MÓNICA MARIA JIMÉNEZ CORREA

Separação e purificação de metais presentes em placas de circuito impresso de computadores descartados utilizando-se extração por solventes.

São Paulo 2015

MÓNICA MARIA JIMÉNEZ CORREA

Separação e purificação de metais presentes em placas de circuito impresso de computadores descartados utilizando-se extração por solventes.

> Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como requisito parcial para a obtenção de título de Mestre em Ciências

São Paulo 2015

MÓNICA MARIA JIMÉNEZ CORREA

Separação e purificação de metais presentes em placas de circuito impresso de computadores descartados utilizando-se extração por solventes.

> Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como requisito parcial para a obtenção de título de Mestre em Ciências

Área de concentração: Engenharia Química

Orientadora: Prof. Dra. Denise Crocce Romano Espinosa

São Paulo 2015

Dedico este trabalho a minha razão de ser, Silvana, Héctor e Diego.

AGRADECIMENTOS

À Deus por me dar cada dia tudo o que for necessário para lutar por meus sonhos.

À minha orientadora, Profa. Dra. Denise Crocce Romano Espinosa por me acompanhar, apoiar, guiar e incentivar cada dia.

Ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório pelos conselhos, correções e aportes.

Ao Prof. David Dreisinger, por me receber no seu laboratório de hidrometalurgia durante o período de mestrado sanduiche na University of British Columbia, Canada.

Aos meus pais, Silvana e Héctor, por me apoiar sempre em todas as minhas decisões, pela confiança, paciência, amor e dedicação incondicional.

Ao meu marido Diego pela paciência, apoio, carinho e amor que sempre me oferece.

Às minhas irmãs Camila e Manuela pela amizade, carinho e incentivo, que só as irmãs podem oferecer.

Aos colegas do LAREX: Adriana, Ana Carolina, Ariane, Dani, Denis, Eduardo Junca, Eduardo de Oliveira, Fardin, Fernando, Franco, Jorge, Sérgio, Solange, Thiago, e Victor Bridi. Em especial aos meus amigos Flávia, Tati, Luiza, Carlos, Felipe, Marcos e Hugo.

À Vivi pela orientação em todos os momentos, pelo caráter e colaboração sempre.

Aos meus amigos que conheci durante meu mestrado sanduiche no Canada, em especial a Monserrat, Masoumeh, Marie e Alfonso pela companhia e ajuda em todo momento.

Ao Laboratório de Hidrometalurgia da University of British Columbia por me ajudar durante o tempo que estive no seu laboratório.

À FAPESP pelo apoio financeiro através da bolsa no país nº 2012/20350-3, da bolsa de estágio de pesquisa no exterior nº2013/22614-0 e do projeto temático nº 2012/51871-9.

"Pies para que los quiero si tengo alas para volar." (Frida Kahlo)

RESUMO

Com o transcorrer dos anos a problemática da geração de resíduos sólidos vem ganhando destaque no âmbito ambiental. Atualmente, várias tecnologias na área de tratamento de resíduos sólidos estão sendo estudadas com o objetivo de reduzir o volume de resíduos gerados e obter ganhos econômicos adicionais. As placas de circuito impresso (PCI's) descartadas são classificadas como resíduos sólidos e na sua composição, por vezes, possuem quantidades de metais maiores que as encontradas em minérios. O presente trabalho estudou a separação de metais não ferrosos encontrados em dois tipos de placas de circuito impresso de computadores descartados (placas mãe e placas de vídeo), visando a sua recuperação. O procedimento utilizado incluiu etapas de processamento físico e processamento hidrometalúrgico. O processamento físico foi iniciado com a cominuição das PCI's utilizando moinho de facas e moinho de martelos. Em seguida, foi retirada uma parte do resíduo moído para ser quarteado e encaminhado para os ensaios hidrometalúrgicos. As amostras obtidas após o quarteamento foram denominadas "amostras da rota I". Com o restante do material moído foi realizada separação magnética, na qual foram obtidas amostras de material não magnético, denominadas: "amostras da rota II", tais amostras seguiram também para tratamento hidrometalúrgico. A seguir foi realizada a caracterização dos materiais presentes nas PCIs e nas suas respectivas amostras (amostras da rota I e amostras da rota II). O processamento hidrometalúrgico foi então iniciado com a etapa de lixiviação. Nesta etapa, parâmetros como tempo, temperatura e concentração do ácido foram avaliados. O licor coletado na lixiviação das amostras da rota II seguiu para fase de extração por solventes (SSX), na qual os metais foram purificados e separados. Nos ensaios de SSX foram empregados os extratantes ácidos Cyanex 272, D2EHPA, TBP e suas misturas. Experimentos variando a relação aquosa/orgânica (A/O), a temperatura e a concentração de extratante foram desenvolvidos. Finalmente foram determinados o número de estágios teóricos de extração para purificar o licor obtido na lixiviação das amostras da rota II. Os resultados mostraram que as placas mãe possuem na sua composição 35,8% de metais; 38,4% de polímeros e 25,9 % de cerâmicos, já as placas de vídeo estudadas possuem 35,8 % de metais, 33 % de polímeros e 31,2 % de cerâmicos. Na etapa de lixiviação foi possível recuperar 100% do cobre contido nas amostras da rota II (fração não magnética da placa de vídeo e da placa mãe). A etapa de extração por solventes permitiu separar o alumínio e o zinco do licor obtido na lixiviação das amostras da rota II (fração não magnética da placa de vídeo e da placa mãe). A extração do alumínio e o zinco empregou 10% v/v D2EHPA, temperatura ambiente, tempo de reação de 10 min e pH igual a 3,5. Além disso, o cobre foi separado usando-se 20% v/v de D2EHPA, temperatura ambiente, tempo de reação de 10 min e pH igual a 3,5. Finalmente foi encontrado que este procedimento permite recuperar 82 % do cobre contido na placa mãe e 60 % do cobre da placa de vídeo.

Palavras chaves: Reciclagem, placas de circuito impresso, lixiviação, extração por solventes.

ABSTRACT

Over the years, the solid waste generation problem has been gaining strength in an environmental context. Currently, several technologies on the field of waste treatment are been studied aiming to reduce the volume of produced waste and gain additional economic value. Discarded printed circuit boards (PCB's) are classified as solid waste and in it composition, sometimes, they hold greater quantities of metal than ores. The present research studied the separation of non-ferrous metals from two types of printed circuit boards from discarded computers (motherboards and video boards) aiming its recovery. The overall process used physical treatment and hydrometallurgical treatment. The physical processing started with griding the PCBs using a knife mill and a hammer mill. Quartered samples from the grinded material were utilized on the hydrometallurgical process. Samples obtained after quartering were called "samples from route I". The remained milled material was magnetically separated generating non-magnetic samples, called: "samples from route II", also followed by hydrometallurgical treatment. After, present materials on the PCB's and its respective samples were characterized (samples from route I and samples from route II). Leaching those materials was the first step of the hydrometallurgical step. Leaching parameters time, temperature and acid concentration were evaluated. The resulting liquor from leaching samples from route II followed to the solvent extraction (SSX) phase, in which metals were screened and purified. On the extraction phase there were utilized the acid extractants: Cyanex 272, D2EHPA, TBP and its mixtures. Experiments varying extraction parameters as organic/aqueous (O/A), temperature and extractant concentration were carried out during this phase. Finally, the number of theoretical stages of extraction were determined to purify the liquor obtained by leaching samples from route II. The results showed that the mother PCB's are constituted by 35.8% of metals; 38.4% of polymers and 25.9% of ceramic, while the video PCB's are composed by 35.8% of metals, 33% polymer and 31.2% of ceramic. In the leaching step was possible to recover 100% of the copper contained in the "route II samples" (non-magnetic fraction of the video boards and motherboards). The solvent extraction step can separate aluminum and zinc from the liquor produced in leaching process of the "Route II samples" (non-magnetic fraction of the video board and motherboard). Aluminum and zinc extraction used 10% v/v of D2EHPA, room temperature, reaction time 10 min and pH 3.5. Moreover, copper was removed

using 20% v/v of D2EHPA, room temperature, reaction time of 10 min and pH 3.5. Finally it was found that this procedure allows recovering 82% of the copper contained in the motherboard and 60% of the copper video board.

Keywords: Recycling, printed circuit boards, leaching, solvent extraction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama esquemático de: a) Moinho cilíndrico; b) Moinho de alta pressão;
c) Moinho de discos e d). Moinho de martelos10
Figura 2. Diagrama esquemático de um separador eletrostático
Figura 3. Diagrama de E/pH13
Figura 4. Diagrama esquemático da extração por solventes, no qual a) representa a
etapa de contato e b) corresponde à etapa de separação
Figura 5. Efeito do pH na extração por solventes18
Figura 6.Efeito do pH segundo o número de oxidação do metal19
Figura 7. Efeito da temperatura na extração seletiva do cobalto e níquel usando 15%
de D2EHPA e 5% de TBP20
Figura 8. Diagrama de um sistema de extração por solvente em contracorrente23
Figura 9. Diagrama de Mc Thiele25
Figura 10. Extração sinérgica de urânio em ácido nítrico usando misturas de
Tenoiltrifluoracetona (TTA) e TBP, ou TBPO27
Figura 11. Ácido 2,4,4-trimetil-pentil fosfínico (Cyanex 272)
Figura 12. Extração de metais de um meio sulfúrico usando Cyanex 27229
Figura 13. Estrutura molecular dimérica do D2EHPA30
Figura 14. Extração de metais de um meio sulfúrico usando D2EHPA31
Figura 15. Estrutura química do TBP32
Figura 16. Extração de metais com TBP num meio sulfúrico
Figura 17. Placas de circuito impresso de computadores obsoletos: (a) Placa mãe;
(b) Placa de vídeo

Figura 18. Diagrama esquemático do processamento das placas de circuito35
Figura 19. Fotografia do separador magnético usado nos ensaios com placas de circuito impresso e de vídeo moídas
Figura 20. Processamento mecânico das placas de circuito impresso de computadores descartados
Figura 21. Foto mostrando o ensaio de digestão em água régia para caracterização das placas de circuito impresso
Figura 22. Fotografia do forno mufla usado nos ensaios de perda ao fogo para determinação da quantidade de material polimérico de placas de circuito impresso.
Figura 23. Foto do quarteador Jones utilizado para obter amostras para ensaios de lixiviação43
Figura 24. Imagem do sistema usado nos ensaios de lixiviação45
Figura 25. Procedimento de lixiviação ácida em meio oxidante das amostras da Rota I (PM e PV)
Figura 26. Procedimento de lixiviação ácida em meio oxidante das amostras da Rota II (PMNMA e PVNMA)
Figura 27. Foto do sistema usado nos ensaios de extração por solventes
Figura 28. Imagem estereoscópica de resíduo cominuído de: (a) Placas mãe, e (b) Placas de vídeo
Figura 29. Balanço de massa da separação magnética para: (a) placas mãe; e (b) placas de vídeo
Figura 30. Porcentagem de metais das placas mãe (PM) de computadores obsoletos
Figura 31. Porcentagem em massa dos metais na fração não magnética das placas mãe com relação à massa total69

Figura 34. Porcentagem em massa dos metais na fração não magnética das placas de vídeo com relação à massa total......72

Figura 37. Resultados dos ensaios de lixiviação ácida em meio oxidante das placas de vídeo com solução de ácido sulfúrico 1M a (a) 25°C; (b) 50°C e (c) 75°C.80

Figura 38. Diagrama de Pourbaix E/pH do cobre-água a 25ºC.....82

Figura 40. Diagrama de Pourbaix E/pH do zinco-água a 25ºC.82

Figura 41. Resultados dos ensaios de lixiviação ácida em meio oxidante das placas mãe com solução de ácido sulfúrico 2M a (a) 25°C; (b)50°C e (c)75°C83

Figura 43. Análise de difração de raios X (DRX) para um sólido formado nos ensaios de lixiviação de (a) placa mãe, (b) placa de vídeo. Os picos identificados com [1] correspondem ao sulfato de cálcio dihidratado......90

Figura 46. Diagrama de precipitação de hidróxidos de íons metálicos a 25ºC......94

Figura 47. Porcentagem de precipitação de metais da SSPMNMA usando (a) NaOH e (b) NH₄OH......95

Figura 49. Curvas de extração de metais da solução SSPVNMA com uma solução orgânica contendo (a) 10% v/v de Cyanex 272; (b) 15% v/v de Cyanex 272 e (c) 20% v/v de Cyanex 272. A temperatura ambiente e usando relação A/O de 1:1.97

Figura 51. Curvas de extração de metais da solução SSPVNMA a temperatura ambiente com Cyanex 272 10% v/v e usando uma relação A/O de (a) 1:1; (b) 2:1.

Figura 52. Curvas de extração de metais da solução PVNMA a temperatura ambiente com D2EHPA 10% v/v e usando uma relação A/O de (a) 1:1; (b) 2:1.....101

Figura 54. Curvas de extração de metais da solução SSPVNMA com D2EHPA 10% v/v, relação A/O de 2:1 e temperatura (a) Ambiente; (b) 50°C......104

 Figura 56. Curvas de extração de metais da solução SSPVNMA com (a) 20% v/v de Cyanex 272, (b) 10% v/v de Cyanex 272 e 10% v/v de TBP e (c) 20% v/v de TBP usando relação A/O 1:1 a temperatura ambiente. 108

Figura 60. Diagrama final processo sugerido, tanto para PV como para PM......115

LISTA DE TABELAS

Tabela	1.	Quantidade	de	resíduos	sólidos	(RS)	gerados	no	Brasil	
entre 200)8 e 2	2012							6	
Tabela 2.	Tabela 2. Mecanismos de reação segundo o tipo de extratante									
Tabela 3.	Tabela 3. Ensaios de lixiviação ácida em meio oxidante44									
Tabela 4	. Coi	ncentrações	das s	oluções sin	téticas ba	seadas	na lixiviaç	ão ác	ida em	
meio oxic	lante	das amostra	as da r	ota II					52	
Tabela 5	5. Er	nsaios de e	xtraçã	o por solv	entes par	a avalia	ar a conc	entraç	ção do	
extratante	e Cya	anex 272(C)	<) e D2	2EHPA (DA) usando	relação	A/O 1:1 e	temp	eratura	
de 25°C.									55	
Tabela 6	3 Fi	nsaios de l	extraçã	o por sol	ventes pa	ara ava	liar a rela	ลดลีด	A/O à	
temperati	ura d	e 25°C							56	
Tabela 7.	Ens	aios de extra	ação p	or solventes	s para ava	liar a inf	fluência da	temp	eratura	
usando re	elaçã	o A/O de 2:′	۱						57	
Tabela 8.	Sist	emas de mis	sturas o	le Cyanex 2	272 (CX) e	D2EHF	PA (DA)		58	
Tabela 9.	Sist	emas de mis	sturas o	le Cyanex 2	272 e TBP				59	
Tabela 1	0. P	arâmetros ι	isados	na separa	ação dos	metais	através da	a técr	nica de	
extração	por s	olventes							60	
Tabela 1	2. Pa	arâmetros us	sados	na determir	nação dos	estágio	os teóricos	na e	xtração	
por solve	ntes	do cobre co	m 20%	de D2EHP	A				62	
Tabela 13	3. Dir	nensões das	s placa	s mãe					63	
Tabela 14	4. Dir	mensões das	s placa	s de vídeo.					63	

Tabela 15. Porcentagem de metais nas placas de circuito impresso e sua distribuição na fração magnética e não magnética, M indica o material após a

moagem e MA e NMA indicam fração magnética e não magnética respectivamente.

Tabela 16. Porcentagem dos metais nas placas mãe, nas placas de vídeo e em suas respectivas frações não magnética e magnética, com relação à massa total...........74

Tabela 17. Porcentagem de polímeros nas placas de circuito impresso e sua distribuição na fração magnética e não magnética, M indica o material após a moagem e MA e NMA indicam fração magnética e não magnética respectivamente.

......75

Tabela 18. Porcentagem de metais nas placas de circuito impresso e sua distribuição na fração magnética e não magnética, M indica o material após a moagem e MA e NMA indicam fração magnética e não magnética respectivamente.

Tabela 19. Balanço de massa para as placas mãe (PM)76

Tabela 20. Balanço de massa para as de placas vídeo (PV)......77

Tabela 25. Resultados dos ensaios de re-extração do alumínio e do zinco usando-se
uma relação A/O de 2:1 a temperatura ambiente113
Tabela 26. Resultados dos ensaios de re-extração do cobre usando-se uma relação
A/O de 1:1 a temperatura ambiente114
Tabela 27. Porcentagem de recuperação de metais116

	,	
SUM	ARIO	

1.	INTR	20DUÇÃO1
2.	OBJ	ETIVOS
3.	REV	ISÃO BIBLIOGRÁFICA4
3.	1.	Resíduos sólidos no Brasil4
3.2	2.	Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE's)6
3.:	3.	Reciclagem de placas de circuito impresso7
	3.3.1	. Processamento físico8
	•	Pré-tratamento das PCI's9
	•	Moagem9
	•	Separação11
	3.3.2	2. Processamento hidrometalúrgico12
	•	Lixiviação12
	•	Extração por solventes15
	√	Parâmetros operacionais que influenciam a extração por solventes17
	√	Parâmetros de avaliação da extração por solventes21
	\checkmark	Diagrama de McCabe Thiele para sistemas em contra corrente23
	\checkmark	Extração por solventes sinérgica25
	\checkmark	Extratantes usados no presente estudo28
4.	MAT	ERIAIS E MÉTODOS
4.	1.	Diagrama do processo

4.2.	Desmantelamento e redução de tamanho
4.3.	Processamento físico
4.3.7	. Moagem ou cominuição36
4.3.2	2. Separação magnética
4.4.	Caracterização
4.4.1	. Digestão em água régia
4.4.2	 Análise química por espectrometria de emissão óptica por indução de plasma (ICP-OES)40
4.4.3	3. Ensaios de perda ao fogo40
4.5.	Preparação do material para o processamento hidrometalúrgico42
4.5.′	. Rota I42
4.5.2	2. Rota II42
4.6.	Processamento hidrometalúrgico43
4.6.7	. Lixiviação43
•	Determinação das condições de lixiviação43
•	Lixiviação das amostras da Rota I48
•	Lixiviação das amostras da Rota II50
4.6.2	2. Precipitação seletiva51
4.6.3	8. Extração por solventes52
•	Determinação do tempo de reação53
•	Concentração do extratante54
•	Relação aquosa/orgânica (A/O)55

•	Avaliação da temperatura5	6
•	Misturas de extratantes5	7
4.6.4.	Separação de zinco, cobre e níquel5	9
•	Sistema de separação usando como extratante 10% de D2EHPA e 20% de D2EHPA6	0
•	Ensaios de re-extração6	2
5. RESU	LTADOS E DISCUSSÃO6	3
5.1. D	vimensões das placas de circuito impresso6	3
5.2. D	esmantelamento e redução de tamanho6	4
5.3. P	rocessamento físico6	4
5.3.1.	Moagem6	4
5.3.2.	Separação magnética6	5
5.4. C	aracterização das placas de circuito impresso6	6
5.4.1.	Ensaios de digestão em água régia6	7
5.4.2.	Análise química por espectrometria de emissão óptica por indução de plasma (ICP-OES)6	8
5.4.3.	Ensaios de perda ao fogo7	4
5.4.4.	Balanço de massa7	6
5.5. D	efinição das Rotas7	8
5.6. P	rocessamento hidrometalúrgico7	9
5.6.1.	Lixiviação7	9
•	Determinação das condições de lixiviação7	9

	•	Lixiviação das amostras da Rota I	85
	•	Lixiviação das amostras da Rota II	88
	•	Formação de precipitados nos ensaios de lixiviação	
	5.6.2.	Precipitação seletiva	93
	5.6.3.	Extração por solventes	95
	•	Determinação do tempo de reação	95
	•	Concentração do extratante	97
	•	Relação de fases aquosa:orgânica (A/O)	100
	•	Avaliação da temperatura	102
	•	Misturas de extratantes	105
	5.6.4.	Separação de zinco, alumínio, cobre e níquel.	109
	•	Ensaios de re-extração	113
	5.7.	Diagrama final do processo	115
6.	CONC	LUSÕES	117
REF	ERÊNC	CIAS BIBLIOGRÁFICAS	119

6.

1. INTRODUÇÃO

O acelerado crescimento da população mundial somado à crescente urbanização tem gerado além de desperdícios, escassez de recursos naturais e também de áreas disponíveis para a disposição final de resíduos sólidos. Além disso, fatores como o desenvolvimento econômico, o grau de industrialização e os hábitos públicos influenciam a geração de resíduos sólidos ao redor do mundo [1].

O avanço tecnológico e as políticas de consumo têm facilitado à aquisição de equipamentos elétricos e eletrônicos, aumentando o acesso da população a aparelhos elétricos e eletrônicos. Com o aumento do número de equipamentos circulando, a geração deste tipo de resíduo também tem aumentado [2]. Segundo a Política Nacional de Resíduos (PNRS) no Brasil, os resíduos de equipamentos eletro-eletrônicos são classificados como resíduos de classe I, ou seja resíduos perigosos, isto porque na sua composição esses resíduos podem conter componentes que os tornam perigosos [3,4]. No entanto, hoje em dia, certa quantidade de lixo eletroeletrônico é descartada junto com os resíduos sólidos domésticos, ocasionando danos ao meio ambiente e à saúde pública, devido à complexidade da sua composição. Dentre os resíduos sólidos com maior potencial para recuperação de diversos materiais como os metais, se encontram os resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE), sendo este, um dos fluxos de resíduos que mais cresce no mundo. Assim, a reciclagem dos resíduos eletroeletrônicos surge como uma alternativa de tratamento e reaproveitamento da sucata eletroeletrônica, pois evita a geração de impactos ambientais negativos, além de produzir ganhos econômicos [5, 6].

A reciclagem dos resíduos sólidos tem se tornado um desafio tanto em países desenvolvidos como em países em desenvolvimento, em busca de preservar o meio ambiente, pois a geração de resíduos cresce desmesuradamente dia a dia, ao ponto de se tornar um dos tópicos de maior discussão na atualidade, despertando o interesse de instituições governamentais de ensino e pesquisa e também do setor privado. Nas últimas duas décadas, a reciclagem de metais através de processos hidrometalúrgicos tem conseguido um importante espaço no setor da recuperação de metais dos resíduos eletroeletrônicos. Desta forma, políticas têm sido

desenvolvidas no âmbito ambiental para obter os melhores e mais eficientes processos hidrometalúrgicos [7].

Entre os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos, a reciclagem das placas de circuito impresso produz um interesse geral, isto porque as placas de circuito impresso têm na sua composição materiais valiosos como ouro, prata, platina e cobre, metais que possuem ganhos maiores do que a reciclagem de outro tipo de materiais como por exemplo polímeros. Atualmente estão sendo desenvolvidos vários estudos visando a recuperação dos metais das placas de circuito impresso, não só pelos ganhos ambientais mas também pelos ganhos econômicos [8-11].

Neste sentido, o presente estudo tem como propósito desenvolver uma técnica de separação e purificação de metais presentes no licor proveniente da lixiviação das placas de circuito impresso de computadores descartados através do estudo de extração por solvente. Assim, foram utilizadas técnicas de tratamento físico como redução de tamanho, cominuição e separação magnética, igualmente foram utilizadas técnicas de tratamento hidrometalúrgico como lixiviação e extração por solventes.

2. OBJETIVOS

Recuperar e purificar metais como cobre, níquel e zinco presentes nas placas de circuito impresso (PCI's) de computadores descartados, através da aplicação de técnicas hidrometalúrgicas.

