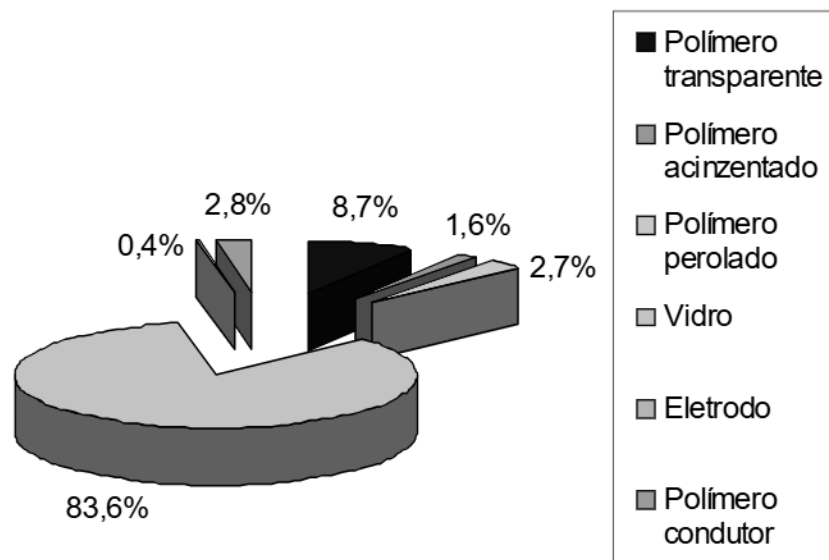


Figura 6 - Componentes da LCD em porcentagem

Nota-se que cerca de 83% da tela é composta de vidro, com isso tem-se a intenção de desenvolver uma metodologia de liberação do vidro para seu reaproveitamento e reciclagem.

Ensaio de caracterização

Os processos de desmontelamento manual e dissolução em água permitiram identificar os seguintes componentes:

1. Polímero transparente,
2. Polímero acinzentado,
3. Polímero perolado,

4. Polímero condutor,
5. Eletrodo, e
6. Vidro.

Ensaio com solventes

O ensaio de solubilização com solventes foi realizado com os polímeros transparente e acinzentado do polarizador e analisador. Não foi analisado o polímero perolado, pois este apresenta um composto inorgânico que poderia influenciar a solubilização do polímero.

A solubilização e o amolecimento

dos polímeros em solventes pode indicar a presença de grupos funcionais na macromolécula, auxiliando na caracterização; por exemplo, a solubilização de um polímero em acetona, acetato de etila e ácido acético indica que o polímero pode ser derivado de acetato. A Tabela 1 mostra a solubilidade e o amolecimento dos polímeros em solventes, onde: S indica que o polímero solubilizou no solvente; sendo que, I significa que o polímero permaneceu insolúvel no solvente; e M indica que o polímero amoleceu no solvente.

Tabela 1 - Solubilidade e amolecimento de polímeros em solventes

Solvente	Polímero transparente	Polímero acinzentado
Etanol	I	I
Acetona	S	I
Acetato de etila	S	I
Tetracloro de carbono	I	I
Ácido acético	S	I
Tolueno	M	I
Nitrobenzeno	I	I
Ácido sulfúrico	S	S
Água	I	S

Nota-se que o polímero transparente apresentou solubilidade na acetona, acetato de etila e ácido acético e amolecimento em tolueno, assim os polímeros transparentes podem ser derivados do acetato. Para o polímero acinzentado verifica-se solubilidade em água, o que ocorre com poucos polímeros, que seria o caso de poli (álcool) vinil e poli(acrilamida) de alto peso molecular.

Foi realizado o ensaio com solvente

com o polímero perolado, que apresentou o mesmo resultado que o polímero transparente quanto ao seu comportamento de solubilidade nos solventes, porém como o polímero apresenta material inorgânico na sua composição, esta análise não foi conclusiva.

Ensaio com chama

Observou-se a degradação do

polímero transparente e do acinzentado em contato com a chama oxidante da vela. O polímero transparente tem a liberação de odor de ácido acético, o que confirmou o resultado obtido no ensaio com solventes, que os polímeros transparentes podem ser derivados do acetato, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 - Ensaio de chama

Polímeros	Coloração	Odor	Permanência
Polímero transparente	Amarela	Ácido acético	Sustentável
Polímero acinzentado	Amarela	Nenhum	Sustentável

FT-IR - Espectroscopia de Infra-vermelho por Transformada de Fourier

Para a análise de infravermelho foi

coletada um filme de polímero transparente e um filme do polímero acinzentado, sendo que os espectros de FT-IR dos mesmos são mostrados na figura 7A e 7B,

respectivamente.