- Realizar o processamento físico das placas de circuito impresso de computadores descartados visando a liberação e concentração dos materiais, através de:
 - o cominuição;
 - o separação magnética;
- Caracterizar as PCI's a fim de determinar e quantificar os materiais presentes em sua composição através de:.
 - o digestão ácida;
 - o perda ao fogo;
 - o análises químicas em ICP-OES.
- Utilizar rota hidrometalúrgica para a lixiviação dos metais presentes nas PCIs em duas etapas:
 - extração em meio sulfúrico;
 - extração em meio sulfúrico oxidante.
- Avaliar a separação e purificação de cobre, níquel e zinco presentes no licor de lixiviação sulfúrica oxidante das PCI's, por meio da aplicação de extração líquido/líquido (extração por solventes).
 - Avaliar os parâmetros que influenciam o processo de extração: relação aquosa/orgânica, concentração do extratante e temperatura.
 - Selecionar o sistema extrativo para separação do cobre, níquel e zinco usando os extratantes Cyanex 272, D2EHPA e TBP.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1.Resíduos sólidos no Brasil.

Segundo a lei 12.305 de 02 de agosto de 2010, que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos no Brasil (PNRS), entende-se por resíduo sólido qualquer [3]:

...material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.[3]

Os resíduos sólidos podem ser classificados de diferentes formas: por sua origem (doméstico, comercial, industrial, agrícola, etc.), por suas propriedades físicas (reciclável, orgânico, combustível), por seu uso original (resíduos de embalagens, resíduos de alimentos, resíduos de escritório, etc.), pelo tipo de material (metal, polímero, cerâmico), pelo seu estado físico (gasoso, líquido ou sólido), ou por seu nível de segurança (perigoso, não perigoso) [12]. No Brasil, segundo a PNRS; os resíduos sólidos possuem a seguinte classificação [3]:

I - quanto à ORIGEM:

- a) resíduos domiciliares: os originários de atividades domésticas em residências urbanas;
- resíduos de limpeza urbana: os originários da varrição, limpeza de logradouros e vias públicas e outros serviços de limpeza urbana;
- c) resíduos sólidos urbanos: os englobados nas alíneas "a" e "b";
- d) resíduos de estabelecimentos comerciais e prestadores de serviços: os gerados nessas atividades, excetuados os referidos nas alíneas "b", "e", "g", "h" e "j";
- e) resíduos dos serviços públicos de saneamento básico: os gerados nessas atividades, excetuados os referidos na alínea "c";
- f) resíduos industriais: os gerados nos processos produtivos e instalações industriais;
- g) resíduos de serviços de saúde: os gerados nos serviços de saúde, conforme definido em regulamento ou em normas estabelecidas

pelos órgãos do Sisnama e do Sistema Nacional de Vigilância Sanitária (SNVS) ;

- h) resíduos da construção civil: os gerados nas construções, reformas, reparos e demolições de obras de construção civil, incluídos os resultantes da preparação e escavação de terrenos para obras civis;
- i) resíduos agrossilvopastoris: os gerados nas atividades agropecuárias e silviculturais, incluídos os relacionados a insumos utilizados nessas atividades;
- j) resíduos de serviços de transportes: os originários de portos, aeroportos, terminais alfandegários, rodoviários e ferroviários e passagens de fronteira;
- k) resíduos de mineração: os gerados na atividade de pesquisa, extração ou beneficiamento de minérios;
- II quanto à periculosidade:
 - a) resíduos perigosos: aqueles que, em razão de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade, carcinogenicidade, teratogenicidade e mutagenicidade, apresentam significativo risco à saúde pública ou à qualidade ambiental, de acordo com lei, regulamento ou norma técnica;
 - b) resíduos não perigosos: aqueles não enquadrados na alínea "a"[3].

O aumento na geração dos resíduos sólidos, sobretudo nas grandes cidades, é devido a fatores como: o acelerado crescimento da população, a rápida urbanização, o elevado consumo de produtos e o aumento na renda familiar per capita [13, 14].

No Brasil, a geração de resíduos apresentou um aumento de 1,3% entre os anos 2011 e 2012, sendo este índice maior que a taxa de crescimento populacional urbano que foi de 0,9% [15].

Em 2012, a região sudeste, região com o maior número de habitantes do Brasil, gerou 98.712 t/dia de resíduos sólidos o que corresponde a cerca de 50% dos resíduos sólidos gerados no país (Tabela 1). Já com relação ao indicador de geração de resíduos sólidos per capita, no ano 2012, a região nordeste apresentou um indicador de 1,31kg/hab/ano sendo este o maior do país, seguido de perto pelo indicador de 1,30kg/hab/ano exibido pela região sudeste (Ver Tabela 1) [15-17]. A região sul foi a região do Brasil que apresentou a menor geração per capita, devido, provavelmente, a que possui a maior cobrança de taxa pela prestação de serviços de coleta [18].

	2008([16])		2009 ⁽ [16] ⁾		2010 ^([17])		2011 ^([17])		2012 ^([15])	
Regiões	RS total gerado (t/dia)	RS gerado per capita (kg/hab/ dia)	RS total gerado (t/dia)	RS gerado per capi ta (kg/hab/ dia)	RS total gerado (t/dia)	RS gerado per capita (kg/hab/ dia)	RS total gerado (t/dia)	RS gerado per capita (kg/hab/ dia)	RS total gerado (t/dia)	RS gerado per capita (kg/hab/ dia)
Norte	11.333	1,00	12.072	1,05	12.920	1,11	13.658	1,15	13.754	1,15
Nordeste	42.437	1,21	47.665	1,25	40.045	1,29	50.962	1,30	51.689	1,31
Centro- Oeste	12.355	1,05	13.907	1,16	15.539	1,25	15.824	1,25	16.055	1,25
Sudeste	83.180	1,09	89.460	1,20	96.134	1,29	97.293	1,29	98.215	1,30
Sul	17.353	0,77	19.624	0,86	20.452	0,88	20.777	0,89	21.345	0,91
Brasil	169.658	1,08	182.728	1,15	195.090	1,21	198.514	1,22	201.058	1,23

Tabela 1. Quantidade de resíduos sólidos (RS) gerados no Brasil entre 2008 e 2012 [15-17].

3.2. Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE's)

A Comissão de Estudo CE 03:111.01-009, encarregada pela elaboração do projeto de norma sobre a ação dos recicladores de Resíduos de Equipamentos eletroeletrônicos (REEE's) no Brasil, define os equipamentos eletroeletrônicos (EEE) como sendo:

Equipamentos, partes e peças cujo adequado funcionamento depende de correntes elétricas ou campos eletromagnéticos, bem como os equipamentos para geração, transmissão, transformação e medição dessas correntes e campos, podendo ser de uso doméstico, industrial, comercial e de serviços.[3]

A mesma comissão também define REEE's como:

"...equipamentos eletroeletrônicos, partes e peças que chegaram ao final da sua vida útil ou o uso foi descontinuado [3]."

Os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos tem se convertido num problema global. O avanço tecnológico, o curto ciclo de vida dos produtos, aliado ao acelerado consumo geram a cada dia milhões de toneladas de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos no mundo. Segundo a UNEP (Programa para o Meio Ambiente das Nações Unidas), no ano 2006, a produção mundial de REEE foi entre 20 e 50 milhões de toneladas, o que representa entre 1 - 3% dos resíduos sólidos urbanos produzidos por ano, sendo que os principais geradores foram Europa, Estados Unidos e Austrália [6], [7], [19].

Nos últimos anos, vários países têm tomado consciência do problema e, portanto, desenvolvido políticas para controlar e regulamentar o tratamento dos REEE's. No Brasil, no ano 2010, foi criada a lei que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). Segundo esta política, os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos são considerados resíduos perigosos, pois na sua composição apresentam componentes tóxicos que podem causar danos ao meio ambiente e à saúde pública. De fato, os REEE's podem conter metais tóxicos como: cadmio, bário, cobalto, chumbo, cromo hexavalente, níquel, lítio; assim como compostos orgânicos persistentes (dioxinas, furanos, retardantes de chama, cloretos de polivinilo). No entanto, do ponto de vista econômico, os REEE possuem materiais valiosos que podem ser recuperados, como é o caso de alguns metais que possuem valor agregado [3, 5, 20].

3.3. Reciclagem de placas de circuito impresso.

As placas de circuito impresso (PCI's) são parte fundamental da maioria dos equipamentos eletroeletrônicos e, quando descartadas, são classificadas como resíduos de equipamentos eletroeletrônicos. As PCI's são compostas por finas camadas de resina epóxi, cobre e/ou fibra de vidro. Além disso, contêm elementos eletrônicos que possuem metais preciosos como prata, ouro e paládio. As PCI's, no entanto, também podem possuir materiais tóxicos como chumbo, gálio, arsênio, antimônio, retardantes de chama entre outros [21].

Em suma, os materiais que compõem as PCI's podem ser classificados em três grupos: metais, cerâmicos e polímeros. A composição destes grupos nas PCI's varia entre uma placa e outra, dependendo do tipo de equipamento eletroeletrônico, da marca e da idade [22]. Por exemplo, Yang et al. (2009) estudaram a composição de placas de circuito impresso de computadores encontrando que em média a quantidade de cobre era de aproximadamente 25% [23], enquanto a quantidade de

cobre achada em placas de circuito impresso de computadores em estudo desenvolvido por Goosey and Kellner (2002) foi de 16% [24]. Entretanto, Yamane at al. (2011) estudaram a composição das placas de circuito impresso de computadores e de celulares encontrando que a quantidade de cobre nas placas era de 20,9% e 34,5% em peso, respectivamente [25].

Da mesma forma, as frações não metálicas também apresentam algumas variações. Veit et al. (2006), Zhang e Forssberg (1999), Park e Fray (2009) obtiveram que a quantidade de metais, cerâmicos e polímeros em placas de circuito impresso de computadores era de aproximadamente 40%, 30% e 30% em peso, respectivamente [26-28]. Resultado similar foi apresentado por Yamane et al. (2011), que reportaram porcentagens em peso de 45% de metais, 27% de polímeros e 28% de cerâmicos [25]. Entretanto Wu et al. (2008) quantificaram nas placas de circuito impresso de celulares 13% em peso de cerâmicos, 50% em peso de polímeros e 37% em peso de metais [29].

Como pode ser observado, a composição das placas de circuito impresso é complexa. Tais resíduos, contém vários tipos de materiais incluindo materiais valiosos como os metais preciosos (ouro e prata) e elementos perigosos como o cadmio, chumbo etc. Tal complexidade tem gerado interesse no estudo do tratamento e reciclagem das PCI's [30, 31].

Atualmente são empregados dois tipos de processos para reciclar as PCI's: (i) os processos térmicos, que incluem técnicas de tratamento metalúrgico como a pirólise, e (ii) os processos não térmicos, que empregam técnicas hidrometalúrgicas e de processamento físico. Na indústria, as técnicas de processamento físico e hidrometalúrgico são amplamente usadas para reciclar as PCI's, uma vez que não geram poluentes gasosos tóxicos como as dioxinas e furanos [31, 32].

3.3.1. Processamento físico

O processamento físico de PCI's é principalmente usado para concentrar o material metálico. A fração que contem os metais pode ser tratada posteriormente

usando processos eletroquímicos e/ou hidrometalúrgicos, a fim de separar os metais presentes [33-36].

Geralmente, o processamento físico pode ser dividido em três etapas: pré-tratamento, moagem e separação.

• Pré-tratamento das PCI's

O pré-tratamento das PCI's envolve classificação e desmantelamento de componentes e materiais que podem ser reusados. O desmantelamento consiste da separação de diferentes componentes e materiais. Na prática o desmantelamento é uma etapa essencial, uma vez que [37]:

- a) devem ser retirados componentes perigosos,
- b) podem ser reutilizados componentes que encontram-se em condições aptas de funcionamento,
- c) podem ser desmantelados componentes valiosos, e
- d) podem ser retirados outros componentes que precisam tratamento especial como baterias e capacitores [37].

Na última década, pesquisas na área de desmantelamento têm gerado várias patentes. No entanto, no processo de desmantelamento a pesquisa mais atraente parece ser o uso de robôs, contudo, na atualidade, só existem projetos pilotos de desmantelamento automatizado de PCI's, teclados e monitores [38-41].

• Moagem

A moagem é uma técnica de redução de tamanho que permite obter peças de tamanho menor às alimentadas ao processo. Esta técnica reduz o tamanho das partículas pelas combinação de forças de impacto, compressão, abrasão e atrito, até alcançar o tamanho desejado para obter liberação do material de interesse, o qual é geralmente concentrado em subsequentes etapas [42, 43].

A etapa de moagem é realizada em equipamentos denominados moinhos. Os moinhos foram projetados para gerar partículas com tamanhos previsíveis, no entanto, este fato é observado para partículas com tamanhos maiores, sendo que as partículas finas geradas não estão sob este tipo de controle. Porém, quando a alimentação do sólido ao moinho é homogênea, tanto no tamanho das partículas como na estrutura física e química, a morfologia das partículas obtidas como produto irão ser similares e uniformes, em caso contrário, os tamanhos dos grãos podem ser variados. Os moinhos comumente utilizados na moagem são: moinho cilíndrico (barras, bolas ou seixos), moinho de martelos, moinhos de discos, moinho vibratório, moinho de rolos (Ver Figura 1) [42, 43].



Figura 1. Diagrama esquemático de: a) Moinho cilíndrico; b) Moinho de alta pressão; c) Moinho de discos e d). Moinho de martelos [42, 43].

Na reciclagem de placas de circuito impresso a moagem é uma etapa decisiva, tanto nas técnicas que usam o processamento físico quanto nas que empregam métodos hidrometalúrgicos, uma vez que seus principais objetivos são: (i) liberar os metais presentes nas placas e (ii) expor a superfície das partículas visando aumentar área de contato para ataque com reagentes, com microrganismos e/ou com equipamentos de separação física que poderiam ser usados em etapas subsequentes de tratamento. A superfície exposta, assim como a liberação dos metais, influencia diretamente a reciclagem das PCI's, pois elas podem afetar o grau de recuperação dos materiais [30, 41, 44].

• Separação

Inclui técnicas como separação magnética e separação eletrostática. A separação magnética utiliza as propriedades magnéticas dos materiais para separar as partículas magnéticas das partículas não magnéticas. A capacidade de separação da técnica depende do grau de liberação dos materiais, do tamanho das partículas e das condições de operação do equipamento usado. A técnica utiliza separadores magnéticos de alta e baixa intensidade, e podem ser classificados em separadores de via úmida ou via seca. A escolha do tipo de separador é determinada por vários fatores do processo que se pretende desenvolver, contudo, os principais itens a considerar são a distribuição do tamanho de partícula, a distribuição das propriedades magnéticas das partículas a serem separadas e o rendimento do separador magnético usado no processo [31, 38, 45, 46].

Já a separação eletrostática utiliza a diferença de condutividade elétrica e a polaridade das partículas para promover a separação entre materiais. Na separação eletrostática, um alimentador vibratório transporta o material moído até um rolo giratório no qual é gerado um campo de alta voltagem. Então, as partículas são bombardeadas com íons e submetidas à indução eletrostática. As partículas de metal são descarregadas rapidamente no eletrodo terra, enquanto as outras partículas, que ainda se encontram carregadas, ficam presas ao rolo giratório até serem despejadas em outros recipientes. Dessa forma, o material é separado numa fração condutora, numa fração não condutora e numa fração mista [11, 38, 45, 47].



Figura 2. Diagrama esquemático de um separador eletrostático [45].

3.3.2. Processamento hidrometalúrgico

O processamento hidrometalúrgico das PCI's é utilizado para recuperar os metais presentes nas placas. Nesta etapa o material proveniente do processamento físico é tratado usando processos químicos e/ou biológicos visando obter os materiais de interesse separadamente. A reciclagem hidrometalúrgica abrange operações de lixiviação e purificação da solução lixiviada através de técnicas de extração por solventes, adsorção ou troca iônica, por exemplo. Em seguida, o metal pode ser recuperado usando técnicas eletrolíticas, redução química ou cristalização [41, 48-50].

Lixiviação

A lixiviação é a primeira etapa do processamento hidrometalúrgico. A técnica consiste na dissolução dos metais desde os sólidos que os contém para uma solução aquosa. As soluções lixiviantes mais comuns na recuperação dos metais preciosos (como ouro e prata) incluem cianetos, tiossulfatos, haletos e tioureia. Entretanto, na lixiviação de metais base contidos nas PCI's é comum a utilização de ácido sulfúrico como agente lixiviante e peróxido de hidrogênio com agente oxidante [51-54].

O processo de lixiviação pode ser afetado por parâmetros como o potencial de oxirredução (Eh) e o pH. Os diagramas de Pourbaix são gráficos de pH vs Eh que descrevem o comportamento dos metais frente a um agente lixiviante em uma determinada temperatura. Estes diagramas apresentam diferentes regiões, nas quais o metal pode se encontrar na forma solúvel o insolúvel, tal como pode ser observado na Figura 3 [55, 56].



Figura 3. Diagrama de E/pH [55].

Há mais de um século que os cianetos são usados como agentes lixiviantes do ouro na mineração. A dissolução do ouro numa solução é basicamente um processo eletroquímico que segue a Equação 1 e a Equação 2 [57, 58]:

$$4Au + 8CN^- \rightarrow 4Au(CN)_2^- + 4e^-$$
 Equação 1
 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ Equação 2

A lixiviação que usa haletos inclui o emprego de cloretos, brometos e iodetos, pois, dependendo das condições químicas da solução, metais como o ouro formam complexos com estes haletos. Dos três agentes, só o cloreto tem sido utilizado como agente lixiviante em escala industrial. Mas, devido ao alto poder corrosivo deste sistema, os equipamentos empregados para a lixiviação com cloreto requerem de um alto investimento, uma vez que devem ser fabricados com um aço inoxidável especial e revestidos com borracha [59].

A lixiviação com tiouréia tem despertado maior interesse como possível reagente alternativo à cianetação de prata e ouro. Este fato é devido a que a tiouréia não é tóxica como o cianeto. Além disso, a tiouréia tem a capacidade de reagir com ouro e prata em solução aquosa formando complexos catiônicos estáveis e, dessa forma, os metais ficam dissolvidos na fase aquosa [60, 61].

A lixiviação com tiossulfato emprega hidróxido de amônio e sulfato de cobre. O hidróxido de amônio é necessário na reação, pois evita uma possível passivação do ouro pela formação de camadas de enxofre resultantes da decomposição do tiossulfato. Entretanto, o sulfato de cobre acelera a dissolução do ouro, uma vez que o sulfato funciona como catalizador da reação. Em comparação com o processo tradicional de cianetação, o processo que emprega tiossulfato pode apresentar maior eficiência e versatilidade, além de um menor impacto ambiental [62, 63].

A lixiviação de cobre pode ser feita usando ácido sulfúrico como lixiviante e peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Já a lixiviação de níquel, zinco e ferro pode ser realizada usando ácido sulfúrico como agente lixiviante. Vários estudos [10, 53, 54, 64] têm avaliado condições como relação sólido-líquido, temperatura, e tempo de reação. Oh Lee et al. (2003) conseguiram lixiviar 100% do cobre e zinco depois de 8h de reação, com temperatura de 85°C e relação sólido-líquido de 1:100 (g:mL) usando ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio [64]. Enquanto, Yang, H. Liu, J. e Yang, J. (2011) obtiveram porcentagens de recuperação de cobre superiores a 90% usando temperatura de 23°C, relação sólido-líquido 1:10 (g:mL) de ácido sulfúrico com peróxido de hidrogênio e tempo de reação de 3h [53].
Na Equação 3 é apresentado o mecanismo de dissolução para o cobre usando ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio:

 $Cu + H_2O_2 + H_2SO_4 \leftrightarrow CuSO_4 + 2H_2O$ Equação 3

• Extração por solventes

A extração por solventes (ver Figura 4) é uma técnica de separação seletiva que usa a diferença de solubilidades das espécies dissolvidas, num sistema de duas fases, para realizar a separação do metal na fase de interesse. Esta técnica emprega uma fase aquosa, na qual normalmente se encontram os solutos, e uma fase orgânica composta por um diluente e um agente extratante [65].





Os íons dos metais são extraídos da fase aquosa para a fase orgânica na forma de complexos orgânicos solúveis neutros. Quando os metais se encontram solubilizados na fase aquosa, normalmente se apresentam como íons hidratados. Estes íons metálicos podem ser extraídos, por exemplo, mediante extratantes neutros ou de solvatação, substituindo ou removendo as moléculas de água para formar um complexo estável orgânico. Em outras palavras, as espécies metálicas que normalmente são hidrofílicas são transformadas em espécies hidrofóbicas [66].

O sistema de extração por solventes é descrito por meio de equações químicas reversíveis listadas na Tabela 2 [65].

Tipo de Extratante	Reações			
Ácido	$M^{z+}{}_{(aq)} + zHA_{(aq \ ou \ org)} \leftrightarrow MA_{z(org)} + zH^{+}_{(aq)}$			
Básico ou íon par	$(n-z)R_4N^+_{(aq\ ou\ org)} + MX_n^{(n-z)-}_{(aq\)} \leftrightarrow (n-z)R_4N^+MX_n^{(z-n)-}_{(org)}$			
Solvatação	$MX_{z(aq)} + mS_{(org)} \leftrightarrow MX_{z}S_{m(org)} + mH_{2}O$			

Tabela 2. Mecanismos de reação segundo o tipo de extratante [65].

Os extratantes usados podem ser extratantes ácidos, de íon par ou básicos ou agentes de solvatação.

A extração usando extratantes ácidos é influenciada diretamente pela acidez da solução, ou seja, quando o pH aumenta a extração do metal também aumenta, caso contrário quando o pH diminui a re-extração dos metais é favorecida. Este tipo de extratante envolve ácidos carboxílicos, ácidos organofosforados, quelantes ácidos, e também abrange compostos derivados de β -dicetonas, hidroximas e 8-hidroxiquinonas [65].

Os extratantes básicos são, principalmente, aminas e os halogenetos de amônio. Este tipo de extratante precisa da presença de um complexo aniônico metálico estável para formar pares iônicos de complexos que possam ser extraíveis. Os extratantes básicos funcionam através de troca iônica, só que com ânions de metais. Assim, a extração vai depender da capacidade do metal em formar complexos aniônicos e, portanto, um número restrito de metais pode formar tais complexos, entre eles encontram-se: o urânio e as terras raras [65, 66].

Já os extratantes de solvatação agem ao redor do complexo metálico aquoso substituindo as moléculas de água de solvatação para que as espécies se tornem lipofílicas, ou seja, aumentam a capacidade de dissolução dos metais na fase orgânica. Este tipo de extratantes inclui álcoois, éteres, ésteres, amidas e cetonas com compostos como dibutil-carbitol, nonilfenol, isobutilmetilcetona, entre outros [65].

✓ Parâmetros operacionais que influenciam a extração por solventes

Dentre os principais parâmetros que influenciam a extração por solventes encontram-se parâmetros como: pH, concentração do extratante e temperatura.

O pH ou grau de acidez de um sistema influencia diretamente o processo de extração por solventes, no caos de extratantes ácidos ou quelantes. Isto porque estes extratantes liberam íons H⁺ no momento da extração do metal. Assim, quanto maior for a quantidade do metal extraído maior será a liberação dos ions H⁺, o que gera uma diminuição do valor do pH e por conseguinte uma redução na extração do metal. A Equação 4 apresenta mecanismo de reação do extratante com o metal [67].

$$M^{n+} + \overline{nHA} \leftrightarrow \overline{MA_n} + nH^+$$
 Equação 4

Onde M representa o metal, n o grau de oxidação do metal, HA o extratante e MA o complexo formado entre o extratante e o metal.

Além disso, a porcentagem de extração diminui a pH básicos como resultado da hidrólise do metal. Segundo Ritcey (2006), para extratantes ácidos ou do tipo quelante, a máxima porcentagem de extração é atingida exatamente no pH antes de acontecer a hidrolise do metal [66]. A Figura 5 apresenta o comportamento da extração do metal em função do pH.



Figura 5. Efeito do pH na extração por solventes [66].

O efeito do pH também é refletido no coeficiente de extração. Por exemplo, em operações de extração por solventes conservando-se uma relação A/O de 1 é observado que:

- para um metal com numero de oxidação igual a um (n= 1) o aumento do pH em uma unidade irá a ocasionar um aumento no coeficiente de distribuição de uma ordem de grandeza.
- para um metal com numero de oxidação igual a dois (n= 2) o aumento do pH em uma unidade irá a ocasionar um aumento no coeficiente de distribuição de dez ordens de grandeza.

Na Figura 6 é representado o efeito do pH no coeficiente de extração para metais com números se oxidação de 1, 2, 3 e 4 [67].



Figura 6.Efeito do pH segundo o número de oxidação do metal [66].

A temperatura também afeta a extração por solventes uma vez que ela tem influencia sobre o equilíbrio da extração, a cinética da transferência do metal, a solubilidade das espécies extraídas, a separação das fases e as perdas por arraste. Geralmente, a velocidade de uma reação química é duas vezes maior quando a temperatura é elevada 10°C, assim, na extração por solventes, normalmente, a eficiência dos extratantes aumenta com o aumento da temperatura. Um exemplo do efeito da temperatura sobre a extração do cobalto e níquel com uma mistura 15% D2EHPA (ácido di-2-ethil-hexil fosfórico) e 5% TBP (tributilfosfato) é apresentado na Figura 7, na qual se pode observar que o aumento da temperatura favorece a extração do cobalto e desfavorece a extração do níquel, aumentando, assim a seletividade na extração do cobalto [56].



Figura 7. Efeito da temperatura na extração seletiva do cobalto e níquel usando 15% de D2EHPA e 5% de TBP [56].

Murcia Santanilla (2012) [68] estudou a influência dos parâmetros do processo de extração por solventes sobre a porcentagem de extração de ferro, zinco, níquel e alumínio decorrentes do processo de lixiviação de placas de circuito impresso de telefones celulares utilizando Cyanex 272 como extratante [68]. Este estudo verificou que a variação do pH influencia diretamente o processo de extração por solventes, sendo que cada metal possui uma faixa de pH específica, o que faz com que seja possível a extração seletiva de cada metal. Além disso, o estudo também revelou que o aumento na concentração de Cyanex 272 não representa um incremento significativo nas porcentagens de extração, exceto em pH 3,0, pois o aumento na concentração do extratante de 10% e 20% para 30% provocou um aumento de 20% na porcentagem de extração [68].

Oishi et al. (2007) estudaram a purificação e recuperação de cobre através de extração por solventes de licores de lixiviação de placas de circuito impresso. Eles observaram que num sistema sulfúrico de lixiviação, usando-se LIX 26 como extratante, era possível atingir uma porcentagem de extração de chumbo, manganês, níquel, alumínio, ferro, cobre e zinco superior a 92 % [69]. Porém, quando se utilizou um sistema clorídrico, a extração de zinco teve uma queda na

porcentagem de extração de aproximadamente 40%. Este resultado está de acordo com a literatura, já que em meio clorídrico as ligações são mais estáveis termodinamicamente, dificultando o processo de extração [69].

Já Barandas et al.(2007) analisaram a recuperação de cobalto oriundo de baterias níquel metal-hidreto via extração seletiva com Cyanex 272, variando a concentração do extratante em querosene entre 5-50%. O estudo verificou que quando usadas soluções diluídas do extratante o processo foi mais seletivo para o cobalto (Co⁺²), pois a concentração deste metal foi aproximadamente dez vezes menor do que a concentração do níquel (Ni⁺²). Assim o melhor sistema para a extração do cobalto foi o que empregou 5% em volume do extratante [70].

✓ Parâmetros de avaliação da extração por solventes

O coeficiente de distribuição, o fator de separação e a porcentagem de extração são os principais parâmetros que permitem medir a eficiência de extração de uma determinada espécie.

O coeficiente de distribuição é definido como a relação entre as concentrações de um soluto A entre a fase aquosa e a fase orgânica, quando o equilíbrio é atingido. Isto quer dizer que, quanto mais eficiente for à extração maior será o coeficiente de distribuição. O coeficiente de distribuição também é conhecido como fator de distribuição e é representado pela Equação 5 [56, 71].

$$D_A = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}}$$
 Equação 5

Onde D_A é o coeficiente de distribuição da espécie A, [A]_{aq} é a concentração da espécie A na fase orgânica e [A]_{org} a concentração da espécie A na fase aquosa no equilíbrio.

Agora, o fator de separação é outro parâmetro utilizado na avaliação da extração por solventes. Este fator permite medir a efetividade que possui um solvente para separar duas espécies A e B contidas numa solução, ou seja, permite quantificar a seletividade do solvente para separar individualmente dois componentes. Quando o fator de separação é maior do que um a extração pode ser

realizada, mas se o fator for igual ou menor do que um, a separação não pode ser feita. A Equação 6 define o fator de separação como [72]:

$$S = \frac{\frac{[A]_{aq}}{[A]_{org}}}{\frac{[B]_{aq}}{[B]_{org}}} = \frac{[D]_A}{[D]_B}$$
Equação 6

Onde D_A e D_B são os coeficientes de distribuição das espécies A e B respectivamente, $[A]_{org}$ e $[B]_{org}$ são as concentrações das espécies A e B na fase orgânica respectivamente, $[A]_{aq}$ e $[B]_{aq}$ as concentrações das espécies A e B na fase aquosa no equilíbrio.

Já a porcentagem de extração permite calcular a quantidade em massa do soluto A que foi extraída pela fase orgânica. Na indústria, a porcentagem de extração é mais empregada do que o coeficiente de extração, pois é considerada mais prática. Este parâmetro pode ser deduzido a partir do balanço de massa do processo de extração por solventes. Assim, Quando a relação aquosa/orgânica (A/O) é igual a um, a porcentagem de extração é determinada matematicamente pela Equação 7, além disso, pode ser relacionada com o coeficiente de distribuição através da Equação 8 [56, 71].

$$\% E = \frac{[A]_{aq}^{0} - [A]_{aq}}{[A]_{aq}^{0}} x \ 100\%$$
 Equação 7

$$\% E = \frac{100 D_A}{(1 + D_A)}$$
 Equação 8

Onde %E é a porcentagem de extração, [A]⁰_{aq} é a concentração inicial da espécie A na fase aquosa e [A]_{aq} a concentração final da espécie A na fase aquosa.

Além disso, quando a relação aquosa/orgânica (A/O) é diferente de um, a porcentagem de extração é determinada matematicamente pela Equação 9.

$$\% E = 100 D_A \left(\frac{1}{\frac{V_{Aq}}{V_{org}} + D_A} \right)$$
 Equação 9

Onde V_{aq} é definido como o volume da fase aquosa e Vorg é definido como o volume da fase orgânica.

✓ Diagrama de McCabe Thiele para sistemas em contra corrente.

Um sistema em contracorrente é um sistema onde a vazão de uma corrente possui direção oposta à vazão da outra corrente com que a primeira vazão interage. No processo de extração liquido-liquido a alimentação da fase aquosa num sistema em contra corrente é feita no ultimo estagio, enquanto a alimentação da fase orgânica é feita no primeiro estagio de extração. Este tipo de sistema de extração é mais eficiente do que o sistema que emprega a vazão em concorrente. A Figura 8 apresenta um sistema de extração liquido-liquido em contracorrente para N estágios [73].





O número de estágios teóricos para realizar o processo de extração por solventes em contracorrente é determinado através de um balanço de massa geral do processo. A Equação 10 expressa um balanço de massa de um metal m num sistema de extração em contracorrente com N estágios [73].

$$C_{(N)Org}Q_{Org} + C_{(1)Aq}Q_{Aq} = C_{(O)Org}Q_{Org} + C_{(N+1)Aq}Q_{Aq}$$
 Equação 10

Onde:

- Qorg é a vazão da fase orgânica,
- Q_{aq} é a vazão da fase orgânica,
- C_{(N)Org} é a concentração do metal m na fase orgânica no estagio N,
- C_{(1)Aq} é a concentração do metal na fase aquosa no estagio 1,
- C_{(O)Org} é a concentração do metal m na fase orgânica no estagio 0, ou seja, é a concentração do metal m.na alimentação da fase orgânica.
- C_{(N+1)Aq} é a concentração do metal m na fase aquosa no estagio N+1, ou seja, é a concentração do metal na alimentação da fase aquosa.

Fazendo um rearranjo da Equação 10 obtém-se a Equação 11, a qual representa a equação da linha de operação [73].

$$C_{(N)Org} = \frac{Q_{Aq}}{Q_{Org}} (C_{(N+1)Aq} - C_{(1)Aq}) + C_{(0)Org}$$
 Equação 11

Outra linha que pode ser tracejada é a isoterma de extração, a qual faz referência ao equilíbrio do processo, além de representar o limite termodinâmico da operação, ao mesmo tempo que a linha de operação representa o limite de balanço de massa quando a operação se encontra em estado estacionário. Normalmente a linha de operação e a isoterma de extração são plotadas no mesmo gráfico, o qual é conhecido como o diagrama de McCabe-Thiele [73].

O diagrama de McCabe (Figura 9) é um gráfico utilizado na resolução de problemas de destilação e separação. Este método permite determinar o número de contatos, em contracorrente que são necessários para extrair o metal de interesse [74].



Figura 9. Diagrama de Mc Thiele [56].

O primeiro passo para construir o diagrama é traçar a isoterma de operação. Esta isoterma é levantada a partir da realização de testes laboratoriais mudando a relação A/O. O segundo passo consiste em tracejar uma linha vertical que intercepte o eixo X no valor da concentração inicial do metal na solução aquosa. O terceiro passo compreende a elaboração da linha de operação, cujo coeficiente de regressão corresponde a relação A/O entre as fases. O quarto passo, abrange a construção das linhas de extração teóricas. Neste passo é necessário localizar o ponto de interseção entre a linha vertical que representa a concentração inicial do metal na fase aquosa e a linha de operação, a partir deste ponto será levantada uma linha horizontal (paralela ao eixo X) até a isoterma de extração, desde esta intersecção é então tracejada uma linha vertical (paralela ao eixo Y) que desce até a linha de operação, determinado assim o primeiro contato teórico. Os outros contatos são determinados repetindo o último passo [67].

✓ Extração por solventes sinérgica

A combinação de um extratante com outro extratante pode resultar em um aumento na extração de um íon metálico e pode dar origem a um fenômeno chamado sinergismo. Em algumas ocasiões, a mistura de dois extratantes pode elevar a extração de um metal em comparação com a extração atingida por cada um dos extratantes separadamente. O sinergismo de uma mistura pode ser medido através do fator sinérgico apresentado na Equação 12 [65, 75].

$$SF = \frac{D_{AB}}{D_A + D_B}$$
 Equação 12

Onde D_{AB} é o coeficiente de distribuição do íon metálico utilizando-se a mistura dos extratantes A e B, D_A é o coeficiente de distribuição do metal com o extratante A e D_B é o coeficiente de distribuição do metal com o extratante B. Segundo a Equação 12, quanto maior o fator sinérgico, maior será o sinergismo da mistura [65, 75].

Os sistemas sinérgicos podem ser formados por misturas de:

- Dois extratantes ácidos;
- um extratante ácido e um extratante básico;
- dois extratantes básicos;
- dois agentes de solvatação,
- um agente de solvatação e um extratante ácido.

O sistema sinérgico mais comum é o formado por uma mistura de um extratante ácido e um agente de solvatação. Este sistema é amplamente utilizado, uma vez que o agente de solvatação atua sobre o íon metálico formando ligações onde o extratante ácido não consegue formar, ou seja, o agente de solvatação tenta suprir as ligações faltantes para atingir o número de coordenação do metal. Deste modo, um sistema formado por um extratante ácido bidentado, um agente de solvatação e um íon metálico bivalente com um número de coordenação de seis apresentará o comportamento descrito pela Equação 13 [65].

$$M^{+2}_{aq} + 2H(L-L)_{org} + 2S \leftrightarrow M(L-L)_2 S_{2_{org}} + 2H^+_{aq} + xH_2 0$$
 Equação 13

Onde M é o metal, H(L-L) é o extratante ácido e S é o agente de solvatação.

O agente de solvatação age no sistema aumentando o caráter lipofílico do complexo formado pelo metal e o extratante ácido, pois substitui as moléculas de

água por moléculas de solvatação. Portanto, promove o aumento na solubilidade do metal na fase orgânica e aumenta o coeficiente de distribuição [65]. Um exemplo do efeito sinérgico pode ser observado na Figura 10.



Figura 10. Extração sinérgica de urânio em ácido nítrico usando misturas de Tenoiltrifluoracetona (TTA) e TBP, ou TBPO[65].

A química envolvida nos efeitos sinérgicos das misturas é complexa e ainda não é compreendida totalmente. No entanto, vários pesquisadores trabalham no campo visando aproveitar os efeitos sinérgicos das misturas [76-78].

Zhu et al.(2012) estudaram o efeito sinérgico de uma mistura dos extratantes LIX 63, Versatic 10 e TBP em Shellsol D70 para separar cobre, níquel, zinco e cobalto de um meio clorídrico, contendo manganês e cálcio. Após um único contato da fase orgânica com a solução sintética em pH entre 0,14 e 0,80, relação A/O de 1:2 e 40°C, a porcentagem de extração de cobre foi maior do que 95% para o cobre, aproximadamente 12% para o níquel e desprezível para o zinco e cobalto. Este comportamento foi explicado pelo fato do cobre se encontrar na solução aquosa numa maior concentração do que os outros metais, portanto o cobre formou a maioria das ligações com os extratantes, não deixando sítios disponíveis para os

outros metais formarem ligações com os extratantes e conseguirem serem extraídos [79].

No mesmo estudo realizado por Zhu et al.(2012) foi analisado o efeito sinérgico da mistura dos extratantes Alamine 336 e TBP em Shellsol D70 para extrair Ni, Zn, Co e Mn do refinado obtido após a extração do cobre. A solução aquosa foi submetida a um único contato com a fase orgânica a 40°C, relação A/O de 1:1 e pH entre 0,5 e 3,5. Os resultados mostraram que em pH 3,5 foi obtida uma porcentagem de extração de 99% para o zinco, 87% para o cobalto, 43% para o manganês e desprezível para o níquel. Este resultado indica que através deste procedimento cobalto e zinco podem ser separados eficientemente do níquel [79].

Já Pranolo, Zhang e Cheng (2010) desenvolveram um sistema sinérgico de extração por solventes para a separação do cobalto e lítio de um licor sulfúrico proveniente da lixiviação de baterias íon-lítio. O sistema sinérgico era formado por uma mistura de Acorga M5640 e lonquest 801 em Shellsol D70, e a solução aquosa continha níquel, cobre, cobalto, ferro, alumínio e lítio. O estudo foi realizado com relações A/O de 1:2; 1:1; 2:1, 5:1, temperatura ambiente e pH entre 0,5 e 7. Os resultados mostraram que em pH 4,0 e relação A/O de 2:1 cobre, ferro e alumínio podem ser separados do cobalto, níquel e lítio usando três contatos com a mistura sinérgica [80].

✓ Extratantes usados no presente estudo

• Cyanex 272

O Cyanex 272 é um extratante ácido pertencente à família dos ácidos organfosfônicos (Figura 11). Este extratante extrai os metais através do mecanismo de troca de íons. O Cyanex 272 é usado principalmente na separação de níquel e cobalto, porém, pode ser empregado em processos de purificação e separação de ferro, zinco, lantanídios e outros metais [74].



Figura 11. Ácido 2,4,4-trimetil-pentil fosfínico (Cyanex 272) [81].

Usualmente, todo processo de extração por solventes abrange a construção da curva de extração de metais em função do pH de reação. Na Figura 12 é apresentada a curva de extração de vários metais de um meio sulfúrico usando-se Cyanex 272 [82].





Vários estudos [70, 83-85] de extração por solventes com Cyanex 272 têm sido desenvolvidos tanto na área de mineração como na área de reciclagem. Tais estudos analisaram o comportamento do Cyanex 272 frente a diferentes soluções aquosas.

Kang, J. et Al. (2010) aplicaram a técnica de extração por solventes para recuperar cobalto de um licor sulfúrico proveniente da lixiviação de baterias íon lítio descartadas. O estudo, que empregou o Cyanex 272 como extratante, mostrou que o porcentagem de extração de cobalto aumenta com o aumento do pH, sendo que

para o intervalo de pH de 5,5-6 a porcentagem de extração atingida é de aproximadamente 97% [86]. Resultado similar ao apresentado pelo fabricante Cytec [82] (ver Figura 12).

Entretanto, Sarangi, Reddy, e Das (1999) estudaram a extração de níquel e cobalto de um licor clorídrico usando Cyanex 272. Analogamente ao trabalho desenvolvido por KANG, J. et al (2010), o estudo mostrou que a porcentagem de extração para o cobalto aumenta quando pH é aumentado, resultado similar foi encontrado para o níquel. Porém, valores de pH entre 5,5 e 6 reportaram porcentagens de extração entre 60 e 80% [85].

o D2EHPA

O extratante di-2-etilhexil fosfórico, conhecido comercialmente como D2EHPA, também é um extratante ácido que faz parte da família dos ácidos organofosfônicos. Esta família tem como característica a tendência à formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas do extratante, provocando a formação de estruturas dimérica, como apresentado na Figura 13 [87].

$$\begin{array}{c} \operatorname{CH}_3(\operatorname{CH}_2)_3\operatorname{CH}(\operatorname{C}_2\operatorname{H}_3)\operatorname{CH}_2\operatorname{O} & \circ & & \operatorname{HO} & \circ & \operatorname{CH}_2(\operatorname{C}_2\operatorname{H}_3)\operatorname{CH}(\operatorname{CH}_2)_3\operatorname{CH}_3 \\ & & & & & \\ \operatorname{CH}_3(\operatorname{CH}_2)_3\operatorname{CH}(\operatorname{C}_2\operatorname{H}_3)\operatorname{CH}_2\operatorname{O} & & & \circ & & \\ & & & & & \\ \operatorname{CH}_3(\operatorname{CH}_2)_3\operatorname{CH}(\operatorname{C}_2\operatorname{H}_3)\operatorname{CH}_2\operatorname{O} & & & & \\ \end{array}\right) \xrightarrow{P} & & & & \\ \operatorname{CH}_3(\operatorname{CH}_2)_3\operatorname{CH}(\operatorname{C}_2\operatorname{H}_3)\operatorname{CH}_2\operatorname{O} & & & \\ \operatorname{CH}_3(\operatorname{CH}_2)_3\operatorname{CH}(\operatorname{C}_2\operatorname{H}_3)\operatorname{CH}_2\operatorname{O} & & & \\ \end{array}\right)$$

Figura 13. Estrutura molecular dimérica do D2EHPA [87].

A interação de vários metais ao serem misturados com o D2EHPA, pode ser observada na Figura 14, na qual é representada a porcentagem de extração em função do pH.



Figura 14. Extração de metais de um meio sulfúrico usando D2EHPA [56].

O D2EHPA é utilizado principalmente nos processos de separação e purificação de zinco, porem também pode ser utilizado na recuperação de outros metais como o cobre. Diversos estudos [77, 87-90] têm sido desenvolvidos usando D2EHPA com o intuito de separar o zinco de soluções contendo outros metais.

Gouvea (2008) estudou a influência de variáveis como pH da fase aquosa, concentração de extratante e relação aquosa/orgânica (A/O), na técnica de extração por solventes. O estudo usou como fase aquosa uma solução proveniente de um processo de lixiviação de um resíduo industrial de metalurgia extrativa do zinco e como fase orgânica o extratante D2EHPA. Logo após de analisadas todas as variáveis o estudo mostrou que o melhor resultado era obtido a pH de 2, relação A/O igual a 1, tempo de contato de 10min e concentração do extratante de 1mol/L [89].

Já Pereira (2006) utilizou a técnica de extração por solventes para recuperar o zinco presente num efluente industrial. Os experimentos laboratoriais incluíram a avaliação de variáveis como: pH de extração, relação aquosa orgânica (A/O) e concentração do D2EHPA, sendo que o melhor resultado foi atingido a pH igual a 2,5; relação aquosa/orgânica de 1 e concentração de D2EHPA 20%p/p [87].

• **TBP**

O tributilfosfato ou TBP (ver Figura 15) é um éster derivado do acido fosfórico pertencente ao grupo de extratantes que envolvem solvatação. Este tipo de extratantes aumenta a tendência das espécies inorgânicas a se dissolverem na fase orgânica e ajuda na formação de complexos metálicos hidrofóbicos [67].



Figura 15. Estrutura química do TBP [91].

A extração de íons metálicos como níquel, cobalto, cobre, zinco, ferro e molibdênio de sistemas com sulfatos, usando-se TBP pode ser observada na Figura **16**.



Figura 16. Extração de metais com TBP num meio sulfúrico [67].

Inicialmente, o TBP foi usado na indústria nuclear na área de refino do urânio e no processamento de produtos radioativos de reatores nucleares [92]. Mas com o transcorrer dos anos, o TBP também foi usado na separação do zircônio e o háfnio.

Atualmente o TBP bem sendo usado na separação de outro tipo de metais. Em trabalho efetuado por Mansur (2011) [93], foi separado o zinco do ferro usando-se o extratante TBP. Os experimentos utilizaram um meio clorídrico e foram realizados a temperatura ambiente, mudando a relação aquosa/orgânica (A/O). Ao final dos ensaios, o estudo mostrou que é possível separar seletivamente o ferro do zinco usando 50% de TBP diluído em Exxsol-D80 ou 100% v/v de TBP, porem foi observado que a eficiência da separação aumenta com o aumento da concentração de TBP [93].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente estudo, foram utilizadas placas de circuito impresso de computadores descartados. As placas foram doadas pelo CEDIR (Centro de Descartes e Reuso de Resíduos de Informática) da Universidade de São Paulo. Foram obtidos aproximadamente 22kg de placas de circuito impresso (Figura 17), distribuídos da seguinte forma: 14kg de placas mãe e 8kg de placas de vídeo.



Figura 17. Placas de circuito impresso de computadores obsoletos: (a) Placa mãe; (b) Placa de vídeo.

As placas de circuito impresso usadas neste trabalho procedem de diferentes tipos e marcas de computadores. No entanto, com o propósito de se ter uma estimativa da massa e das dimensões do material usado, foram escolhidas aleatoriamente 10 placas mãe e 10 placas de vídeo, tendo sido calculada a média do peso e a área das PCI's.

4.1. Diagrama do processo

O processamento das placas de circuito impresso utilizado no presente estudo pode ser observado na Figura 18.



Figura 18. Diagrama esquemático do processamento das placas de circuito.

4.2. Desmantelamento e redução de tamanho

O desmantelamento das placas foi realizado manualmente. Assim, baterias, parafusos, ventiladores e componentes poliméricos foram retirados nesta etapa. A seguir, as PCI's desmanteladas foram cortadas em uma guilhotina manual em partes de aproximadamente 10 x 10cm, com o propósito de reduzir o tamanho e facilitar a alimentação no moinho de facas.

4.3. Processamento físico

4.3.1. Moagem ou cominuição

Após o desmantelamento e redução de tamanho em guilhotina, aproximadamente 13kg de placas mãe e 5,5kg de placas de vídeo de computadores seguiram separadamente para a etapa de moagem. A cominuição foi realizada com o intuito de liberar os metais presentes nas placas de circuito impresso, e deixar os mesmos expostos para as etapas subsequentes do processamento físico e hidrometalúrgico.

A etapa de cominuição foi dividida em duas fases. A primeira fase foi feita num moinho de facas, marca Rone modelo FA 2305, usando grelha de 9mm. Em seguida, as placas cominuídas na primeira fase ingressaram na segunda fase, na qual foi realizada moagem em moinho de martelos, marca Astecma, modelo MDM 18/18, utilizando-se uma grelha de 6mm, seguida de grelhas de 4mm e 2mm.

Também, foram separadas amostras de cerca de 1kg de placas mãe moídas e 1kg de placas de vídeo moídas para ensaios de caracterização.