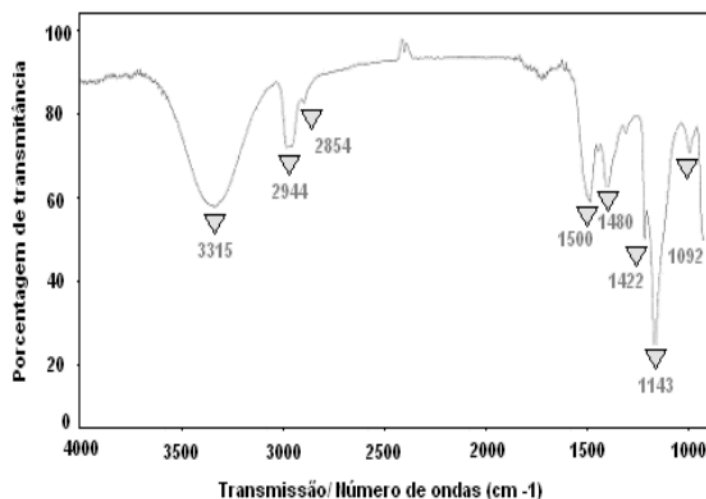
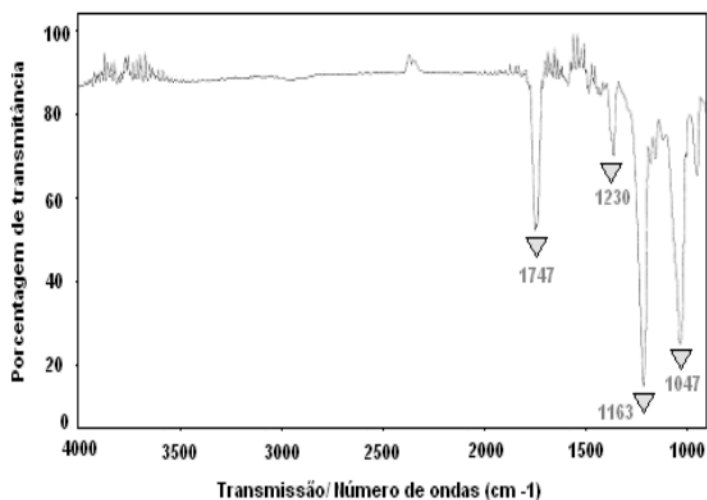


Figura 7 - Espectro de FT-IR dos polímeros transparente e acinzentado

O pico de 3315cm^{-1} sugere a presença de grupos O-H com vibração de estiramento, isto indica que o material pode ser um álcool, os picos de 2944cm^{-1} e 2854cm^{-1} sugerem a presença de vibrações de estiramento em C-H, e em 1422cm^{-1} flexão no plano, indicando uma cadeia polimérica. Os picos de 1500cm^{-1} e 1480cm^{-1} indicam C-H com flexão no plano e O-H com deformação. Os picos de 1143cm^{-1} e 1092cm^{-1} sugerem a presença de grupos C-C com estiramento, indicando mais uma vez que é

a cadeia polimérica⁹.

Comparando com espectros da literatura pode-se verificar que as regiões e as vibrações do material analisado é semelhante às encontradas no poli (álcool) vinil segundo Pouchert¹⁰.

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

A análise foi realizada com o polímero transparente, pois não possuía componente inorgânico dopado em sua

estrutura, como ocorre com o polímero acinzentado e o polímero perolado.

Comparando os resultados do ensaio com solventes, da chama e análise de infravermelho, verificou-se que o polímero transparente é um polímero derivado do acetato, assim o DSC pode determinar a temperatura de transição vítrea deste polímero e o mesmo pode ser comparado com resultados da literatura.

A Figura 8 mostra o resultado do DSC para o polímero transparente..