Com o intuito de avaliar se a presença de material magnético pode vir a interferir no processo de recuperação dos metais, definiram-se duas rotas de processamento físico:

Rota I. cominuição

Rota II. cominuição + separação magnética

4.3.2. Separação magnética

Depois da moagem, foram preparadas frações de aproximadamente 9kg de placas mãe (PM) e 4kg de placas de vídeo (PV) com o propósito de realizar a separação magnética do material.

A separação magnética foi feita num separador de tambor via seca, marca Inbras, modelo HFP-RE 15x12 (Figura 19).



Figura 19. Fotografia do separador magnético usado nos ensaios com placas de circuito impresso e de vídeo moídas.

A fim de se obter a separação dos materiais em duas frações distintas (uma magnética e outra não magnética), o equipamento foi programado usando-se as seguintes condições: velocidade de rotação do rolo 27,6rpm e 25% de vibração na alimentação.

Ao final do processo, obtiveram-se duas frações para as placas mãe (fração de material magnético e fração de material não magnético) e as mesmas duas frações para as placas de vídeo.

As etapas do processamento físico podem ser observadas na Figura 20.



Figura 20. Processamento mecânico das placas de circuito impresso de computadores descartados.

4.4. Caracterização

Logo após o processamento físico, foi realizada a caracterização das frações obtidas pelas duas rotas propostas. A caracterização das frações foi feita utilizando-se as seguintes técnicas:

- Digestão em água régia.
- Perda ao fogo.
- Análise química por espectrometria de emissão óptica por indução de plasma (ICP-OES).

4.4.1. Digestão em água régia

Para os ensaios de digestão em água régia (solução com relação 3:1 de HCI:HNO₃), foram usadas amostras de 10g de cada uma das frações obtidas nas rotas I e II. As amostras foram solubilizadas em água régia na proporção de 1:20, ou seja, para 1g de placa de circuito impresso foram adicionados a 20mL de água régia.

A digestão em água régia foi realizada durante 24h, a temperatura ambiente, sem agitação (Figura 21).



Figura 21. Foto mostrando o ensaio de digestão em água régia para caracterização das placas de circuito impresso.

Transcorrido este período, o sólido e o líquido resultantes da reação foram separados através de uma filtração simples, na qual foi utilizado papel de filtro quantitativo de filtragem rápida, com tamanho de poro de 7,5µm. O sólido restante dos ensaios foi secado em estufa durante 24h a 60°C. A amostra foi pesada antes e depois do ensaio, e a massa lixiviada determinada segundo a Equação 14.

$$MM = Massa \ lixiviada = MPCI_{iar} - MPCI_{far}$$
 Equação 14

Onde *MM* é a massa dos metais presentes na amostra de PCI's, *MPCI_{iar}* representa a massa inicial de PCI's antes do ensaio de digestão em água régia e *MPCI_{far}* representa a massa de PCI's após do ensaio de digestão em água régia.

A massa lixiviada corresponde à quantidade de metais presentes na amostra, enquanto que a massa não lixiviada equivale à fração de cerâmicos e polímeros presentes.

4.4.2.Análise química por espectrometria de emissão óptica por indução de plasma (ICP-OES).

Os licores obtidos nos ensaios de digestão em água régia foram enviados para análise química por ICP-OES com o propósito de quantificar os elementos presentes nas frações obtidas pelas rotas I e II. Os metais analisados foram: Ag, Al, Au, Ca, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn e Ni.

Para definir a curva de calibração, foram usados 10 padrões de referência multi-elementares e foram realizadas diluições de 10, 100 e 1000 vezes com água deionizada de modo que a leitura da concentração de cada metal estivesse dentro da sua respectiva curva de calibração.

4.4.3. Ensaios de perda ao fogo.

Com todas as frações de sólido não lixiviadas no ensaio de digestão em água régia, foram realizados ensaios de perda ao fogo, em forno mufla, marca JUNG, modelo LF0612 (Figura 22).

Cada fração de sólido foi quarteada manualmente até formar amostras de aproximadamente 1g. As amostras foram colocadas em navículas e levadas para o forno, o qual foi programado para atingir uma temperatura de 800°C a uma taxa de 10°C/min. Essa temperatura foi mantida durante 1h. Após este período, o forno foi desligado para resfriamento e aberto apenas ao atingir a temperatura ambiente. Para a realização de estes ensaios foram utilizadas três amostras de cada fração de sólido para garantir que o ensaio fosse representativo.



Figura 22. Fotografia do forno mufla usado nos ensaios de perda ao fogo para determinação da quantidade de material polimérico de placas de circuito impresso.

Em seguida, as navículas foram pesadas para se determinar a quantidade de massa que foi volatilizada e queimada durante o ensaio. O material volatilizado e queimado corresponde ao material polimérico presente nas amostras, enquanto o material restante corresponde aos materiais cerâmicos presentes na amostra. Portanto, a massa de polímeros e cerâmicos presentes nas placas de circuito impresso foi calculada segundo a Equação 15 e a Equação 16 respectivamente.

$$MP = Massa \ volatilizada = MPCI_{ipf} - MPCI_{fpf}$$
 Equação 15

$$MC = Massa \,\tilde{a}o \, volatilizada = MPCI_{fpf}$$
 Equação 16

Onde *MP* é *MC* representam a massa de polímeros e de cerâmicos presentes na amostra de PCI's respectivamente, *MPCI_{ipf}* representa a massa inicial de PCI's antes do ensaio de perda ao fogo e *MPCI_{fpf}* representa a massa de PCI's após do ensaio de perda ao fogo.

4.5. Preparação do material para o processamento hidrometalúrgico

Concluída a etapa de caracterização, realizou-se o processamento hidrometalúrgico das placas de circuito impresso seguindo duas rotas diferentes.

4.5.1.Rota I

Depois da moagem foram separadas frações de aproximadamente 1,7kg de placas mãe (PM) e 1,5kg de placas de vídeo (PV). A seguir, as frações foram quarteadas com um quarteador tipo Jones, modelo MA065, da marca Marconi (Figura 23) até se obter amostras de cerca de 20g ± 5g. Tais amostras seguiram para a etapa de processamento hidrometalúrgico a fim de realizar os ensaios de lixiviação. As frações obtidas através da rota I foram:

- Fração de placas mãe sem separação magnética (PM); e
- Fração de placas de vídeo sem separação magnética (PV)

4.5.2. Rota II

As frações de placas mãe e placas de vídeo obtidas na separação magnética foram quarteadas com um quarteador tipo Jones, modelo MA065, da marca Marconi (Figura 22). Analogamente as frações de placas mãe e de vídeo submetidas a separação magnética foram igualmente quarteadas até alíquotas do mesmo tamanho, ou seja, de 20g ± 5g. Da mesma forma estas alíquotas seguiram para a etapa posterior de lixiviação ácida em meio oxidante. Assim, as frações obtidas ao final da rota II foram:

- Fração de material não magnético das placas mãe (PMNMA) e
- Fração de material não magnético das placas de vídeo (PVNMA).



Figura 23. Foto do quarteador Jones utilizado para obter amostras para ensaios de lixiviação.

4.6. Processamento hidrometalúrgico

Logo após a caracterização, as amostras quarteadas provenientes das rotas I e II foram submetidas ao processamento hidrometalúrgico, a fim de se estudar a recuperação de cobre, níquel e zinco.

O processamento hidrometalúrgico foi dividido em duas etapas: etapa de lixiviação e etapa de extração por solventes.

4.6.1.Lixiviação

• Determinação das condições de lixiviação.

A fim de determinar as condições de lixiviação, nas quais se obtém a maior extração do cobre, níquel e zinco, foram avaliadas variáveis como o tempo de reação, a concentração do agente lixiviante e a temperatura (ver Tabela 3).

Na lixiviação, foram usadas as amostras sólidas provenientes da rota I. Como agentes lixiviantes foram utilizadas soluções de acido sulfúrico com concentrações de 1M e 2M, sendo que para cada solução de ácido sulfúrico foram usados três valores de temperaturas: 25°C, 50°C e 75°C, durante 2, 4 e 6h (Tabela 3). Além disso, em cada ensaio foram feitas adições de 10mL de peróxido de hidrogênio 30%

em volume a cada meia hora, isto a fim de aumentar o potencial da reação, o que resulta em um aumento na lixiviação dos metais presentes na amostra sólida.

Tipo de placa	Concentração de ácido sulfúrico (M)	Tempo (h)	Temperatura (ºC)		
Placas Mãe (PM)		2	25	50	75
	1	4	25	50	75
		6	25	50	75
	2	2	25	50	75
		4	25	50	75
		6	25	50	75
		2	25	50	75
	1	4	25	50	75
Placas de Vídeo (PV)		6	25	50	75
().	2	2	25	50	75
		4	25	50	75
		6	25	50	75

Tabela 3. Ensaios de lixiviação ácida em meio oxidante.

O sistema de lixiviação empregado era composto por 6 balões de fundo chato com 5 bocas. Cada balão era acoplado a um condensador para evitar a perda de ácido por evaporação e um termômetro para monitorar a temperatura. Além disso, o aquecimento e a agitação de cada balão foram realizados com 6 chapas aquecedoras com agitação magnética (Figura 24).



Figura 24. Imagem do sistema usado nos ensaios de lixiviação.

Inicialmente, as amostras sólidas da rota I foram pesadas numa balança analítica. Com o valor obtido da pesagem, foi calculado o volume de ácido necessário para realizar o ensaio, mantendo uma relação sólido: ácido de 1:10. A seguir, o ácido foi depositado num balão de fundo chato de 5 bocas, sendo acoplados o condensador e o termômetro. Então, foram iniciados o aquecimento e a agitação. Finalmente, quando a temperatura de 75 \pm 5°C foi atingida, a amostra sólida foi transferida para o balão, e foram adicionados 10mL de H₂O₂. a cada meia hora até completar o tempo de reação do ensaio.

A quantidade de peróxido adicionada à lixiviação foi calculada assumindo que a amostra de 20g era constituída completamente por cobre metálico. Deste modo, a lixiviação seguiria o mecanismo apresentado na Equação 17.

$$2H_2SO_4 + H_2O_2 + 3H_2O + 2Cu \rightarrow 2CuSO_4.5H_2O + H_{2(q)}$$
 Equação 17

Além disso, sabendo-se que:

- A massa do peróxido de hidrogênio é de 34g/mol.
- A massa molecular do cobre metálico é de 63,5g/mol
- A densidade do peróxido de hidrogênio de 30% em volume é 1,45g/mL[94].

O número de moles de cobre em 20g pode ser calculado através de cálculos estequiométricos. Por conseguinte, segundo a Equação 18, tem-se que:

Moles de Cu em 20g de Cu =
$$\frac{20g \ de \ Cu}{63,5g/mol} = 0,31mol \ de \ Cu$$
 Equação 18

De acordo com a Equação 17, é necessário de 1 mol de H_2O_2 para reagir com 2 moles de Cu, portanto a quantidade de H_2O_2 necessária para transformar 0,31 moles de Cu em CuSO₄.5H₂O é determinada pela Equação 19 (base molar) e Equação 20 (base massa):

$$\frac{1 \mod \det H_2 O_2}{2 \mod \det C u} x \ 0,31 \mod \det C u = 0,16 \mod \det H_2 O_2$$
Equação 19

Gramas de $H_2O_2 = 0,16$ moles de $H_2O_2 * 34 \frac{g}{mol}$ de H_2O_2 = 5,4g de H_2O_2 Equação 20

Assim, o volume de H_2O_2 necessário para converter 20g de cobre metálico em sulfato de cobre é dado pela Equação 21.

$$\rho = \frac{m}{V} \to V = \frac{m}{\rho} = \frac{5.4 \ g \ de \ H_2 O_2}{1.45 \ g/mL} = 3.7 \ mL \ de \ H_2 O_2$$
Equação 21

Onde ρ é a densidade em g/mL, *m* é a massa em g e *V* é o volume em mL de peróxido de hidrogênio.

Segundo os cálculos estequiométricos, a quantidade de peróxido necessária para lixiviar 20g de Cu é de aproximadamente 4mL. Entretanto, decidiu-se trabalhar com excesso de 60% de peróxido de hidrogênio, uma vez que podem existir perdas de oxigênio decorrentes principalmente da temperatura, da agitação do sistema. E da tendência à volatilização do peroxido de hidrogênio. Além disso, quanto mais oxigênio estiver presente nos ensaios, maior será o potencial da solução e, portanto, a lixiviação do cobre será favorecida.

Logo após o término dos ensaios, o sólido e o líquido resultantes da lixiviação foram separados através de uma filtração usando-se papel filtro com tamanho do poro de 7,5µm. O sólido foi seco em estufa durante 24h a 60°C para realizar o balanço de massa no final da lixiviação. Enquanto, o líquido foi levado para análise química usando a técnica de ICP-OES.

Entretanto, a relação sólido: ácido de 1:10 (1 grama de sólido para 10mL de ácido) foi calculada com base nos resultados da caracterização. Assim, 35% em peso da amostra moída era formado por metal, sendo que o cobre foi o metal presente em maior quantidade, portanto foi assumido que a fração metálica era composta totalmente por cobre. Logo, uma amostra moída de 20g seria composta por cerca de 7g de cobre. Por conseguinte, a lixiviação seguiria a reação apresentada na Equação 22:

$$2H_2SO_4 + Cu \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$
 Equação 22

Adicionalmente, usou-se

- A massa molecular do cobre de 63,5g/mol
- A massa molecular do H₂SO₄ de 98g/mol

Pode-se calcular o número de moles de cobre através de cálculos estequiométricos. Portanto, segundo a Equação 23 tem-se que:

Número de moles de Cu =
$$\frac{7g \ de \ Cu}{63,5g/mol} = 0,1 \ mol \ de \ Cu$$
 Equação 23

Conforme a reação de lixiviação (Equação 22), para que 1mol de cobre se converta em sulfato de cobre é necessário que reaja com 2moles de H_2SO_4 assim, a quantidade de H_2SO_4 necessária para transformar 0,1moles de Cu em CuSO₄ é determinada pela Equação 24:

$$\frac{2 \text{ mol } de H_2SO_4}{1 \text{ moles } de Cu} \times 0,1 \text{ moles } de Cu = 0,2 \text{ moles } de H_2SO_4$$
Equação 24

Nos ensaios, a menor concentração de ácido usada foi de 1M, portanto para calcular o volume necessário de H₂SO₄ 1M para converter 7g de cobre metálico em sulfato de cobre é dado pela **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** e pela Equação 26

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$
 Equação 25

Onde: $C_2V_2 = 0.2$ moles de H_2SO_4 e $C_1 = 1M$ de H_2SO_4 , então:

$$V_1 = \frac{0,2moles \ de \ H_2 SO_4}{1 \ M \ de \ H_2 SO_4} = 0,2L \ de \ H_2 SO_4$$
Equação 26

Onde V é o volume em L, C é a concentração em mol/L ou M do ácido sulfúrico.

Logo, segundo os cálculos estequiométricos, o volume de ácido sulfúrico 1M necessário pra lixiviar 7g de cobre é de 200mL.

Lixiviação das amostras da Rota I

.

As amostras provenientes da rota I foram submetidas a ensaios de lixiviação ácida e posterior lixiviação ácida em meio oxidante. A lixiviação ácida foi feita com o intuito de retirar o ferro presente na amostra. Os ensaios foram realizados com acido sulfúrico 1M durante 6h, temperatura 75±5°C e relação sólido: líquido 1:10. O procedimento empregado foi análogo ao usado no item 4.5.1.1, porém não foi adicionado peróxido de hidrogênio. A Figura 25 apresenta o procedimento usado na lixiviação ácida das amostras da Rota I.



Figura 25. Procedimento de lixiviação ácida em meio oxidante das amostras da Rota I (PM e PV).

Após transcorridas 6h de reação, o sólido e o líquido foram separados usando uma filtração simples. O líquido seguiu para análise química por ICP-OES, enquanto o sólido foi pesado e submetido ao ensaio de lixiviação ácida em meio oxidante.

O resíduo sólido remanescente da lixiviação ácida foi submetido à lixiviação ácida em meio oxidante visando lixiviar o cobre presente na amostra. A lixiviação foi realizada usando-se uma relação sólido: ácido de 1:10 (g:mL), durante 6h e

temperatura de 75 \pm 5°C. O meio oxidante foi induzido acrescentando 10mL de H₂O₂ ao sistema, os quais foram agregados a cada meia hora, completando-se ao final do ensaio 120mL de H₂O₂ adicionados.

• Lixiviação das amostras da Rota II

As amostras provenientes da rota II (amostras com separação magnética, PMNMA e PVNMA) foram submetidas diretamente à lixiviação ácida em meio oxidante usando as mesmas condições de reação e o mesmo procedimento que a lixiviação ácida em meio oxidante das amostras da rota I.

As amostras líquidas obtidas após os ensaios seguiram para análise química usando ICP-OES. A Figura 26 apresenta o procedimento usado na lixiviação ácida das amostras da Rota I.



Figura 26. Procedimento de lixiviação ácida em meio oxidante das amostras da Rota II (PMNMA e PVNMA).
4.6.2. Precipitação seletiva.

Para a realização dos experimentos de precipitação seletiva foi preparada uma solução sintética baseada na concentração do licor obtido após a lixiviação ácida em meio oxidante da fração não magnética das placas mãe. Esta solução sintética foi nomeada como SSPMNMA e a sua concentração pode ser observada na Tabela 4.

A solução sintética foi preparada diluindo-se sulfatos de cada metal em água deionizada. Assim, foram usados os seguintes sais de grau analítico da marca Cromoline Química Fina Ltda: AISO₄.18H₂O; CuSO₄.5H₂O; FeSO₄.7H₂O; NiSO₄.6H₂O e ZnSO₄.7H₂O.

A solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa de mãe (SSPMNMA) foi submetida a ensaios de precipitação seletiva com o propósito de retirar o alumínio presente no licor. As soluções usadas com o intuito de precipitar o alumínio foram: NaOH 5M e NH₄OH 3M. O pH foi variado entre 3 e 5 com incremento de 1. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente com agitação constante e gotejamento de NaOH ou de NH₄OH na solução aquosa. Só foi empregada esta solução, devido a que os experimentos foram realizados visando avaliar a viabilidade de aplicar a técnica no processo de separação dos metais.

Os valores de pH escolhidos para precipitar o alumínio foram determinados com o intuito de retirar a menor quantidade do cobre e zinco presentes na solução aquosa. Segundo Gupta (2006), no pH entre 4 e 5 o alumínio pode ser precipitado na forma de hidróxido sem precipitar os outros metais de interesse presentes na solução sintética SSPMNMA [95], a saber, níquel e zinco. Portanto os valores de pH avaliados no experimentos de precipitação foram 3, 4 e 5.

As amostras líquidas obtidas após os ensaios em pH de 3 e 4 seguiram para análise química usando ICP-OES.

4.6.3. Extração por solventes

A etapa de extração por solventes foi realizada com o intuito de separar o ferro e o zinco do cobre e o níquel. Para a realização dos ensaios de extração por solventes duas soluções sintéticas foram preparadas usando as concentrações do licor obtido após a lixiviação ácida em meio oxidante das amostras da rota II (sem separação magnética). A solução sintética que foi preparada com base na concentração do licor obtido após a lixiviação ácida em meio oxidante da fração não magnética das placas mãe recebeu o nome de SSPMNMA, enquanto a solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa de vídeo recebeu o nome de SSPVNMA.

A Tabela 4 apresenta as concentrações das soluções sintéticas SSPVNMA e SSPMNMA.

	Metais g/L					
	AI	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
SSPMNMA	4,70	31,50	0,011	0,10	0,001	4,25
SSPVNMA	1.20	30.70	0.003	0.11	0.001	2.91

Tabela 4. Concentrações das soluções sintéticas baseadas na lixiviação ácida em meio oxidante das amostras da rota II.

A preparação das soluções sintéticas feitas a partir da concentração dos licores obtidos após a lixiviação ácida em meio oxidante da fração não magnética das placas de vídeo e das placas mãe (SSPVNMA e SSPMNMA) foi análoga à preparação da solução sintética no item 4.5.2 Precipitação seletiva. A fase orgânica foi preparada diluindo-se o extratante, Cyanex 272 da marca Cytec Industries Inc e/ou D2EHPA da marca Sigma Aldrich, com querosene de grau analítico.

Os ensaios de extração por solventes foram realizados num béquer de vidro de 250mL, o pH da reação monitorado com um eletrodo para solventes da marca Sensoglass modelo SC14 e a agitação mantida constante usando-se um agitador mecânico, marca Ika, modelo RW20 DS1 (Figura 27).



Figura 27. Foto do sistema usado nos ensaios de extração por solventes.

Determinação do tempo de reação

Com o intuito de se determinar o tempo de reação necessário para que a extração dos metais seja máxima (no equilíbrio), foram realizados ensaios de extração por solventes variando-se o tempo de contato entre a fase orgânica e a fase aquosa.

Por conseguinte, foram preparadas uma solução aquosa contendo 31,5g/L de cobre e uma solução orgânica contendo 20% de Cyanex 272. A concentração da solução sintética de cobre foi escolhida devido a que o cobre é o metal presente em maior concentração nas duas soluções sintéticas, sendo que 31,5g/L corresponde a concentração do cobre na solução sintética feita a parti da concentração do licor obtido após a lixiviação ácida em meio oxidante da fração não magnética das placas de mãe.

Logo após de preparadas a solução sintética de cobre a solução orgânica, 50mL da fase aquosa foram adicionados a um béquer de vidro de 600mL (ver Figura 25) e foi ligada a agitação. Posteriormente, o pH foi ajustado para um valor de 4 e foram adicionados 25mL da fase orgânica para se obter uma relação aquosa: orgânica de 2:1. O tempo de reação entre a fase aquosa e a fase orgânica foi variado entre 1min e 15min, com um incremento de 1min entre cada ensaio. A fase aquosa resultante de cada ensaio foi levada para análise química no espectrofotômetro UV/VIS Spectroquant® Pharo 300 da Merck, a fim de se determinar a concentração de cobre na fase aquosa e se obter a porcentagem de extração do metal.

Concentração do extratante

A solução sintética preparada a partir da concentração do licor obtido após a lixiviação ácida em meio oxidante da fração não magnética das placas de vídeo (SSPVNMA) foi utilizada para fazer os ensaios de extração por solventes visando avaliar a concentração dos extratantes. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente com concentrações de 10, 15 e 20% (%v/v) de D2EHPA (DA) e 10, 15 e 20% (v/v) de Cyanex 272 (CX), usando-se uma relação aquosa:orgânica (A/O) de 1:1 (Tabela 5).

Inicialmente, 50mL da solução sintética SSPVNMA foram adicionados a um béquer de vidro e o pH foi medido. Em seguida, foi ligada a agitação mecânica e o pH foi ajustado para o valor desejado com adições de soluções de H2SO4 3M ou NaOH 10M. Logo após de se atingir o valor desejado de pH, foram acrescentados 50mL da fase orgânica ao béquer contendo a fase aquosa. Em seguida, foram adicionadas gotas de H₂SO₄ ou NaOH para manter o valor do pH constante durante o tempo de reação de 10min. Após transcorrido 10min, foi desligada a agitação e a mistura (fase aquosa + fase orgânica) foi transferida para um funil de separação, no qual foi feita a separação das fases. A fase aquosa foi coletada e levada para análise química usando-se a técnica fluorescência de raios-X de energia dispersiva (EDX). O procedimento descrito foi repetido para valores de pH de 0,5; 1,5; 2,5 e 3,5.

Tabela 5. Ensaios de extração por solventes para avaliar a concentração do extratante Cyanex 272(CX) e D2EHPA (DA) usando relação A/O 1:1 e temperatura

Solução sintética	Concentração do extratante (%v/v)	рН
		0,5
	0)/ 400/	1,5
	CX 10%	2,5
		3,5
		0,5
	OV 150/	1,5
	CX 15%	2,5
		3,5
	CX 20%	0,5
		1,5
		2,5
		3,5
33F VINIVIA		0,5
		1,5
	DA 1076	2,5
		3,5
		0,5
		1,5
	DA 1576	2,5
		3,5
		0,5
	DA 20%	1,5
	DA 20 /0	2,5
		3,5

de 25°C.

• Relação aquosa/orgânica (A/O)

•

A fim de avaliar a influência da relação aquosa-orgânica na extração por solventes, foram feitos ensaios de extração por solventes com relações A/O de 1:1 e 2:1 e tempo de reação de 10min. As concentrações dos extratantes empregadas nos

ensaios foram de 10% (v/v) de D2EHPA (DA) e 10% (v/v) de Cyanex 272 (CX) (Tabela 6).

Solução sintética	Concentração do extratante (%v/v)	Relação A/O	рН
			0,5
	DA10%	1.1	1,5
	DATO /0	1.1	2,5
			3,5
	DA10%	2:1	0,5
			1,5
			2,5
SSPVNMA			3,5
	CX109/		0,5
		1:1	1,5
	0/10/0		2,5
			3,5
			0,5
	CX10%	2.1	1,5
	0/10/0	2.1	2,5
			3,5

Tabela 6. Ensaios de extração por solventes para avaliar a relação A/O à temperatura de 25°C.

O procedimento utilizado para realizar os ensaios foi o mesmo empregado na avaliação da concentração de extratante. Porém, no caso da relação A/O 2:1 foram misturados 100mL da solução sintética obtida a partir da concentração do licor obtido após a lixiviação ácida em meio oxidante da fração não magnética das placas de vídeo (SSPVNMA) com 50mL da fase orgânica.

• Avaliação da temperatura

A avaliação da influência da temperatura na porcentagem de extração foi realizada usando tempo de reação de 10min, uma relação A/O de 2:1, na temperatura de 25 e 50°C, e na concentração dos extratantes de 10% (v/v) de D2EHPA (DA) e 10% (v/v) de Cyanex 272 (CX) como mostrado na Tabela 7.

Solução sintética	Concentração do extratante (%v/v)	Temperatura (⁰C)	рН
			0,5
	DA10%	25	1,5
	2711070	20	2,5
			3,5
	DA10%	50	0,5
			1,5
			2,5
SSPVNMA			3,5
	CV109/		0,5
		25	1,5
	CA1076		2,5
			3,5
			0,5
	CX10%	50	1,5
			2,5
			3,5

Tabela 7. Ensaios de extração por solventes para avaliar a influência da temperatura usando relação A/O de 2:1.

Para os ensaios à temperatura de 50°C foi necessário começar aquecendo separadamente a fase aquosa e a fase orgânica até se atingir 50°C. Logo depois, as fases foram misturadas e o procedimento usado foi análogo ao empregado na avaliação da concentração dos extratantes.

• Misturas de extratantes

Foram realizadas misturas de Cyanex 272 (CX) com D2EHPA(DA) e Cyanex 272 (CX) com TBP (tributilfosfato) visando obter sistemas sinérgicos para a extração de níquel, cobre e zinco.

Os ensaios foram realizados a 25°C, usando uma relação A/O de 2:1 e tempo de reação de 10min. No caso do sistema Cyanex 272 com D2EHPA a fase orgânica, foi preparada empregando 90% de querosene e 10% (v/v) de extratantes, ou seja, a somatória do volume dos dois extratantes (Cyanex 272 e D2EHPA) totalizou

10% (v/v) da solução orgânica. Na Tabela 8, são apresentadas as misturas usadas para avaliar a capacidade sinérgica do sistema Cyanex 272 com D2EHPA.

Solução sintética	Concentração de Cyanex 272 (%v/v)	Concentração de D2EHPA (%v/v)	рН
SSPVNMA	10	0	0,5 1,5 2,5 3,5
	7,5	2,5	0,5 1,5 2,5 3,5
	5	5	0,5 1,5 2,5 3,5
	7,5	2,5	0,5 1,5 2,5 3,5
	0	10	0,5 1,5 2,5 3,5

Tabela 8. Sistemas de misturas de Cyanex 272 (CX) e D2EHPA (DA).

No caso do sistema Cyanex 272 com TBP, a fase orgânica foi preparada empregando 80% de querosene e 20% (v/v) de extratantes, ou seja, a somatória do volume dos dois extratantes (Cyanex 272 e TBP) totalizou 20% (v/v) da solução orgânica. Na Tabela 9 são apresentadas as misturas usadas para avaliar a capacidade sinérgica do sistema Cyanex 272 com TBP.

Solução sintética	Concentração de Cyanex 272 (%v/v)	Concentração de TBP (%v/v)	рН
			0,5
	20	0	1,5
			2,5
			3,5
	10		0,5
		10	1,5
SSF VINIVIA			2,5
			3,5
			0,5
	0	20	1,5
	0	20	2,5
			3,5

Tabela 9. Sistemas de misturas de Cyanex 272 e TBP.

Os procedimentos utilizados na extração por solventes com misturas de extratantes foram análogos aos empregados na avaliação da concentração de extratantes e na avaliação da temperatura.

4.6.4. Separação de zinco, cobre e níquel.

Com o intuito de separar os metais presentes na solução sintética, foram realizados ensaios para determinar o número de estágios teóricos para extrair o zinco, alumínio e o cobre da solução sintética feita a partir da concentração do licor obtido após a lixiviação ácida em meio oxidante da fração não magnética das placas mãe e das placas de vídeo (SSPMNMA e SSPVNMA). Além disso, foram feitos ensaios de re-extração dos metais desde a fase orgânica para uma fase aquosa. A Tabela 10 apresenta os parâmetros que foram escolhidos para realizar a separação dos metais.

Parâmetro	Valor
Tempo	10min
Concentração de extratante	10%
Relação aquosa:orgânica (A/O)	2:1
Temperatura	Ambiente
Extratante.	D2EHPA

Tabela 10. Parâmetros usados na separação dos metais através da técnica de extração por solventes.

Sistema de separação usando como extratante 10% de D2EHPA e 20% de D2EHPA

Inicialmente, foram feitos ensaios a fim de determinar o número de contatos teóricos para separar o zinco e o alumínio das soluções sintéticas feitas a partir das concentrações dos licores obtidos após a lixiviação ácida em meio oxidante da fração não magnética das placas mãe e das placas de vídeo (SSPMNMA e SSPVNMA). Os experimentos foram feitos em pH de 3,5, temperatura de 25°C, usando-se 10% (v/v) de D2EHPA em querosene. Este extratante foi usada devido a que a porcentagem de extração para o alumínio foi maoir do que a encontrado com o extratante Cyanex 272. A relação aquosa/orgânica foi variada entre 1:5 e 5:1 para a solução SSPVNMA e 1:6 e 6:1 para a solução SSPMNMA. A relação aquosa orgânica empregada nos ensaios para a solução sintética SSPVNMA, já que as concentrações do zinco e do alumínio na solução sintética SSPMNMA foram maiores do que as concentrações dos mesmos metais na solução sintética SSPVNMA. Portanto, a solução SSPMNMA precisa de maior numero de estágios para serem extraídos o zinco e o alumínio.

O procedimento utilizado foi análogo ao empregado na avaliação da concentração de extratantes, porém os volumes da fase orgânica e da fase aquosa foram ajustados a fim de se manter a relação A/O de cada ensaio. A Tabela 10 apresenta os parâmetros usados nos ensaios.

Solução sintética	Fase orgânica (%v/v)	рН	Temperatura (⁰C)	Relação aquosa/orgânica (A/O)
SSPMNMA	10% D2EHPA	3,5	25	1:5 1:3 1:1 3:1 5:1
SSPVNMA	10% D2EHPA	3,5	25	1:6 1:3 1:1 3:1 6:1

Tabela . Parâmetros usados na determinação dos estágios teóricos na extração por solventes do zinco e do alumínio com 10% de D2EHPA.

Logo após, as soluções sintéticas feitas a partir das concentrações dos licores obtidos após a lixiviação ácida em meio oxidante da fração não magnética das placas mãe e das placas de vídeo (SSPMNMA e SSPVNMA) livres de zinco e alumínio foram usadas como fase aquosa para determinar o número de contatos teóricos para extrair o cobre e obter ao final uma solução aquosa contendo unicamente níquel. Os experimentos foram feitos em pH 3,5, temperatura de 25°C, usando-se 20% (v/v) de D2EHPA em querosene. O procedimento utilizado foi similar ao empregado na avaliação da concentração de extratantes, contudo os volumes da fase orgânica e da fase aquosa foram ajustados a fim de se manter a relação A/O de cada ensaio. A relação aquosa/orgânica foi variada entre 1:5 e 5:1, como apresentado na Tabela 11.

Solução sintética	Fase orgânica (%v/v)	рН	Temperatura (⁰C)	Relação aquosa/orgânica (A/O)
SSPMNMA livre de zinco e alumínio	20% D2EHPA	3,5	25	1:5 1:3 1:1 3:1 5:1
SSPVNMA livre de zinco e alumínio	20% D2EHPA	3,5	25	1:5 1:3 1:1 3:1 5:1

Tabela 11. Parâmetros usados na determinação dos estágios teóricos na extração por solventes do cobre com 20% de D2EHPA.

• Ensaios de re-extração.

Finalmente, foi efetuada uma etapa de re-extração dos metais desde a fase orgânica para uma fase aquosa. Nesta etapa, foram realizados experimentos de re-extração do zinco e o alumínio da solução orgânica contendo 10% v/v de D2EHPA. Além disso, também foram realizados ensaios de re-extração do cobre desde uma fase orgânica com concentração de 20%v/v de D2EHPA.

A fim de avaliar o efeito da concentração do ácido no processo de re-extração, foram utilizadas soluções de 0,5M, 1M e 2M de ácido sulfúrico. Os ensaios de re-extração do zinco e do alumínio foram realizados misturando 40mL da solução orgânica carregada com 80mL de acido sulfúrico, a fim de conservar a relação A/O de 2:1. Já para os ensaios de re-extração do cobre foram contatados 40mL da solução orgânica carregada com 40mL de acido sulfúrico. Os experimentos foram feitos durante 10min, a temperatura ambiente e com agitação constante.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Dimensões das placas de circuito impresso

As placas mãe dos computadores descartados pesam em média 556,3g, enquanto que a área média é de 554,2cm² (Tabela 12). A Tabela 12 apresenta o desvio padrão para as dimensões das placas mãe. Como pode ser observado o valor do desvio para as dimensões da placa mãe sugere que as placas utilizadas na presente pesquisa eram de tamanhos e massas similares.

Tipo de placa	Massa (g)	Largura (cm)	Comprimento (cm)	Área (cm²)
Média	556,3	22	25,2	554,2
Desvio Padrão	88,3	3,4	3,0	104,4

Tabela 12. Dimensões das placas mãe.

Igualmente, foram calculadas para as placas de vídeo (PV), a média da massa e da área (Tabela 12). apresentando valores de 126,8g e 164,3cm², respectivamente. Similarmente a Tabela 13 apresenta o desvio padrão para a massa, a área, o comprimento e a largura da placa de vídeo. Este valor também exibe que as dimensões das placas de vídeo utilizadas eram similares.

		•		
Tipo de placa	Massa (g)	Largura (cm)	Comprimento (cm)	Área (cm²)
Média	126,8	9,90	16,50	164,3
Desvio Padrão	43,3	1,1	2,2	33,1

Tabela 13. Dimensões das placas de vídeo.

5.2. Desmantelamento e redução de tamanho

Na etapa de desmantelamento manual das placas mãe de computadores descartados, foi retirado 9% em massa do material coletado. Já para as placas de vídeo, o material retirado foi de aproximadamente 20%. Esta diferença na porcentagem de material desmantelado indica que as placas de vídeo possuíam uma maior quantidade de componentes que podiam ser facilmente retirados (principalmente ventiladores), além de serem mais pesados do que os componentes das placas mãe.

Na redução de tamanho na guilhotina, foi possível observar que o tamanho das placas de circuito impresso é um fator que incide diretamente na etapa subsequente de moagem, pois quanto menor o tamanho da placa de circuito impresso que ingressa no moinho de facas mais fácil será o processo de cominuição. No entanto, observou-se que partes de aproximadamente 10 x 10cm [96] eram facilmente moídas pelo moinho de facas.

5.3. Processamento físico

5.3.1. Moagem

Com o propósito de aumentar a liberação dos materiais presentes nas PCI's, utilizou-se uma rota de moagem que inclui dois tipos de moinhos sendo que o primeiro, moinho de facas, foi utilizado com o intuito de reduzir o tamanho das partículas. Já o moinho de martelos é um equipamento que realiza a redução do tamanho por abrasão/fricção entre as partículas e os martelos, o que facilita na liberação do material, deixando-os mais expostos.

Estudos [11, 21, 96, 97] sobre tratamento mecânico de placas de circuito impresso também tem usado duas etapas de moagem ou cominuição visando melhorar a liberação dos metais presentes nas placas e, assim, obter recuperações maiores que 90% nas etapas subsequentes de processamento, seja através de processamento mecânico ou processamento hidrometalúrgico.

A liberação dos metais presentes nas placas de circuito impresso é um fator determinante no processo de recuperação de metais, uma vez que quanto maior for a área exposta dos metais mais eficaz será o processo de separação magnética.

As placas mãe e as placas de vídeo moídas foram observadas com lupa estereoscópica para se verificar a liberação dos metais. Na Figura 28(a) e (b) pode-se observar que os metais contidos no material moído foram liberados, formando principalmente esferas com diâmetro inferior á 2mm. Na Figura 28 são sinalizadas algumas esferas metálicas que devem ser de cobre devido à sua coloração típica.



Figura 28. Imagem estereoscópica de resíduo cominuído de: (a) Placas mãe, e (b) Placas de vídeo.

5.3.2. Separação magnética

Depois de realizada a separação magnética foi feito um balanço de massa para determinar a porcentagem de material magnético e não magnético presente nas placas mãe e nas placas de vídeo. Na Figura 29 (a) e (b), são observados os resultados do balanço de massa para as placas mãe e as placas de vídeo. Além disso, as perdas na separação magnética correspondem a 1,3% do material total.



Figura 29. Balanço de massa da separação magnética para: (a) placas mãe; e (b) placas de vídeo.

Em processos de reciclagem de metais das placas de circuito impresso é comum encontrar etapas de separação magnética, já que na separação magnética é retirada a maioria do ferro presente no material cominuído [38, 45, 98-100]. O ferro pode atuar como interferente nas etapas subsequentes de lixiviação e de purificação do licor. Contudo, o material magnético pode conter outros metais de interesse que não foram liberados completamente na moagem ou que tem propriedades levemente magnéticas, como é o caso do níquel [54]. Assim, com o intuito de recuperar o níquel é recomendado fazer um processamento hidrometalúrgico da fração magnética do material moído, no entanto o presente estudo considerou, unicamente, o processamento hidrometalúrgico da fração não magnética uma vez que esta fração concentra o cobre, metal presente em maior quantidade nas placas de circuito impresso.

5.4. Caracterização das placas de circuito impresso

A etapa de caracterização permite determinar a composição das placas de circuito impresso usadas no presente trabalho, ou seja, permite conhecer a concentração dos metais, além do tipo de materiais presentes, como: cerâmicas, polímeros e materiais metálicos.

5.4.1. Ensaios de digestão em água régia

Através dos ensaios de digestão em água régia, foi possível identificar a quantidade de metais presentes em todas as frações das placas de circuito impresso (placas mãe e placas de vídeo) obtidas antes e depois da separação magnética.

As placas mãe (PM) apresentaram 35,8% de massa solúvel, o que quer dizer que o material metálico nas placas mãe é de aproximadamente 36%. Já para a fração magnética das placas mãe (PMMA) a porcentagem observada foi de 7,8% do total dos metais que compõem as placas. No entanto, o material não magnético apresentou 28% dos metais contidos nas placas mãe (PMNMA). Na Tabela 14, pode-se observar a porcentagem de metal na placa mãe e sua distribuição nas frações magnética e não magnética.

Observou-se que as placas de vídeo (PV) tem em sua composição cerca de 36% de metais distribuídos da seguinte forma: 21,3% na fração não magnética (PVNMA) e o restante 14,5% na fração magnética (PVMA) (Tabela 14).

distribuição na fração magnética e não magnética, M indica o material após a moagem e MA e NMA indicam fração magnética e não magnética respectivamente. <u>Metais</u>

Tabela 14. Porcentagem de metais nas placas de circuito impresso e sua

	Metais			
	M (NMA+MA)	NMA	МА	
	%	%	%	
Placa mãe	35,8	28,0	7,8	
Placa de vídeo	35,8	21,3	14,5	

Observou-se, para as placas mãe, que o material metálico foi concentrado na fração não magnética do material. Isto nem sempre acontece para todas as placas de circuito impresso, como é o caso das placas de vídeo, pois, foi observado que a fração magnética apresentou na sua composição 15% do material metálico da placa.

Outros estudos [22, 54] também mostraram que quando as placas de circuito impresso são submetidas a separação magnética, o material metálico presente é distribuído na fração magnética e não magnética.

5.4.2.Análise química por espectrometria de emissão óptica por indução de plasma (ICP-OES)

A concentração dos metais do licor obtido nos ensaios de digestão em água régia das placas mãe (PM), das placas de vídeo (PV) e de suas respectivas frações foi determinada usando-se a técnica de por espectrometria de emissão óptica de plasma (ICP-OES).

As análises químicas mostraram que o metal presente em maior quantidade na PM foi o cobre, sendo que representou 22,1% da massa da placa. Este valor foi distribuído entre a fração não magnética (20,3%) e a fração magnética (1,8%). Entretanto, o alumínio representou 4,0% da placa mãe, dividido em 3,0% na fração não magnética e 1,0% na fração magnética. Já o ferro, representou 3,1% da placa mãe, separado em 0,03% na fração não magnética e 3,07% na fração magnética. O zinco foi encontrado na placa mãe com um valor de 2,7%, distribuído em 2,1% na fração não magnética e 0,6% na fração magnética. Por sua vez o estanho, representou 1,8% da placa mãe, dividido em 1,1% na fração não magnética e 0,7% na fração magnética. Assim também, foi obtido que a placa mãe tinha na sua composição 1,2% de chumbo, distribuído em 1,1% na fração não magnética e 0,1% na fração magnética. O níquel representou 0,21% da placa mãe, separado em 0,08% na fração não magnética e 0,14% na fração magnética. Também foram encontrados metais precioso como prata e ouro em concentração de 0,1 % e 0,01%, respectivamente. A prata foi dividia em 0,02% na fração não magnética e 0,08% na fração magnética. Entretanto todo o ouro (0,01%) da placa mãe foi encontrado na fração não magnética. Finalmente, foram caracterizados outros metais em menores concentrações e sua somatória constituiu 0,6% da placa mãe. Igualmente, estes metais foram divididos em 0,24% na fração não magnética e 0,36% na fração magnética. Na Figura 30, na Figura 31 e na Figura 32 podem ser observadas as



porcentagem dos metais na placa mãe, na fração não magnética e na fração magnética respectivamente.

Figura 30. Porcentagem de metais das placas mãe (PM) de computadores obsoletos.



Figura 31. Porcentagem em massa dos metais na fração não magnética das placas mãe com relação à massa total.



Figura 32. Porcentagem em massa dos metais na fração magnética das placas mãe com relação à massa total.

Como era esperado, a fração não magnética concentrou aproximadamente 92% do cobre total da placa mãe e apresentou 1% do ferro total da placa mãe como contaminante. Ainda, concentrou 77% de alumínio, 90% de chumbo e 78% de zinco.

Pelo contrario, a fração magnética concentro aproximadamente 99% e 70% do ferro e do níquel da PM respectivamente, e presentou 8% de cobre como contaminante.

A porcentagem de cada metal na fração não magnética foi determinada usando-se somente, a técnica de análise química ICP-OES. Já a porcentagem de cada metal na fração magnética, foi determinada pela diferença entre a quantidade inicial de cada metal na placa e a porcentagem de cada metal encontrada na fração não magnética.

Ao mesmo tempo, foi caracterizado o licor obtido nos ensaios de digestão em água régia das placas de vídeo (PV) e de suas respectivas frações. Assim, placas de vídeo de computadores descartados têm na sua composição 35,8% de material metálico, sendo o cobre o metal mais abundante da placa. Na Figura 33, são apresentadas as porcentagens dos metais que compõem a PCI. Em comparação com as placas mãe, as placas de vídeo contêm mais níquel e ouro. O ouro é usado nas placas de vídeo, principalmente nos contatos elétricos, devido à sua condutividade elétrica. No entanto, pelo custo o ouro é usado em pequenas quantidades, sendo necessário depositar o ouro sobre uma camada de níquel a fim de aumentar a resistência mecânica da peça, pois os contatos tendem a sofrer desgaste físico [101].





Os valores das porcentagens na fração magnética e não magnética das placas de vídeo são apresentados da mesma forma como foram apresentadas as porcentagens para as placas mães, ou seja, são apresentadas na forma como foi distribuída a porcentagem do metal na fração antes da separação magnética. Assim por exemplo, o cobre constitui 23,4% da placa de vídeo e foi distribuído em 15,2% na fração magnética e 8,2% na fração não magnética.

Portanto, a porcentagem dos metais presentes na fração não magnética das placas de vídeo foi determinada, tomado como base a massa total das placas de vídeo. Assim, na Figura 34 são apresentados os resultados da concentração de metais na fração não magnética. Embora o cobre seja o principal constituinte desta fração com concentração de 65% do total de metais da placa de vídeo, a eficiência da separação magnética é baixa em comparação com a eficiência da separação para as placas mãe (cerca de 92%). Na fabricação das placas de vídeo é depositada uma camada de níquel sobre o cobre para que haja deposição de metais nobres, como o ouro, sobre o cobre. Portanto, parte das partículas de cobre estão ligadas com o níquel, que possui um caráter magnético e pode arrastar o cobre para a fração não magnética [101].

Logo, a separação magnética poderia não ser um método eficiente para concentração de cobre numa única fração. Dependendo do tipo de placa de circuito impresso pode haver perda de cobre e de outros metais de interesse na fração magnética.



Figura 34. Porcentagem em massa dos metais na fração não magnética das placas de vídeo com relação à massa total.

A porcentagem de cada metal na fração magnética para as placas de vídeo, também foi determinada pela diferença entre a quantidade inicial de cada metal na placa e a porcentagem de cada metal encontrada na fração não magnética e igualmente, essa porcentagem foi confirmada por espectrometria de emissão óptica de plasma (ICP-OES). Na Figura 35 são apresentadas as porcentagens de cada metal com base na massa total das placas de vídeo.



Figura 35. Porcentagem em massa dos metais na fração magnética das placas de vídeo com relação à massa total.

Segundo Shuey (2006), a quantidade de cobre presente em placas de circuito impresso é de 20% [102], já Zhao (2004) afirma que o cobre constitui 26,8% da placa [103], enquanto Yamane *et al.*(2011) reportaram que as placas de circuito impresso eram compostas por 20,5% para placas de computadores e 34,5% para placas de celulares [25]. No presente estudo, foi encontrado que a quantidade de cobre em placas mãe de computadores e placas de vídeo foi de 21,7% e 23,5% respectivamente, valores próximos aos determinados nos estudos citados anteriormente.

Por outro lado, Park & Fray (2009) encontraram que as placas de circuito impresso contêm 1% de níquel e 1% de zinco [28], Yamane *et al.*(2011) asseguram que a quantidade de níquel e zinco nas placas de circuito impresso de computadores é de 0,4% e 4,5% respectivamente, enquanto a quantidade para as placas de celular é de 2,6% de níquel e 5,9% de zinco [25]. Já em trabalho desenvolvido por Ogunniyi (2009) sobre caracterização e liberação de partículas finas das placas de circuito impresso foi determinado que as placas de circuito impresso tinham na sua composição 4,9% de zinco e 1,9% de níquel [104]. Em contraste, o presente estudo encontrou que a quantidade de níquel e zinco para as placas mãe foi de 0,2% e 2,2%, respectivamente, enquanto que para as placas de vídeo se determinou que 2,2% da placa é formada por zinco e 1,2% por níquel.