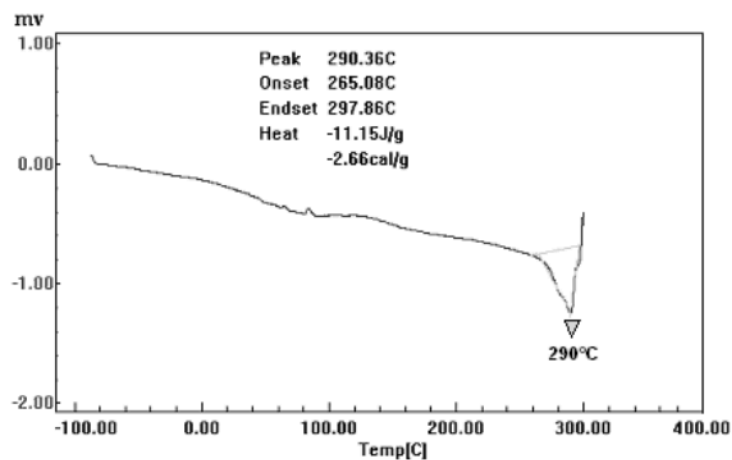


Figura 8 - DSC do polímero transparente

O DSC do polímero transparente apresentou uma temperatura de transição vítrea de aproximadamente 290°C ,

correspondente ao triacetato de celulose¹⁰. Juntando-se os resultados do ensaio com solventes, ensaio da chama, infravermelho

e DSC, tem-se a caracterização dos componentes da tela, conforme Tabela 3.

Tabela 3 - Caracterização dos componentes da tela de cristal líquido

Componente	Caracterização
Polímero transparente	Triacetato de celulose
Polímero acinzentado	Poli (álcool) vinil

XRD - Difração de raio X

A técnica foi usada para

caracterizar a carga mineral do polímero

perolado, como mostra a Figura 9.

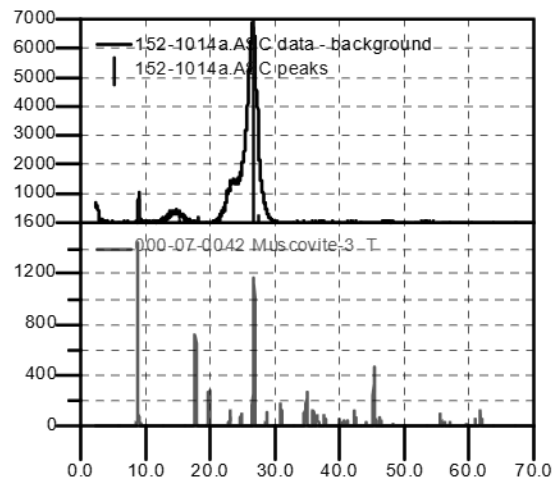


Figura 9 - Difratoograma do polímero perolado

De acordo com o difratograma da Figura 8 os picos de difração são compatíveis com a muscovita, porém ocorre variação nas intensidades relativas devido a "textura" das partículas em forma de plaquetas.

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia eletrônica

de varredura com EDS acoplado foi usada para caracterizar os seguintes materiais:

- Polímero acinzentado, e
- Polímero perolado.

O espectro de EDS do polímero acinzentado do polarizador está mostrado na Figura 10.

Nota-se que os picos de ouro (Au)

são provenientes da preparação da amostra.