Como pode ser observado, existem diferenças entre as porcentagens de cobre, níquel e zinco encontradas em cada estudo e as determinadas neste

trabalho. Essas diferenças se devem ao fato que as placas de circuito impresso podem ser de diversos tipos, modelos, marcas e tecnologias, além disso, cada placa é fabricada para atender às necessidades do equipamento onde será instalada [22].

A caracterização do licor lixiviado das placas mãe, das placas de vídeo e das suas respectivas frações magnética e não magnética através da técnica de ICP-OES é apresentada na Tabela 15.

	Porcentagem em massa das frações em relação a massa					assa total
Metal	PM	PMNMA	PMMA	PV	PVNMA	PVMMA
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Ag	0,1	0,02	0,08	0,1	0,07	0,03
AI	4,0	3,0	1,0	1,2	0,9	0,3
Au	0,01	0,01	0	0,03	0,02	0,01
Cu	22,1	20,3	1,8	23,4	15,2	8,2
Fe	3,1	0,03	3,07	2,3	0,1	2,2
Ni	0,2	0,08	0,14	1,2	0,1	1,1
Pb	1,2	1,1	0,1	2,1	1,3	0,8
Sn	1,8	1,1	0,7	2,7	1,9	0,8
Zn	2,7	2,1	0,6	2,2	1,7	0,5
Outros	0,6	0,24	0,36	0,6	0,1	0,5
Total	35,8	28,0	7,8	35,8	21,3	14,4

Tabela 15. Porcentagem dos metais nas placas mãe, nas placas de vídeo e em suas respectivas frações não magnética e magnética, com relação à massa total.

5.4.3. Ensaios de perda ao fogo

Com os ensaios de perda ao fogo, foi possível determinar a quantidade de material polimérico e cerâmico presentes em cada uma das frações de placas de circuito impresso de computadores descartados.

Nos ensaios de perda ao fogo, 38,3% da massa das placas mãe foi volatilizada o que corresponde ao material polimérico presente nas placas. Já o sólido não volatilizado representa 25,9% das placas e equivale ao material cerâmico

presente nelas. A fração magnética apresentou 21,2% do material polimérico da placa e 16,5% de material cerâmico da placa. Além disso, a porcentagem de polímeros observada na fração não magnética foi de 17,1% do total da placa, enquanto para o material cerâmico foi de 9,4% da placa.

Da mesma forma, foi determinada a porcentagem de material polimérico e cerâmico presente nas placas de vídeo, obtendo-se como resultado que as placas de vídeo contêm 33,1% de polímeros e 31,1% de cerâmicos. Em contrataste, observou-se que a fração magnética das placas de vídeo concentrou 19% de material polimérico e 21% de material cerâmico, enquanto a fração não magnética das placas de vídeo apresentou 14% de material polimérico e 10% de material cerâmico do total da placa. Na Tabela 16, são apresentadas as porcentagens de polímeros presentes nas placas de circuito impresso e sua distribuição nas frações magnética e não magnética. Da mesma forma, na Tabela 17, podem ser observadas as porcentagens de material cerâmico que compõem as placas de circuito impresso estudadas.

Tabela 16. Porcentagem de polímeros nas placas de circuito impresso e sua distribuição na fração magnética e não magnética, M indica o material após a moagem e MA e NMA indicam fração magnética e não magnética respectivamente.

		Polímeros	
	M (NMA+MA)	NMA	MA
	%	%	%
Placa mãe	38,3	17,1	21,2
Placa de vídeo	33,0	13,5	19,5

Tabela 17. Porcentagem de metais nas placas de circuito impresso e sua distribuição na fração magnética e não magnética, M indica o material após a moagem e MA e NMA indicam fração magnética e não magnética respectivamente.

		Cerâmicos	
	M (NMA+MA)	NMA	MA
	%	%	%
Placa mãe	25,9	9,4	16,5
Placa de vídeo	31,2	10,0	21,2

Estudos [51, 96, 102, 104-106] preliminares apresentaram composições de placas de circuito impresso de aproximadamente 40% de material metálico, 30% de material polimérico e 30% de material cerâmico. Tais resultados são similares às composições encontradas para as placas utilizadas no presente estudo, no qual a porcentagem de metais, cerâmicos e polímeros para as placas mãe foi de 35,8%, 25,9% e 38,3%, respectivamente. Enquanto para as placas de vídeo a composição encontrada foi de 35,8% de metais, 33,0% de polímeros e 31,2% de cerâmicos.

5.4.4.Balanço de massa

Com os resultados dos ensaios de digestão em água régia e de perda ao fogo foi possível determinar os tipos de materiais presentes (metálicos, cerâmicos, poliméricos) nas placas mãe e nas placas de vídeo de computadores descartados, tanto para o material antes da separação magnética (placa mãe moída, placa de vídeo moída) como para as frações obtidas depois da separação magnética (placa mãe fração não magnética, placa mãe fração magnética, placa de vídeo fração não magnética, placa de vídeo fração magnética). Além disso, com esses dados também foi possível realizar o balanços de massa para as placas mãe (Tabela 18) e para as placas de vídeo (Tabela 19)

F ree õe	Metais	Polímeros	Cerâmicos	Total
Fraçao	(%)	(%)	(%)	(%)
PMNMA	28,0	17,1	9,4	54,5
PMMA	7,8	21,2	16,5	45,5
PM=total	35,8	38,3	25,9	100

Tabela 18, Balanco de massa para as placas mãe (PM)

Fração	Metais	Polímeros	Cerâmicos	Total	
Truçuo	(%)	(%)	(%)	(%)	
PVNMA	21,3	13,5	10,0	44,8	
PVMA	14,5	19,5	21,2	55,2	
PV=total	35,8	33,0	31,2	100	

Tabela 19. Balanço de massa para as de placas vídeo (PV)

Com pode ser observado na Tabela 18 e na

Tabela 19 a porcentagem de metais na placa mãe e na placa de vídeo foi a mesma, enquanto a porcentagem dos materiais poliméricos na placa mãe e na placa de vídeo apresentou uma diferença de só 5%. Entretanto, a maior diferença de porcentagem foi exibida pelos materiais cerâmicos, os quais apresentaram composições de 25,9% para a placa mãe e 31,2% para a placa de vídeo.

5.5. Definição das Rotas

Embora a eficácia da separação magnética não seja de 100% para as placas mãe, este método mostrou ser uma opção a considerar para retirar o ferro, uma vez que remove aproximadamente 99% do ferro presente na placa mãe e concentra 91% do cobre na fração magnética. Adicionalmente, como pode ser observado na Figura 29 (a), este método reduz o volume do material que vai para a fase de lixiviação, já que 45% da massa total fica na fração magnética, ou seja a massa que segue para a lixiviação é só 55% da massa inicial. Além do mais, a massa que segue para a lixiviação concentra 92% do cobre do processo, dobrando assim a quantidade de cobre na fração que será tratada, e portanto simplificando a lixiviação.

Por outro lado, a separação magnética mostrou não ser um método eficaz para as placas de vídeo na hora de concentrar o cobre numa única fração, já que só 65% do cobre da placa foi concentrado na fração não magnética, enquanto o restante 35% ficou retido na fração magnética.

Portanto, optou-se por realizar duas rotas diferentes a fim de encontrar a rota que apresente a maior recuperação de níquel, zinco e cobre. Na rota I, é realizado o tratamento hidrometalúrgico das placas mãe e das placas de vídeo antes da separação magnética. Já a rota II, envolve o tratamento hidrometalúrgico da fração não magnética das placas mãe e das placas de vídeo.

5.6. Processamento hidrometalúrgico

5.6.1. Lixiviação

Determinação das condições de lixiviação.

A concentração dos metais nos licores obtidos das placas mãe e das placas de vídeo nos ensaios de lixiviação foi determinada usando a técnica de análise química por espectroscopia de emissão óptica ICP-OES.

A avaliação dos resultados dos ensaios foi feita através da porcentagem de lixiviação de cada metal com relação à massa total contida na amostra de placa de circuito impresso analisada.

Na Figura 36 e na Figura 37 são apresentados os resultados para a lixiviação ácida em meio oxidante das placas mãe e placas de vídeo com solução de ácido sulfúrico 1M em diferentes temperaturas: 25°C, 50°C e 75°C.



Figura 36. Resultados dos ensaios de lixiviação ácida em meio oxidante das placas mãe com solução de ácido sulfúrico 1 M a (a) 25°C; (b) 50°C e (c) 75°C



Figura 37. Resultados dos ensaios de lixiviação ácida em meio oxidante das placas de vídeo com solução de ácido sulfúrico 1M a (a) 25°C; (b) 50°C e (c) 75°C.

Na lixiviação ácida em meio oxidante e concentração de acido sulfúrico 1M, tanto das placas mãe como das placas de vídeo, verificou-se que o ferro apresenta as maiores porcentagens de lixiviação quando comparadas com as porcentagens de lixiviação do Ni, Cu e Zn. Além disso, as porcentagens de lixiviação para o ferro foram de aproximadamente 90% após de 6h de lixiviação e 75°C. O níquel tem um comportamento similar, sendo que para as placas mãe após 6h e a temperatura de 75°C foi possível lixiviar 76%. Similarmente, para o níquel presente nas placas de vídeo sob as mesmas condições utilizadas para as placas mãe, a maior porcentagem de lixiviação obtida foi de 88%.

Já o zinco e o cobre apresentaram porcentagens máximas de lixiviação de 25% e 38%, respectivamente, para as placas mãe. No entanto, para as placas de vídeo as porcentagens de lixiviação máximas de zinco e cobre foram de 63% e 55%. Tais porcentagens de recuperação são menores que as porcentagens do ferro e o níquel. Esta diferença de comportamento poderia ser causada pelo tipo de liga em que os metais se encontram em cada tipo de placa.

Nos ensaios de lixiviação com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio podem acontecer as reação de dissolução de metais descritas pelas Equações 27-30 [10].

$Cu^{0} + H_{2}SO_{4} + H_{2}O_{2} \rightarrow CuSO_{4} + 2H_{2}O$; $\Delta G^{0} = -77,941 \ kcal/mol$	Equação 27
$Zn^0 + H_2SO_4 + H_2O_2 \rightarrow ZnSO_4 + 2H_2O$; $\Delta G^0 = -127,965kcal/mol$	Equação 28
$Ni^{0} + H_2SO_4 + H_2O_2 \rightarrow NiSO_4 + 2H_2O$; $\Delta G^{0} = -101,244 \ kcal/mol$	Equação 29
$Fe^{0} + H_{2}SO_{4} + H_{2}O_{2} \rightarrow FeSO_{4} + 2H_{2}O$; $\Delta G^{0} = -111,847 \ kcal/mol$	Equação 30

Durante os ensaios de lixiviação ácida em meio oxidante, também se levou em conta o valor do pH e o potencial da reação. Para isso, foram consultados os diagramas de Pourbaix do cobre (Figura 38), do níquel (Figura 39) e do zinco (Figura **40**), a fim de conhecer seus respectivos comportamentos e a estabilidades termodinâmicas.



Figura 38. Diagrama de Pourbaix E/pH do cobre-água a 25ºC.[54]







Figura 40. Diagrama de Pourbaix E/pH do zinco-água a 25ºC.[54]

Assim, durante todos os ensaios de lixiviação ácida em meio oxidante foram monitorados tanto o pH como o potencial mantendo-se em valores entre 0,002 e 0,6 para o pH e de 4,1V a 4,8V para o potencial. Com isto, se garantiu que as reações foram desenvolvidas nas regiões em que os três metais de interesse se encontravam na forma solúvel, ou seja, estavam presentes na solução como Cu⁺², Ni⁺² e Zn⁺².

Como observado na Figura 36 e na Figura 37 o comportamento dos metais na etapa de lixiviação entre a placa mãe e a placa de vídeo foi diferente. Este fato pode ser ocasionado pela diferença das composições e dos materiais de cada placa, assim como das ligas metálicas que podem estar presentes em cada tipo de placa.

Na Figura 41 são apresentados os resultados dos ensaios de lixiviação ácida com ácido sulfúrico 2M em meio oxidante para as placas mãe e na Figura 42 são apresentados para as placas de vídeo.



Figura 41. Resultados dos ensaios de lixiviação ácida em meio oxidante das placas mãe com solução de ácido sulfúrico 2M a (a) 25°C; (b)50°C e (c)75°C



Figura 42. Resultados dos ensaios de lixiviação ácida em meio oxidante das placas de vídeo com solução de ácido sulfúrico 2M a (a) 25°C; (b)50°C e (c) 75°C.

Na lixiviação ácida em meio oxidante com soluções de ácido sulfúrico 2M verificou-se que, para as placas mãe, aproximadamente 80% do níquel foi lixiviado após 6h e temperatura de 75°C, resultado similar ao obtido com solução de ácido sulfúrico 1M. Do mesmo modo, foi calculada a porcentagem de lixiviação de níquel para as placas de vídeo, alcançando-se um valor de 88% de extração com ácido sulfúrico 2M. Resultado semelhante foi apresentado pelo ferro, em que a porcentagem de lixiviação com ácido sulfúrico 2M foi de 93%, 3,3% a mais do que a lixiviação com acido sulfúrico 1M.

Para cobre e zinco, tanto para as placas mãe como para as placas de vídeo, as maiores porcentagens de extração foram atingidas após 6h de reação e a uma temperatura de 75°C, sendo que, para as placas mãe, a porcentagem de lixiviação de cobre foi de 28% e a do zinco foi de 43%. Assim, também, para as placas de vídeo foram alcançadas porcentagens de lixiviação de 59% para o cobre e 67% para o zinco. As porcentagens de lixiviação para o níquel, zinco e cobre foram maiores com ácido sulfúrico 2M quando comparadas com as porcentagens de lixiviação utilizando solução de ácido sulfúrico 1M. Contudo, a diferença atingida foi considerada desprezível, uma vez que só foi obtido um aumento de 5% na porcentagem de lixiviação. Assim, os ensaios posteriores de lixiviação foram realizados usando ácido sulfúrico 1M, 75°C e 6h.

Lixiviação das amostras da Rota I

Com o intuito de retirar o ferro presente nas amostras sólidas da Rota I (material moído sem separação magnética), foi necessário realizar dois ensaios de lixiviação, uma lixiviação ácida e uma lixiviação ácida em meio oxidante.

Na Tabela 20, podem ser observados os resultados obtidos logo após os ensaios de lixiviação das placas mãe de computadores.

A quantidade de ferro dissolvida na lixiviação ácida da placa mãe foi 1,93g/L, o que corresponde a 62% do ferro presente na placa mãe. Este fato teve um impacto negativo na hora de recuperar o cobre, uma vez que, ao parecer, pode ter havido cementação do Cu devido a presença de Fe.na lixiviação. Também foi observado que 2,59g/L de alumínio é dissolvido na primeira lixiviação, o que corresponde a 65% do alumínio contido nas placas mãe. Entretanto, as porcentagens de extração para os outros metais foram 7,5% para o zinco, 14% para o níquel e 0,4% para o chumbo.

Na segunda lixiviação da amostra moída da placa mãe foi encontrado que o alumínio e o zinco que não foram lixiviados na primeira lixiviação foram dissolvidos completamente na segunda lixiviação (35% e 92,5%, respectivamente). No caso do cobre só é obtido 13,81g/L de cobre o que corresponde a 62% do cobre da placa mãe. Este comportamento pode ser devido ao fato de que, quando a segunda lixiviação é realizada ainda existe ferro sólido presente na amostra da placa mãe o que dificulta a dissolução do cobre, devido ao fenômeno de cementação.

De forma análoga, foram realizadas duas lixiviações para as placas de vídeo. Porém, os resultados obtidos (ver Tabela 21) foram diferentes, isso pode ter sido ocasionado pela diferença entre o material em que se encontram os metais nas placas mãe e nas placas de vídeo, por exemplo cobre em alguns componentes da placa mãe poderia estar como latão, enquanto o cobre nos mesmos componentes da placa de vídeo pode estar como bronze.

Tabela 20. Massa de metais dissolvidos após de lixiviação ácida e lixiviação ácida em meio oxidante, na qual foram usados 100g da amostra moída da placa mãe como base de cálculo, relação sólido: ácido de 1:10, temperatura de 75°C, H₂SO₄ 1M e tempo de reação de 6h.

Metal	Massa lixiviada na Lixiviação ácida das PM (g)	Porcentagem lixiviada na Lixiviação ácida das PM (%)	Massa lixiviada na Lixiviação ácida em meio oxidante das PM (g)	Porcentagem lixiviada na Lixiviação ácida em meio oxidante das PM (%)
AI	2,59	65	1,41	35
Cu	0	0	13,81	62
Fe	1,93	62	0,79	25
Ni	0,03	14	0,16	81
Pb	0,005	0,4	0,01	0,7
Sn	0,05	3	0,03	2
Zn	0,17	7,5	2,03	92,5

Como pode ser observado na Tabela 21, na primeira lixiviação foram dissolvidos 1,06g/L de ferro, que é equivalente a 41% do ferro contido na placa de vídeo. Além disso, foram dissolvidos 0,90g/L de alumínio e 0,17g/L de zinco, isto significa que 82% do alumínio e 8,8% do zinco da placa de vídeo foram convertidos nos seus respectivos íons metálicos solúveis (Al⁺³, Zn⁺²).

Já na segunda lixiviação (Ver Tabela 21), os metais da placa de vídeo apresentaram um comportamento similar aos metais da placa mãe. Nesta lixiviação, foi atingida a extração completa do alumínio, obtendo-se a dissolução do restante do metal equivalente a 18%. No caso do ferro, do níquel e do zinco foram obtidas
extrações de 1,49g/L, 0,69g/L e 1,46g/L, respectivamente, estes valores correspondem a porcentagens de extração superiores a 80%. Entretanto, o cobre só apresentou porcentagem de extração de 75% conseguindo-se, assim, lixiviar 15,68g/L.

Tabela 21. Massa de metais dissolvidos após lixiviação ácida e lixiviação ácida em meio oxidante, na qual foram usados 100g da amostra moída da placa de vídeo como base de cálculo, relação sólido: ácido de 1:10, temperatura de 75°C, H₂SO₄

Metal	Massa lixiviada na Lixiviação ácida das PV (g)	Porcentagem lixiviada na Lixiviação ácida das PV (%)	Massa lixiviada na Lixiviação ácida em meio oxidante das PV (g)	Porcentagem lixiviada na Lixiviação ácida em meio oxidante das PV (%)
AI	0,90	82%	0,20	18%
Cu	0	0%	15,68	75%
Fe	1,06	41%	1,49	57%
Ni	0,08	9%	0,69	77%
Pb	0,01	0,2%	0,01	0,3%
Sn	0,06	4%	0,03	2%
Zn	0,17	8,8%	1,46	76,8%

1M e tempo de reação de 6h.

Como reportado na Tabela 20 e na Tabela 21 os metais presentes na placa mãe e na placa de vídeo tiveram uma maior tendência a serem dissolvidos na segunda lixiviação do que na primeira, pois a segunda lixiviação foi feita em meio oxidante. Este fenômeno pode ser explicado através dos diagramas de Pourbaix, já que durante a lixiviação oxidante o potencial é aumentado com adições de peróxido de hidrogênio. Deste modo, o sistema foi operado na região onde os valores de potencial e pH garantem que os metais se encontram na forma solúvel.

Lixiviação das amostras da Rota II

As amostras provenientes da rota II foram submetidas a um ensaio de lixiviação ácida em meio oxidante durante 6h a 75ºC e relação sólido: ácido de 1:10.

Na Tabela 22 são apresentados os resultados após os ensaios para as amostras provenientes da rota II (fração não magnética após a separação magnética).

A lixiviação em meio oxidante das amostras da rota II apresentou maiores porcentagens de lixiviação de cobre e zinco do que a soma das porcentagens das lixiviações da rota I. Ainda, tanto o cobre como o zinco e o alumínio foram 100% dissolvidos usando uma única lixiviação oxidante. Resultado similar foi obtido em estudo desenvolvido por Tavares [54], onde foi recuperado 99% do cobre presente na fração magnética das placas de circuito impresso de telefones celulares após uma primeira lixiviação sulfúrica com pH igual a 0,5, temperatura 75°C e 4h de reação, e uma segunda lixiviação sulfúrica em meio oxidante com pH igual a 0,5, a 75°C e 4h de reação

Tabela 22. Porcentagem lixiviada por metal e massa de metais dissolvidos após de lixiviação ácida em meio oxidante, onde foram usados 100g de resíduo de PMNMA e PVNMA relação sólido: líquido de 1:10, temperatura de 75°C, H₂SO₄ 1 M e tempo de

	Massa	Porcentagem	Massa	Porcentagem
Metal	lixiviada da	lixiviado do metal	lixiviada da	lixiviado do metal
	PMNMA por	presentes na	PVNMA por	presentes na
	metal (g)	PMNMA	metal (g)	PMNMA
AI	4,70	100%	1,20	100%
Cu	31,50	100%	31,72	100%
Fe	0,011	36%	0,003	7%
Ni	0,10	81%	0,11	100%
Pb	0,001	0,3%	0,001	0,3%
Zn	4,25	100%	2,91	100%

reação de 6h.

A tendência do cobre a se dissolver na solução pode ser uma consequência da quantidade do ferro presentes na amostra sólida, já que quando ocorre uma separação magnética o ferro é retirado quase completamente. Isto pode indicar que é preciso retirar o ferro antes da lixiviação do cobre.

• Formação de precipitados nos ensaios de lixiviação

Após finalizados os ensaios de lixiviação, tanto lixiviação ácida como lixiviação ácida em meio oxidante, observou-se a formação de um sólido branco gelatinoso. O sólido era formado no licor obtido da lixiviação quando este atingia a temperatura ambiente. Portanto, este sólido branco foi filtrado após os ensaios de lixiviação em meio oxidante das amostras da Rota I (placa mãe e placa de vídeo as duas moídas e sem separação magnética) e levado para análise usando difração de raios X (DRX).

A Figura 43 (a) e (b) apresenta como principais picos, os identificados pelo número 1. Todos estes picos mostraram que o sólido formado, nas amostras das placas de vídeo e das placas mãe, era sulfato de cálcio dihidratado.





Figura 43. Análise de difração de raios X (DRX) para um sólido formado nos ensaios de lixiviação de (a) placa mãe, (b) placa de vídeo. Os picos identificados com [1] correspondem ao sulfato de cálcio dihidratado.

Com o intuito de garantir que o sólido precipitado nos ensaios de lixiviação era sulfato de cálcio, amostras da rota I (placa mãe e placa de vídeo as duas moídas e sem separação magnética) e da rota II (fração não magnética da placa mãe e fração não magnética da placa de vídeo) foram analisadas usando microscópio eletrônico de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplado. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) proporcionou as imagens da estrutura cristalina características do sulfato de cálcio [107, 108] (ver Figura 44 (a); Figura 45 (a)) dihidratado, enquanto o EDS confirmou que o sólido era composto por enxofre e cálcio. As amostras do material sólido foram previamente metalizadas a vácuo precipitando uma película micrométrica de ouro sobre a superfície da amostra

No presente trabalho só são apresentadas as imagens da estrutura dos sólidos formados nos ensaios de lixiviação das amostras da placa mãe e placa de vídeo moídas e sem separação magnética, já que, o sólido formado nos ensaios de lixiviação da fração não magnética da placa mãe e fração não magnética da placa

de vídeo possui características e composições semelhantes as encontradas para as amostras da placa mãe e placa de vídeo moídas e sem separação magnética



Figura 44. Micrografia do precipitado formado após da lixiviação ácida em meio oxidante das placas de vídeo da rota I (PV) (a) Imagem de elétrons retroespalhados, (b) espectro de EDS da região mostrada na imagem.



Figura 45. Micrografia do precipitado formado após da lixiviação ácida em meio oxidante das placas mãe da rota I (PM) (a) Imagem de elétrons retroespalhados, (b) espectro de EDS da região mostrada na imagem.