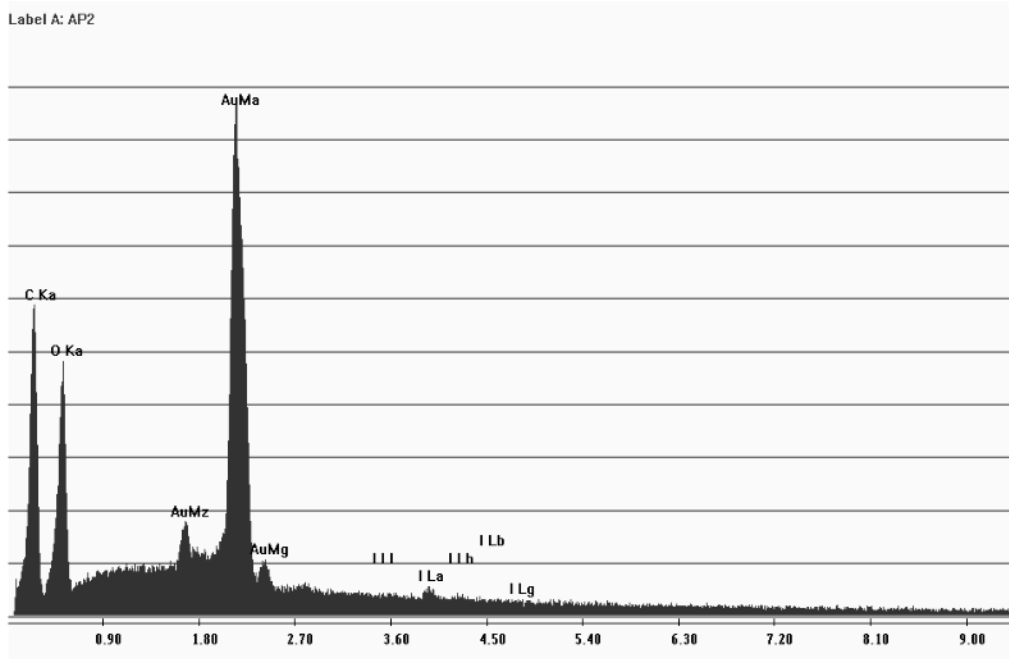


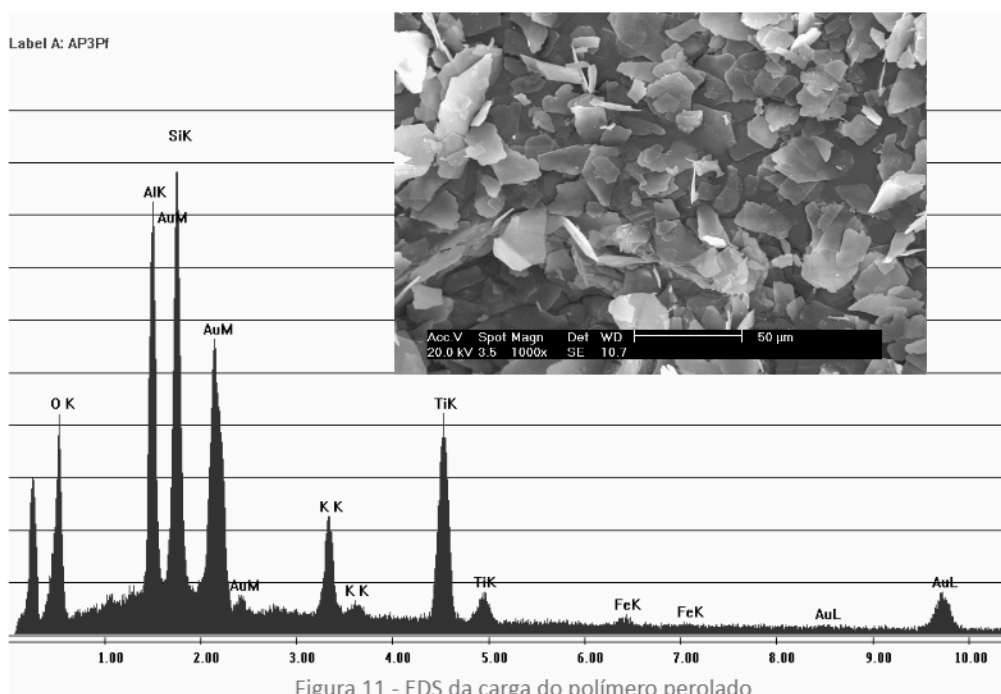
Figura 10 - Espectro de EDS e imagem de elétrons secundários do polímero acinzentado

Analisando o espectro do EDS verificam-se picos pequenos de iodo, que está dopado no poli (álcool) vinil.

Carga do polímero perolado

Analisando o espectro de EDS da

carga do polímero perolado, apresentado na Figura 11, verificam-se picos de oxigênio, alumínio, ferro, potássio, silício, e titânio.



Este resultado está de acordo com o que fora verificado nas demais análises da caracterização, onde se concluiu que esta placa é composta de mica. A mica pode ser identificada pelos picos de potássio, ferro, alumínio, titânio, silício e oxigênio, conforme a fórmula química da muscovita $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$, ou ainda uma variedade da biotita (que também é uma

mica) chamada wodanita que apresenta titânio na estrutura química¹¹.

Assim, a tela de cristal líquido de aparelhos de celulares é composta de aparelhos de celulares é composta de polarizador, seguida de uma camada de vidro, cristal líquido, outra camada de vidro e finalmente o analisador. O polarizador é composto de camadas de triacetato de celulose, poli (álcool) vinil, e triacetato de

celulose. O analisador, por sua vez, é constituído de placas de triacetato, poli (álcool) vinil, triacetato e o polímero não identificado com mica.

Com os resultados da quantificação e da caracterização de cada componente da tela de cristal líquido foi estruturado a Figura 12 que serve de base para os processos de liberação de materiais visando a reciclagem.

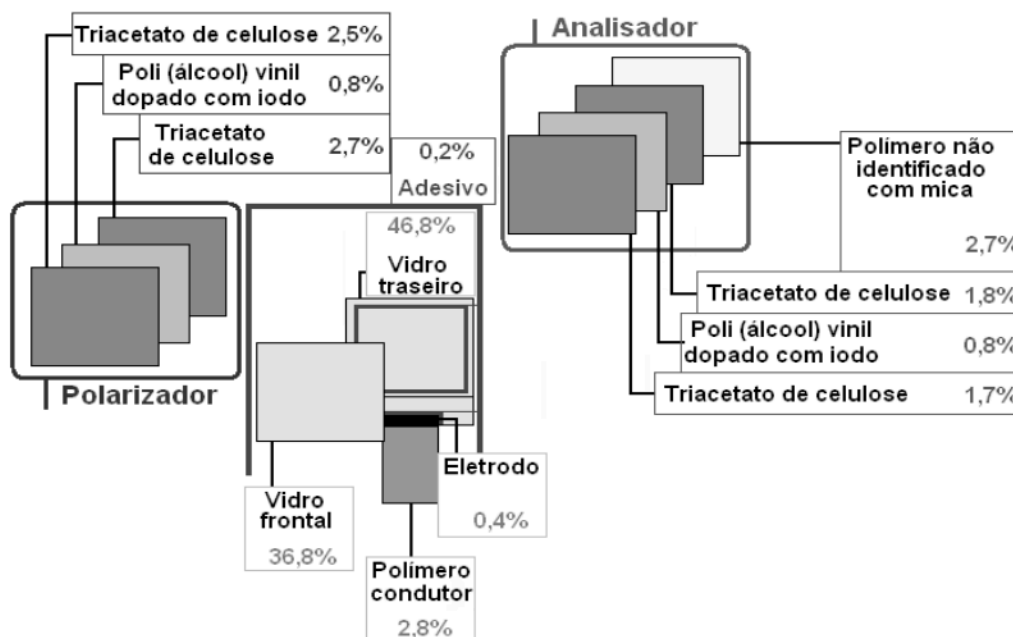


Figura 12 - Quantificação e caracterização da LCD

CONCLUSÕES

Para as condições deste trabalho, os resultados alcançados permitem as seguintes conclusões:

1. Os LCDs de telefonia celular são constituídos por diversas camadas de materiais aderidos. A seqüência de materiais de fora para dentro é: triacetato de celulose, poli (álcool) vinil dopado com iodo, triacetato de celulose, vidro, cristal líquido, vidro com ITO, triacetato de celulose, poli (álcool) vinil dopado com iodo, triacetato de celulose, polímero com mica.

2. Cerca de 83% da tela é composta de vidro e 17% de polímeros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASADA, A. Electronic Displays: A Revealing Look at the Latest in LCDs. Display Devices Dempa Publications. 30, jul. 1990.

MESTER, A. et al. Characterization of the hazardous components in the end-of-life

notebook display. In: Light metals, Califonia, TMS, 2005. p. 1213 - 1216.

HNAT, J.G.;MYLES,PT; ZIENTEK,M.J. Advances technology for the recycling of contaminated glass wastes. Glass Production Technology International, 1993, p. 69-73.

TAKAHASHI, M. Liquid crystal displays, their color filter substrates, and patterning of their ITO. JP 2006114428, 2006.

GEYER, R. e BLASS, V. D.. The economics of cell phone reuse and recycling. Int. Adv. Manuf. Technol. 2009, p. 1-11.

MARTIN, R., HETTICH, B.S., BECKER, W. Safety of liquid crystal (LCs) and recycling of liquid crystal display (LCDs) in compliance with WEEE. USA: Ed. MERCK, 2004.

United States Patent Application. WANG, Y. et al. Polarizing plate laminated with an improved glue composition and a method of manufacturing the same. USA A1 -

20050249932, 10 nov, 2005.

WIDMER, R., KRAPF, H. O. e KTHETRIWAL. D. S., SCHNELLMANN, M.; BONI, H. Global perspective on e-waste. Environmental Impact assessment review. v. 25, 2005, p. 436-458.

CAMPOS, J. T. de S. Métodos instrumentais de análise química. São Paulo: Edgard Blucher, 1972, p 101-106.

POUCHERT, C. J. The aldrich library of infrases spectra. 3ªEd, Ed Aldrich Chemical Company, 1981, p 1570-1605.

MORAES, V. T., ESPINOSA, D. C. R. e TENÓRIO, J. A. S. LCD (liquid crystal display) separation aiming recycling. TMS, EPD Congress 2009. In: EPD Congress 2009 TMS 2009: São Francisco. 2009, p. 1127-1130.