Estudos prévios desenvolvidos por Sandhya et al (2012) e Meldrum e Wang (2012) revelaram morfologias de sulfato de cálcio dihidratado similares as obtidas no presente estudo, por tanto conclui-se que o sólido formado durante os ensaios de lixiviação era sulfato de cálcio dihidratado [107, 108].

5.6.2. Precipitação seletiva

Os ensaios de precipitação seletiva foram feitos usando uma solução sintética que foi preparada a partir das concentrações do licor obtido após a lixiviação ácida em meio oxidante da fração não magnética das placas mãe (SSPMNMA, amostras rota II). Este licor foi escolhido para realizar os ensaios de extração por solventes por possuir 100% do cobre da fração não magnética das placas mãe e porque sua concentração de cobre é maior do que a concentração do licor da placa de vídeo. A Tabela 23 apresenta as concentrações das soluções sintéticas baseadas na lixiviação ácida em meio oxidante das amostras da rota II (fração não magnética).

Tabela 23.Concentrações das soluções sintéticas baseadas na lixiviação ácida em meio oxidante da fração não magnética da placa mãe e da placa de vídeo.

_	Metais g/L					
	AI	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
SSPMNMA	4,70	31,50	0,011	0,1	0,001	4,25
SSPVNMA	1,20	30,70	0,003	0,11	0,001	2,91

O processo de precipitação seletiva foi proposto visando retirar o alumino presente na solução sintética que foi preparada usando as concentrações do licor após a lixiviação ácida em meio oxidante das amostras da rota II (fração não magnética da placa de vídeo).

Os valores de pH escolhidos para precipitar o alumínio foram determinados com o intuito de retirar a menor quantidade do cobre e zinco presentes na solução aquosa. Segundo a Figura 46, obtida por Gupta (2006) no pH entre 4 e 5 o alumínio pode ser precipitado na forma de hidróxido sem precipitar os outros metais de interesse presentes na solução sintética da fração não magnética da placa de vídeo, a saber, níquel e zinco [95]. Portanto os valores de pH avaliados no experimentos de precipitação foram 3, 4 e 5.



Figura 46. Diagrama de precipitação de hidróxidos de íons metálicos a 25ºC [95].

A Figura 47 apresenta a porcentagem de precipitação de metais usando NaOH e NH₄OH. O objetivo de precipitar o alumínio com NaOH e NH₄OH, foi atingido em pH de 4, no qual foi obtida uma porcentagem de precipitação de 99%. No entanto, nesse mesmo valor de pH, também foram precipitados cerca de 50% do cobre e 90% do zinco, o que representa um impacto negativo na porcentagem final de recuperação do cobre e zinco.

A Figura 47 também mostra que quando o alumínio começa a precipitar os outros metais da solução também são precipitados. Este efeito de co-precipitação pode ser ocasionado pela concentração do alumínio presente na solução (4,7g/L), pois esta quantidade do metal pode acabar precipitando os outros íon metálicos. Em suma, pode-se dizer que a precipitação não foi seletiva, e se usada, poderia gerar perdas na recuperação final do cobre e zinco.



Figura 47. Porcentagem de precipitação de metais da SSPMNMA usando (a) NaOH e (b) NH₄OH

Em estudo desenvolvido por Provazi et al. [109] também foi reportado que a precipitação seletiva de metais de licores sulfúricos provenientes de tratamentos hidrometalúrgicos de sucata eletroeletrônica não foi eficiente, uma vez que os testes apresentaram fenômeno de co-precipitação.

5.6.3. Extração por solventes

Os ensaios de extração por solventes (exceto os ensaios de determinação do tempo de reação) foram feitos usando uma solução sintética que foi preparada a partir das concentrações do licor obtido após a lixiviação ácida em meio oxidante da fração não magnética das placas de vídeo (SSPVNMA, amostras rota II). A Tabela **23** apresenta as concentrações das soluções sintéticas baseadas na lixiviação ácida em meio oxidante das amostras da rota II (fração não magnética).

Determinação do tempo de reação

As condições usadas para determinar o tempo de contato entre as fases foram escolhidas assumindo que o processo operaria em uma situação na qual extração seria mínima. Neste caso, foi usada uma relação A/O de 2:1, pois o sistema teria uma menor concentração de extratante, no caso, o Cyanex 272. Os experimentos foram feitos a temperatura ambiente, uma vez que a extração da maioria dos metais é beneficiada com o incremento da temperatura, ao mesmo tempo [56] foi usada uma solução aquosa contendo 31,5g/L de Cu, já que era o metal que estava presente em maior concentração na solução de trabalho. A análise da concentração de cobre na solução foi feita usando-se espectrofotometria UV-VIS, por conseguinte, não foram acrescentados os demais metais a solução, pois eles poderiam interferir na determinação da concentração real do cobre na solução.

Na Figura 48 pode ser observado que após 3 minutos de reação a porcentagem de extração permanece praticamente estável em aproximadamente 93%. Contudo, o tempo de reação escolhido para realizar os posteriores ensaios de extração por solventes foi de 10 minutos. Isto devido a que a solução de trabalho, dos subsequentes ensaios de extração por solventes, possui outros metais que podem competir entre si pelos sítios ativos dos extratantes, além de que um estudo realizado por Pranolo, Zhang e Cheng (2010) mostrou que a cinética de extração do alumínio é menor do que a cinética de extração do cobre, portanto neste caso o alumínio tardaria mas tempo em ser extraído [80].



Figura 48. Porcentagem de extração do cobre em função do tempo de reação com Cyanex 272.

Daqui para frente os ensaios de extração por solventes foram realizados incluindo todos os metais da solução sintética (SSPVNMA), descritos na Tabela 23

Concentração do extratante

Com o propósito de determinar a quantidade do extratante que seria usada nos posteriores experimentos de extração por solventes foram feitos ensaios variando-se a concentração do extratante na fase orgânica. Os ensaios foram desenvolvidos durante 10 minutos a temperatura ambiente, mantendo uma relação A/O de 1:1.

Na Figura 49 são apresentadas as isotermas de extração dos metais da solução obtida da lixiviação da fração não magnética da placa de vídeo alcançadas usando-se 10%, 15% e 20% v/v de Cyanex 272.



(b)



Figura 49. Curvas de extração de metais da solução SSPVNMA com uma solução orgânica contendo (a) 10% v/v de Cyanex 272; (b) 15% v/v de Cyanex 272 e
(c) 20% v/v de Cyanex 272. A temperatura ambiente o usando relação A/O do 1:1

(c) 20% v/v de Cyanex 272. A temperatura ambiente e usando relação A/O de 1:1.

Os resultados mostraram que as maiores porcentagens de extração dos metais presentes na solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa de vídeo foram atingidas quando foi usado 20% v/v de Cyanex 272. Este resultado foi alcançado, pois o sistema que emprega 20% de Cyanex 272 possui uma maior quantidade de moléculas do extratante do que os sistemas com 10% e 15% de Cyanex 272. Assim, estas moléculas conseguiram solubilizar maiores quantidade de metais, aumentado com isto o coeficiente de distribuição e, portanto, a eficiência da extração também é aumentada.

Entretanto, com o intuito de separar seletivamente o zinco, o ferro e o aluminio da solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa de vídeo, foi escolhido o sistema que usou 10% v/v de Cyanex 272, uma vez que este sistema apresentou um nível de extração do zinco e ferro próximas a 100% e no caso do cobre foi menor do que 10%.

Além disso, em processos de extração por solvente que usam extratantes ácidos a de extração dos metais é influenciada pela variação do pH. Os extratantes ácidos possuem na sua estrutura uma carga negativa que atrai os cátions. Além disso, os extratantes ácidos têm em seus sítios ativos moléculas de hidrogênio, que são intercambiadas com os cátions metálicos. Quanto mais baixo o pH da solução, a concentração de íons hidrogênio será maior o que resulta na protonacão do extratante (prótones de H⁺ ligados ao extratante) e portanto a de extração do metal diminui [66, 73].

Como foi observado nos resultados obtidos no presente estudo, o pH influi diretamente na capacidade de extração dos metais. Sendo que a ordem crescente de extração obtida foi de Fe<Zn<Al<Cu<Ni, resultados similares foram reportados por estudo desenvolvido por Sole (1992) [68, 110].

Na Figura 49 podem ser observadas as isotermas de extração dos metais da solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa de vídeo (SSPVNMA), quando foram empregadas concentrações 10, 15 e 20% v/v de D2EHPA.

Como exibido na Figura 49 e na Figura 50 os ensaios com D2EHPA tiveram extração dos metais maiores do que os ensaios com Cyanex 272. Isto pode ser



ocasionado pela maior acidez das moléculas de D2EHPA frente as moléculas do Cyanex 272.

Figura 50. Curvas de extração de metais da solução PVNMA com uma solução orgânica contendo (a) 10% v/v de D2EHPA; (b) 15% v/v de D2EHPA e (c) 20% v/v de D2EHPA. A temperatura ambiente e usando relação A/O de 1:1.

De forma similar ao encontrado com Cyanex 272, as maiores extrações dos metais da solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa de vídeo foram obtidas com 20% v/v de D2EHPA. Porém, o sistema que empregou 10% v/v de D2EHPA apresentou a menor porcentagem de extração do cobre dos sistemas estudados, portanto a concentração de 10% v/v de D2EHPA foi a escolhida para os posteriores ensaios de extração por solventes.

Relação de fases aquosa:orgânica (A/O)

Foram feitos ensaios de extração por solventes usando duas relações de fases A/O,1:1 e 2:1. A concentração de extratante na fase orgânica foi de 10% v/v para o sistema que usou Cyanex 272 e 10% v/v para o sistema que utilizou D2EHPA, o tempo de reação foi de 10min e a temperatura ambiente.

Na Figura 51 são apresentadas as curvas de extração dos íons metálicos da solução PMNMA utilizando 10% v/v de Cyanex 272 como extratante, relação A/O de (a) 1:1 e (b) 2:1.



Figura 51. Curvas de extração de metais da solução SSPVNMA a temperatura ambiente com Cyanex 272 10% v/v e usando uma relação A/O de (a) 1:1; (b) 2:1.

Como pode ser observado na Figura 51 (a) e (b), as porcentagens de extração do zinco foram afetadas quando a relação A/O foi variada de 1:1 para 2:1 em pH de 2,5. A relação A/O de 1:1 apresentou aproximadamente 70% de extração de do zinco em pH de 2,5, enquanto a relação A/O de 2:1 exibiu uma porcentagem de extração de alumínio em torno a 40% em pH de 2,5. A diferença de extrações do zinco entre a relação A/O de 1:1 e a de 2:1 foi maior do que a diferença de extrações para os demais metais da solução SSPVNMA.

Da mesma forma, a relação A/O de 1:1 apresentou maiores porcentagens de extração para o cobre e o ferro em comparação com as obtidas com a relação A/O de 2:1. A porcentagem de extração do cobre em pH de 3,5 empregando uma relação A/O de 1:1 foi de 10%, já a porcentagem para o cobre usando a relação A/O de 2:1 em pH de 3,5 foi de 7%. O valor de extração para ferro com a relação de 1:1 em pH de 3,5 foi de 90%, enquanto o valor de extração do ferro usando relação A/O de 2:1em pH de 3,5 foi de 73%.

A Figura 52 exibe as curvas de extração para os metais usando D2EHPA como agente extratante.



Figura 52. Curvas de extração de metais da solução PVNMA a temperatura ambiente com D2EHPA 10% v/v e usando uma relação A/O de (a) 1:1; (b) 2:1.

Nos ensaios de extração por solventes com D2EHPA e relação A/O de 1:1 foram obtidas extrações de zinco, de alumínio e de cobre maiores do que usando a relação A/O de 2:1 (ver Figura 52 a e b). Entretanto, os elementos principalmente afetadas foram o zinco e o alumínio. Por exemplo, em pH 3,5 e relação A/O de 1:1 as porcentagens de extração para o zinco e o alumino foram de 100% e 78% respectivamente, ao mesmo tempo que em pH de 3,5 e A/O de 2:1 caíram para 83% e 60% respectivamente.

O comportamento da diminuição da extração quando a relação A/O é mudada de 1:1 para 2:1, é ocasionado pela diminuição da quantidade de extratante, pois esta

diminuição significa a redução dos sítios ativos do agente extratante para formar enlaces com os íons metálicos, tendo como resultado menor extração dos metais presentes na fase aquosa.

Após avaliada a Figura 51 e a Figura 52 a relação A/O de 2:1 foi escolhida para realizar os posteriores ensaios de extração por solventes, já que esta relação apresenta menor e extração do que a relação A/O de 1:1. Adicionalmente a Figura **52** apresenta o valor de pH de 3,5 como uma possível condição para separar o ferro, o zinco e o alumínio dos demais metais, obtendo-se também extração do cobre menor de 10%.

• Avaliação da temperatura

Os experimentos para avaliar o efeito da temperatura na extração por solventes foram feitos mudando a temperatura dos ensaios entre temperatura ambiente e 50°C. Os ensaios foram realizados durante 10 min usando uma relação A/O de 2:1 e concentração dos extratantes de 10% v/v de Cyanex 272 e 10% v/v de D2EHPA em querosene.

A Figura 53 apresenta as porcentagens de extração para a solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa de vídeo usando Cyanex 272 a temperatura ambiente (Figura 53 (a)) e a 50°C (Figura 53 (b)).





Como pode ser observado na Figura 53 as extrações de todos os metais foram aumentadas quando a temperatura foi elevada a 50°C. Na temperatura ambiente e pH de 3,5 a porcentagem de extração conseguida para o alumínio foi de 17%, já a 50°C e pH de 3,5 a porcentagem de extração foi de 83%. Resultado similar foi encontrado por Mohapatra et al. (2007), em estudo desenvolvido usando Cyanex 272 como extratante, no qual o aumento da temperatura dos ensaios teve como resultado um aumento na extração do alumínio. Mohapatra et al. (2007) também afirma que o efeito da temperatura sobre os sistemas de extração por solventes esta relacionado com a ordem da estrutura dos complexos metálicos formados entre o cátion metálico e o extratante, o qual no caso do alumínio é estável [111].

A extração do cobre também foi incrementada com o aumento da temperatura (ver Figura 53). Assim, na temperatura ambiente em pH de 3,5 a porcentagem de extração do cobre foi de 10% e a 50°C foi de 22%. Porém, a extração do cobre foi menos afetada com o incremento da temperatura em comparação com a extração do alumínio.

Na Figura 54 podem ser observadas as curvas de extração dos metais da solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa de vídeo usando D2EHPA a temperatura ambiente e 50°C.





Como apresentado na Figura 54 (b), a extração por solventes com D2EHPA a temperatura de 50°C resultou em um aumento na porcentagem de extração em comparação com a Figura 54 (a), este comportamento foi similar ao encontrado para as extrações usando Cyanex 272 a 50°C.

A porcentagem de extração do alumínio passou de 59% na temperatura ambiente e pH igual a 3,5 para 75% a 50°C e pH igual a 3,5, porém, a variação da porcentagem de extração de alumínio entre a temperatura ambiente e a temperatura de 50°C foi menor do que a variação no sistema usando Cyanex 272.

O zinco, em pH de 3,5 teve porcentagens de extração de aproximadamente 80 % a temperatura ambiente e de 100% a 50°C. Este resultado é semelhante ao identificado por Ahmadipour *et al* (2011) o qual estudou o efeito da temperatura na extração do zinco usando D2EHPA e Cyanex 272, encontrando que o incremento da temperatura de reação do sistema favorece a extração do zinco[76].

O cobre, em pH igual a 3,5 teve porcentagens de extração de 10% a temperatura ambiente e de 18% a 50°C. Devido a que o objetivo principal do presente trabalho é a recuperação do cobre, a temperatura escolhida para realizar a separação final do alumínio, zinco, e ferro do cobre e o níquel é a temperatura ambiente. Alem disso o D2EHPA foi o extratante que apresentou uma maior extração do alumínio em comparação com o Cyanex 272, e portanto optou-se por realizar a separação dos metais com D2EHPA.

• Misturas de extratantes

Inicialmente, foram feitos ensaios de extração por solventes usando misturas de Cyanex 272 e D2EHPA visando obter um efeito sinérgico da mistura. A relação A/O empregada foi de 2:1, a concentração dos extratantes na fase orgânica foi de 10% v/v, o tempo de reação foi de 10 min e a temperatura foi ambiente.

A Figura 55 apresenta as curvas de extração para os íons metálicos da solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa de vídeo a temperatura ambiente, usando: a) 10% de Cyanex 272; b) 7,5% v/v de Cyanex 272 e 2,5% v/v de D2EHPA; c) 5% v/v de Cyanex 272 e 5% v/v D2EHPA, d) 2,5% v/v de Cyanex 272 e 7,5% v/v de DEHPA e e) 10% v/v de D2EHPA.

No sistemas CX5-DA5 (Cyanex 272 5% v/v e D2EHPA 5%v/v) e no sistema DA10 (D2EHPA 10 %v/v) em pH igual a 3,5 o alumínio atingiu a maior porcentagem extração dos sistemas estudados, sendo que esta extração foi de aproximadamente 75% e 85% respectivamente. Da mesma forma, o zinco obteve as maiores porcentagens de extração em pH de 3,5, empregando os sistemas CX10 (10% v/v de Cyanex 272) e DA10 (10% v/v de D2EHPA), estas extrações foram de aproximadamente 80%. Entretanto, pode-se dizer que o cobre e o zinco apresentaram porcentagens de extração similares em todos os sistemas analisados as quais estiveram entre 2% e 10% tanto para o cobre como para o níquel.

Neste caso, o estudo das misturas não exibiu porcentagens de extração que possam inferir um comportamento sinérgico, visto que as misturas dos extratantes estudadas não apresentaram porcentagens de extração dos íons metálicos maiores do que os sistemas que empregam os extratantes puros. Portanto, pode-se dizer que as misturas de Cyanex 272 e D2EHPA analisadas não apresentaram comportamentos sinérgicos.







(d)



Figura 55. Curvas de extração de metais da solução SSPVNMA com (a) 10% v/v de Cyanex 272, (b) 7,5% v/v de Cyanex 272 e 2,5% v/v de D2EHPA, (c) 5% v/v de Cyanex 272 e 5% v/v D2EHPA, (d) 2,5% v/v de Cyanex 272 e 15% v/v de D2EHPA, (e) 10% v/v de D2EHPA; usando relação A/O 2:1 a temperatura ambiente.

Ahmadipour et al.(2011), estudo um sistema de extração por solventes empregando como extratante uma mistura de Cyanex 272 com D2EHPA, como resultado obteve um efeito sinérgico na extração do zinco, no entanto, o presente estudo não exibiu efeito sinérgico [76]. Este fato pode ser devido a que o trabalho desenvolvido por Ahmadipour *et al.*(2011) empregou uma fase aquosa composta por dois metais (manganês e zinco) [76], enquanto a fase aquosa utilizada nesta pesquisa empregou uma mistura de cinco metais (alumínio, ferro, níquel, cobre e zinco), o que aumenta a competitividade dos íons metálicos pelos sítios ativos do agente extratante.

Logo após de realizados os ensaios de misturas de Cyanex 272 e D2EHPA, foram feitos testes de misturas de Cyanex 272 e TBP. A relação A/O empregada foi de 1:1, a concentração dos extratantes na fase orgânica foi de 20% v/v, o tempo de reação foi de 10min e a temperatura foi ambiente.

A Figura 56 apresenta as curvas de extração para os íons metálicos da solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa de vídeo a temperatura ambiente, usando: a) 20% de Cyanex 272; b) 10% v/v de Cyanex 272 e 10% v/v de TBP e c) 20% v/v de TBP.



Figura 56. Curvas de extração de metais da solução SSPVNMA com (a) 20% v/v de Cyanex 272, (b) 10% v/v de Cyanex 272 e 10% v/v de TBP e (c) 20% v/v de TBP usando relação A/O 1:1 a temperatura ambiente.

Em pH 3,5 o sistema que empregou 20% v/v de Cyanex 272 apresentou as maiores porcentagens de extração dos três sistemas analisados, enquanto as menores porcentagens de extração foram exibidas pelo sistema que usou 20% de TBP. Este comportamento era esperado devido a natureza química do TBP, pois trata-se de um extratante que envolve a solvatação de moléculas neutras inorgânicas, contudo este extratante aumenta a solubilidade das moléculas inorgânicas (cátions metálicos) na fase orgânica e portanto, é usado amplamente com esse proposito [56, 67]. Este aumento na solubilidade dos cátions metálicos também é evidenciado na Figura 56 (b), na qual em pH de 2,5 foi encontrado que a

porcentagem de extração para o zinco teve um incremento na porcentagem de extração.

5.6.4. Separação de zinco, alumínio, cobre e níquel.

Os ensaios visando a separação do zinco e o alumínio do cobre e o níquel usaram as condições ótimas encontradas na avaliação de parâmetros como: tempo, concentração de extratante, temperatura, relação aquosa: orgânica (A/O) e pH (Ver Tabela 24).

Os experimentos foram feitos mudando a relação aquosa: orgânica entre 1:5 e 5:1 para a solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa de vídeo e 1:6 e 6:1 para a solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa mãe. A relação aquosa orgânica empregada nos ensaios para a solução sintética solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa mãe foi diferente do que a relação empregada para a solução sintética solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa de vídeo, já que as concentrações do zinco e do alumínio na solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa mãe foram maiores do que as concentrações dos mesmos metais na solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa de vídeo. Portanto, a solução sintética obtida na lixiviação da fração não magnética da placa mãe precisa de maior número de estágios para serem extraídos o zinco e o alumínio.

A Figura 57 (a) apresenta o número de contatos teóricos para separar o zinco da solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa de vídeo, enquanto a Figura 57 (b) exibe o numero de contatos teóricos para separar o zinco da solução obtida da lixiviação da fração não magnética da placa mãe.





Como apresentado na Figura 57, o número de estágios teóricos de extração necessários para obter 100% de extração do zinco usando-se uma relação A/O de 2:1 foi diferente para a solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa de vídeo do que para a solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa mãe. A solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa de vídeo precisou de 2 estágios teóricos de extração para atingir 100% da extração, enquanto a solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa mãe precisou de 4 estágios teóricos, isto devido a que a concentração desse metal na placa mãe era maior do que a concentração do mesmo metal na placa de vídeo. O numero de estágios teóricos calculados para a solução sintética obtida da lixiviação da fração sintética obtida da lixiviação da fração sintética obtida da lixiviação da mesmo metal na placa de vídeo. O numero de estágios teóricos calculados para a solução sintética obtida da lixiviação da fração sintética obtida da lixiviação da fração sintética obtida da lixiviação da mesmo metal na placa de vídeo. O numero de estágios teóricos calculados para a solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa mãe poderiam ser diminuídos mudando a relação A/O para 1, porem esta relação utilizaria maior quantidade de extratante.

O D2EHPA é usado comumente para separar o zinco de outros metais. Em trabalho desenvolvido por Pereira (2006) foram necessários dois estágios teóricos para separar seletivamente 11,9g/L de zinco de uma solução contendo outros metais como ferro, magnésio, manganês, e cálcio [87]. Entretanto a concentração de extratante usada por Pereira (2006) e a relação A/O foram de 20% v/v de D2EHPA 1:1, respectivamente [87].

Na Figura 58 são apresentados os diagramas de McCabe-Thiele para a determinação do numero de estágios teóricos para a extração do alumínio tanto para a solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa de vídeo como para a solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa mãe.



Figura 58. Diagrama de McCabe-Thiele para determinação do número de estágios teóricos de extração do alumínio para a solução sintética: (a) SSPVNMA e (b)
 SSPMNMA, usando-se pH de 3,5, temperatura ambiente e tempo de reação de 10 min.

De forma similar ao encontrado para o zinco o número de estágios teóricos de extração necessários para obter 100% de extração do alumínio usando-se uma relação A/O de 2:1 foi maior para a solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa mãe (4 contatos teóricos) do que para a solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa de vídeo (2 contatos teóricos).

O D2EHPA também pode ser usado para extrair o alumínio de soluções sintéticas contendo metais como cobre e níquel. Em pesquisa feita por Mohapatra (2007) foram necessários 2 estágios teórico para separar o alumínio de uma fase aquosa contendo outros metais. Esse estudo utilizou uma relação A/ O de 1 e uma concentração de D2EHPA de 5% v/v, resultado similar ao encontrado na presente pesquisa[111].

Quando finalizados os ensaios de determinação de número de estágios teóricos para a extração do zinco e do alumínio foram realizados ensaios para determinação do número de contatos teóricos para a extração do cobre dos concentrados não magnéticos de placas mãe e de vídeo livres de zinco e alumínio. Os experimentos foram levados a acabo a pH de 3,5, temperatura de 25°C, usando-se 20% (v/v) de D2EHPA em querosene. A concentração do D2EHPA para extrair o cobre foi maior do que a usada no sistema para extrair o alumínio e o zinco, isto devido ao fato que a concentração do cobre era de aproximadamente 32g/L nas duas soluções sintéticas.

Na Figura 59 (a) pode ser observado o diagrama de McCabe-Thiele para a extração do cobre da solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa livre de zinco e alumínio e na Figura 59 (b) é apresentado o diagrama de McCabe-Thiele para a extração do cobre da solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa de vídeo livre de zinco e alumínio.



Figura 59. Diagrama de McCabe-Thiele para determinação do número de estágios teóricos de extração do cobre para: (a) solução sintética SSPMNMA livre de zinco e alumínio e (b) solução sintética SSPVNMA livre se zinco e alumínio

O número de contatos teóricos determinados para o cobre (Ver Figura 59) usando-se uma relação A/O de 1:1 foi igual tanto para a solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa de vídeo quanto para a solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa mãe. Este fato era esperado,

devido a que a concentração do cobre nas duas soluções era de aproximadamente 32g/L.

• Ensaios de re-extração

Na etapa de re-extração foram realizados ensaios de re-extração do zinco e o alumínio das soluções orgânicas. A fim de avaliar o efeito da concentração do ácido no processo de re-extração, foram utilizadas soluções de 0,5, 1 e 2M de ácido sulfúrico. Nos ensaios, 40mL da solução orgânica carregada com os metais foram misturados com 80mL de acido sulfúrico, a fim de conservar a relação A/O de 2:1.

A Tabela 24 apresenta os resultados dos ensaios de re-extração para a solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa de vídeo e obtida da lixiviação da fração não magnética da placa mãe.

	Concentração de	Porcentagem de re-extração		
Solução sintética	ética ácido sulfúrico (M)	AI (%)	Zn (%)	
	0,5	47	49	
SSPVNMA	1	68	93	
	2	99	100	
	0,5	32	41	
PMNMA	1	53	84	
	2	87	95	

Tabela 24. Resultados dos ensaios de re-extração do alumínio e do zinco usando-se uma relação A/O de 2:1 a temperatura ambiente.

Os resultados mostram (ver Tabela 24) que o aumento na concentração do ácido sulfúrico favorece a porcentagem de re-extração, uma vez que aumenta a disponibilidade de íons H⁺, os quais são trocados na fase orgânica por os cátions metálicos. Finalmente foram realizados ensaios de re-extração do cobre das soluções orgânicas. Analogamente, com o intuito de avaliar o efeito da concentração do ácido no processo de re-extração, foram utilizadas soluções de 0,5M, 1M e 2M de ácido sulfúrico. Os ensaios empregaram 50mL da solução orgânica carregada com os metais e 50mL de acido sulfúrico, estes volumes foram utilizados com o proposito de conservar a relação aquosa:orgânica de 1:1.

A Tabela 25 apresenta os resultados dos ensaios de re-extração para a solução sintética obtida da lixiviação da fração não magnética da placa de vídeo e obtida da lixiviação da fração não magnética da placa mãe.

Solução sintética	Concentração de ácido sulfúrico (M)	Porcentagem de re-extração do cobre (%)
	0,5	75
SSPVNMA	1	93
	2	100
	0,5	69
SSPMNMA	1	87
	2	100

Tabela 25. Resultados dos ensaios de re-extração do cobre usando-se uma relação A/O de 1:1 a temperatura ambiente

Na Tabela 25 pode ser observado que as porcentagens de re-extração do cobre para as duas soluções sintéticas foram aproximadamente iguais, como consequência da similitude entre as concentrações do cobre nas duas soluções sintéticas. Além disso, o aumento na concentração do ácido sulfúrico também favoreceu a porcentagem de re-extração, tal como foi encontrado anteriormente na re-extração do zinco e do alumínio.

5.7. Diagrama final do processo

Após realizado o processamento físico e o processamento hidrometalúrgico, foram determinadas as condições de operação para recuperar os metais como zinco e cobre. A Figura 60 apresenta um diagrama esquemático informando as condições para realizar etapas como lixiviação e extração por solventes.



Figura 60. Diagrama final processo sugerido, tanto para PV como para PM.

Após realizados os ensaios foi possível calcular a porcentagem de recuperação dos metais. Ao final dos ensaios foram obtidas 3 soluções de metais para cada tipo de placa, ou seja 3 soluções provenientes do processamento da placa mãe e três soluções provenientes do processamento da placa de vídeo. As soluções foram: (a) Uma solução contendo alumínio e zinco, (b) Uma solução contendo cobre e (c) Uma solução contendo níquel.

A solução do processamento da placa mãe contendo alumino e zinco concentrou 75% do alumínio e 78% do zinco. A solução do processamento da placa de vídeo contendo alumínio e zinco concentrou 75% do alumino e 78% do zinco. Já a solução do processamento da placa mãe contendo cobre concentrou 82% do cobre e a solução de cobre do processamento da placa de vídeo concentrou 60% do cobre. Finalmente a solução produto do processamento da placa mãe apresentou 50% do níquel da placa e a solução do processamento da placa de vídeo apresentou 8% do total da placa. As perdas de metais no processo desenvolvido são devidas principalmente a etapa de separação magnética, já que os metais são divididos em uma fração magnética e uma fração não magnética. No entanto, a etapa de separação magnética retira o ferro, o qual é o principal interferente na lixiviação do cobre .

A Tabela 26 apresenta a porcentagem de recuperação dos metais após realizado o processamento da placa mãe e da placa de vídeo.

Tipo de placa	AI (%)	Cu (%)	Ni (%)	Zn (%)
Placa mãe	75	82	50	78
Placa de vídeo	75	60	8	77

Tabela 26.Porcentagem de recuperação de metais.

6. CONCLUSÕES

Após analisar os resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que:

- O material magnético da placa mãe corresponde a 45,5% em massa da placa mãe, enquanto 54,5% correspondem ao material não magnético. Já a massa da placa de vídeo é formada por 55,2% de material magnético e 44,8% de material não magnético.
- É recomendado realizar uma separação magnética do resíduo cominuido quando tem se por objetivo dissolver o cobre em etapas posteriores de lixiviação, uma vez que o ferro pode diminuir a eficiência da lixiviação do cobre.
- As placas mãe estudadas possuem na sua composição 35,8% de metais; 38,4% de polímeros e 25,9% de cerâmicos, já as placas de vídeo estudadas possuem 35,8% de metais, 33% de polímeros e 31,2% de cerâmicos.
- 4. Os estudos de lixiviação mostraram que é possível lixiviar 100% do cobre e do zinco presente na fração não magnética das placas mãe (amostras rota II) e das placas de vídeo usando uma lixiviação ácida com ácido sulfúrico 1M em meio oxidante durante 6h de ensaio e a temperatura de 75°C.
- 5. Os estudos de extração por solventes feitos mostraram que as misturas de Cyanex 272 e D2EHPA estudadas não apresentaram nenhum comportamento sinérgico, ou seja, ao empregar as misturas as porcentagens de extração dos íons metálicos não foram maiores do que os sistemas que empregam os extratantes puros.
- 6. É possível separar o zinco e o alumino do licor obtido na lixiviação da fração não magnética das placas mães e das placas de vídeo usando-se: 10%v/v de D2EHPA, relação A/O de 2:1, temperatura ambiente e

10min de reação. Sendo que o número de contatos teóricos para a extração do zinco e o alumínio do licor obtido na lixiviação da fração não magnética das placas mães é de 4, enquanto o numero de contato teóricos para a extração do zinco e do alumino do licor obtido na lixiviação da fração não magnética das placas de vídeo é de 2.

- 7. Á extração por solventes do cobre do licor obtido na lixiviação da fração não magnética das placas mães e das placas de vídeo pode ser realizada seletivamente com 20%v/v de D2EHPA, relação A/O de 1:1, temperatura ambiente e 10min de reação, desde que sejam extraídos previamente o alumínio e o zinco. Sendo que são necessários 2 contatos teóricos para extrair 100% do cobre presentes no licor obtido na lixiviação da fração não magnética das placas mães e das placas de vídeo.
- 8. O método desenvolvido na presente pesquisa permite recuperar:

82% do cobre, 78% do zinco, 75% do alumínio e 50% do níquel da placa mãe.

60% do cobre, 77% do zinco, 75% do alumínio e 8% do níquel da placa de vídeo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1. Bhada-Tata, D.H.a.P., WHAT A WASTE A Global Review of Solid Waste Management. Urban Development Series, 2012(17): p. 8-15.
- Widmer, R., et al., *Global perspectives on e-waste.* Environmental Impact Assessment Review, 2005. 25(5): p. 436-458.
- Política Nacional de Resíduos Sólidos, in Lei 12.305 de 02 de agosto de 2010.
 2012, Câmara dos deputados: Brasilia. p. 71.
- 4. Saavedra, Y.M.B. and A.R. Ometto. *E-waste in the Brazilian context.* in *Electronics Goes Green 2012+ (EGG), 2012.* 2012.
- 5. Kiddee, P., R. Naidu, and M.H. Wong, *Electronic waste management approaches: An overview.* Waste Management, 2013. **33**(5): p. 1237-1250.
- Lundgren, K., The global impact of e-waste : Addressing the challenge. 2012, International Labour Organization: Geneva. p. 1-72.
- Robinson, B.H., *E-waste: An assessment of global production and environmental impacts.* Science of The Total Environment, 2009. 408(2): p. 183-191.
- Xiu, F.-R., Y. Qi, and F.-S. Zhang, Recovery of metals from waste printed circuit boards by supercritical water pre-treatment combined with acid leaching process. Waste Management, 2013. 33(5): p. 1251-1257.
- Canal Marques, A., J.-M. Cabrera, and C. de Fraga Malfatti, *Printed circuit boards: A review on the perspective of sustainability.* Journal of Environmental Management, 2013. **131**(0): p. 298-306.
- Birloaga, I., et al., Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery. Waste Management, 2013. 33(4): p. 935-941.
- Sohaili, J., S.K. Muniyandi, and S.S. Mohamad, A Review on Printed Circuit Board Recycling Technology. Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences, 2012. 3(1): p. 12-18.

- 12. McDougall, F.R., et al., Integrated Solid Waste Management: A Life Cycle Inventory. 2 ed. Vol. 1. 2001, United States: Wiley-Blackwell. 1-544.
- 13. Santibañez-Aguilar, J.E., et al., *Optimal planning for the sustainable utilization of municipal solid waste.* Waste Management, 2013. **33**(12): p. 2607-2622.
- Huang, K., J. Guo, and Z. Xu, Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China. Journal of Hazardous Materials, 2009. 164(2–3): p. 399-408.
- ABRELPE, Panorama dos residuos sólidos no Brasil 2012, Edição Especial de 10 anos, ABRELPE, Editor. 2012: Brasil. p. 1-116.
- ABRELPE, Panorama dos residuos sólidos no Brasil 2009. 2009, ABRELPE: São Paulo. p. 1-210.
- ABRELPE, Panorama dos residuos sólidos no Brasil 2010, ABRELPE, Editor.
 2010: São Paulo p. 1-202.
- CAMPOS, H.K.T. Tendências da geração per capita de resíduos sólidos no Brasil. [cited 2014 24/04/2014]; Available from: <u>http://www.metro.org.br/heliana/tendencias-da-geracao-per-capita-de-residuos-solidos-no-brasil</u>.
- 19. UNEP, *Call for Global Action on E-waste*. 2006, United Nations Environment Programme: Nairobi.
- Chancerel, P., et al., Assessment of Precious Metal Flows During Preprocessing of Waste Electrical and Electronic Equipment. Journal of Industrial Ecology, 2009. 13(5): p. 791-810.
- Hanafi, J., et al., Material Recovery and Characterization of PCB from Electronic Waste. Procedia - Social and Behavioral Sciences, 2012. 57(0): p. 331-338.
- Yamane, L.H., Recuperação de metais de placas de circuito impresso de computadores obsoletos através de processo biohidrometalúrgico, in Engenharia Metalúrgica e de Materiais. 2012, Universidade de São Paulo: São Paulo. p. 145.

- Yang, T., et al., Factors influencing bioleaching copper from waste printed circuit boards by Acidithiobacillus ferrooxidans. Hydrometallurgy, 2009. 97(1–2): p. 29-32.
- Goosey, D.M. and D.R. Kellner, A Scoping Study: End of Life Printed Circuit Boards, in Department of Trade and Investment and Shipley Europe Limited, D.o.T.a.I.a.S.E. Limited, Editor. 2002. p. 1-44.
- Yamane, L.H., et al., Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. Waste Management, 2011.
 31(12): p. 2553-2558.
- Veit, H.M., et al., Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy. Journal of Hazardous Materials, 2006. 137(3): p. 1704-1709.
- Zhang, S. and E. Forssberg, Intelligent Liberation and classification of electronic scrap. Powder Technology, 1999. 105(1–3): p. 295-301.
- 28. Park, Y.J. and D.J. Fray, *Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards.* Journal of Hazardous Materials, 2009. **164**(2–3): p. 1152-1158.
- Wu, B.Y., et al., Assessment of toxicity potential of metallic elements in discarded electronics: a case study of mobile phones in China. J Environ Sci (China), 2008. 20(11): p. 1403-8.
- Zeng, X., et al., Current Status and Future Perspective of Waste Printed Circuit Boards Recycling. Procedia Environmental Sciences, 2012. 16(0): p. 590-597.
- Jianzhi, L., et al., *Printed circuit board recycling: a state-of-the-art survey.* Electronics Packaging Manufacturing, IEEE Transactions on, 2004. 27(1): p. 33-42.
- Jinglei, Y., E. Williams, and J. Meiting. Review and prospects of recycling methods for waste printed circuit boards. in Sustainable Systems and Technology, 2009. ISSST '09. IEEE International Symposium on. 2009.

- Zhang, S. and E. Forssberg, *Mechanical separation-oriented characterization of electronic scrap.* Resources, Conservation and Recycling, 1997. **21**(4): p. 247-269.
- Tenório, J.A.S.-., R.P. Menetti, and A.P.-. Chaves, Production of nonferrous metallic concentrates from electronic scrap., in EPD Congress. 1997, TMS: Warrendale. p. 505-509.
- 35. Veit, H., C. Pereira, and A. Bernardes, Using mechanical processing in recycling printed wiring boards. JOM, 2002. **54**(6): p. 45-47.
- Scott, K., et al., Electrochemical recycling of tin, lead and copper from stripping solution in the manufacture of circuit boards. Resources, Conservation and Recycling, 1997. 20(1): p. 43-55.
- Li, J. and X. Zeng, 13 Recycling printed circuit boards, in Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Handbook, V. Goodship and A. Stevels, Editors.
 2012, Woodhead Publishing. p. 287-311.
- 38. Cui, J. and E. Forssberg, *Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review.* Journal of Hazardous Materials, 2003. **99**(3): p. 243-263.
- Knoth, R., et al. Intelligent disassembly of electr(on)ic equipment. in Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing, 2001. Proceedings EcoDesign 2001: Second International Symposium on. 2001.
- Scholz-Reiter, B., H. Scharke, and A. Hucht, *Flexible robot-based disassembly cell for obsolete TV-sets and monitors.* Robotics and Computer-Integrated Manufacturing, 1999. 15(3): p. 247-255.
- 41. Peng, M., et al., A physical process for recycling and reusing waste printed circuit boards, in Proceedings of the International Symposium on Electronics and the Environment. 2004, IEEE Computer Society. p. 237-242.
- 42. McCabe, W.L., J.C. Smith, and P. Harriott, *Operaciones unitarias en la ingeniería química*. Cuarta Edición ed. 1998, España: McGraw-Hill.
- 43. Luz, A.B.d., et al., Tratamento de minérios. 2010: CETEM/MCT.
- 44. Tan, Z., et al., Size distribution of wet crushed waste printed circuit boards.Mining Science and Technology (China), 2011. 21(3): p. 359-363.
- Veit, H.M., et al., Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap. Waste Management, 2005. 25(1): p. 67-74.
- 46. Svoboda, J. and T. Fujita, *Recent developments in magnetic methods of material separation.* Minerals Engineering, 2003. **16**(9): p. 785-792.
- Li, J., 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, 2008. 153(1–2): p. 269-275.
- Schlosser, Š., R. Kertész, and J. Marták, Recovery and separation of organic acids by membrane-based solvent extraction and pertraction: An overview with a case study on recovery of MPCA. Separation and Purification Technology, 2005. 41(3): p. 237-266.
- Kamberović, Ž., et al., Hydrometallurgical process for extraction of metals from electronic waste-part I: material characterization and process option selection. Association of Metallurgical Engineers of Serbia, 2009: p. 231-243.
- 50. Duan, C.-I., et al. Research on Fractal Mechanism of the Crushed Particle of Waste Printed Circuit Board. in Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE), 2010 4th International Conference on. 2010.
- Das, A., A. Vidyadhar, and S.P. Mehrotra, A novel flowsheet for the recovery of metal values from waste printed circuit boards. Resources, Conservation and Recycling, 2009. 53(8): p. 464-469.
- 52. Sheng, P.P. and T.H. Etsell, *Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia.* Waste Management & Research, 2007. **25**(4): p. 380-383.

- Yang, H., J. Liu, and J. Yang, *Leaching copper from shredded particles of waste printed circuit boards*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **187**(1–3): p. 393-400.
- 54. Moraes, V.T.d., Recuperação de metais a partir do processamento mecânico e hidrometalúrgico de placas de circuito impresso de celulares obsoletos., in Engenharia Metalúrgica e de Materiais. 2011, Universidade de São Paulo: São Paulo. p. 1-135.
- Jackson, E., Hydrometallurgical extraction and reclamation, ed. E.H. Limited. 1986, New York: Ellis Horwood Limited. 29-39.
- 56. Domic M, E.M., *Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones.* Primera edición ed. 2001, Santiago de Chile.
- Hilson, G. and A.J. Monhemius, *Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future.* Journal of Cleaner Production, 2006.
 14(12-13): p. 1158-1167.
- Dorin, R. and R. Woods, *Determination of leaching rates of precious metals by* electrochemical techniques. Journal of Applied Electrochemistry, 1991. 21(5): p. 419-424.
- Zhang, Y., et al., Current Status on Leaching Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards. Procedia Environmental Sciences, 2012. 16(0): p. 560-568.
- 60. Chen, C.K., T.N. Lung, and C.C. Wan, *A study of the leaching of gold and silver by acidothioureation.* Hydrometallurgy, 1980. **5**(2–3): p. 207-212.
- Trindade, R.d.B.E., *Tiouréia e bromo como lixiviantes alternativos à cianetação de ouro*, in *Série Tecnologia Minera*, C.D.T. MINERAL, Editor. 1994, Centro de Tecnologia Mineral: Rio de Janeiro. p. 1-42.
- Aylmore, M.G. and D.M. Muir, *Thiosulfate leaching of gold—A review*. Minerals Engineering, 2001. 14(2): p. 135-174.

- Kasper, A.C., et al., Extração hidrometalúrgica de ouro proveniente de sucatas de placas de circuito impresso de telefones celulares. CBECIMAT 20° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012: p. 1-8.
- Oh, C.J., et al., Selective Leaching of Valuable Metals from Waste Printed Circuit Boards. Journal of the Air & Waste Management Association, 2003.
 53(7): p. 897-902.
- Aguilar, M. and J.L. Cortina, Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials ed. T.a.f. Group. 2008, United States: CRC Press. p.368.
- 66. Ritcey, G.M., Solvent extraction: principles and applications to process metallurgy. Second edition ed. Vol. Volume I. 2006, Ottawa, Canada.
- 67. Ritcey, G.M. and A.W. Ashbrook, *Solvent extraction principles and applications* to process metallurgy. Part I. Vol. I. 1984, Amsterdam: Elsevier.
- 68. Murcia Santanilla, A.J., Recuperação de níquel a partir do licor de lixiviação de placas de circuito impresso de telefones celulares, in Engenharia Metalúrgica e de Materiais. 2012, Universidade de São Paulo: São Paulo.
- Oishi, T., et al., Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions. Hydrometallurgy, 2007.
 89(1–2): p. 82-88.
- Barandas, A.P.M.G., et al., Recuperação de cobalto de baterias de níquel metal-hidreto (Ni-MH) via extração seletiva com cyanex 272. Matéria (Rio de Janeiro), 2007. 12: p. 215-225.
- 71. Rydberg, J., et al., *Solvent Extraction Principles and Practice*. Marcel Dekker, Inc., ed. I. Marcel Dekker. 2004, New York: Marcel Dekker, Inc., 1-480.
- Treybal, R.E., Operaciones de Transferencia de Masa, ed. M.G. Hill. 1996, México: Mc Graw Hill. 529-530.
- 73. Free, M.L., *Hydrometallurgy : Fundamentals and Applications*. 2013, Somerset, NJ, USA: Wiley.

- Industries, C., *Mining Chemicals-Handbook*. Second ed, ed. I. Cytec Industries.
 2010, United States of America.
- 75. Kislik, V.S., *Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches*. First edition ed, ed. Elsevier. 2012, Great Britain.
- Ahmadipour, M., et al., Synergistic Effect of D2EHPA and Cyanex 272 on Separation of Zinc and Manganese by Solvent Extraction. Separation Science and Technology, 2011. 46(15): p. 2305-2312.
- Zhu, Z. and C.Y. Cheng, A study on zinc recovery from leach solutions using longuest 801 and its mixture with D2EHPA. Minerals Engineering, 2012. 39(0):
 p. 117-123.
- Lee, J.Y., et al., The Recovery of Zinc and Manganese from Synthetic Spent-Battery Leach Solutions by Solvent Extraction. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2010. 28(1): p. 73-84.
- Zhu, Z., et al., Separation and recovery of copper, nickel, cobalt and zinc in chloride solutions by synergistic solvent extraction. Hydrometallurgy, 2012.
 127–128(0): p. 1-7.
- Pranolo, Y., W. Zhang, and C.Y. Cheng, Recovery of metals from spent lithiumion battery leach solutions with a mixed solvent extractant system. Hydrometallurgy, 2010. 102(1–4): p. 37-42.
- 81. Wang, J.S. and C.M. Wai, *Metal Extraction In Liquid Or Supercritical-Fluid Solvents*. 2008, Google Patents. p. 7.
- 82. Cytec, Brochure Cyanex 272 Extractant. 2008: United States. p. 3-12.
- Kang, J., et al., Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272. Hydrometallurgy, 2010. 100(3–4): p. 168-171.
- Tait, B.K., Cobalt-nickel separation: the extraction of cobalt(II) and nickel(II) by Cyanex 301, Cyanex 302 and Cyanex 272. Hydrometallurgy, 1993. 32(3): p. 365-372.

- Sarangi, K., B.R. Reddy, and R.P. Das, Extraction studies of cobalt (II) and nickel (II) from chloride solutions using Na-Cyanex 272.: Separation of Co(II)/Ni(II) by the sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272 and their mixtures. Hydrometallurgy, 1999. 52(3): p. 253-265.
- Kang, Y., M.-H. Ryu, and S. Kim, *Exploring sustainability management for telecommunications services: A case study of two Korean companies.* Journal of World Business, 2010. 45(4): p. 415-421.
- 87. Pereira, D.D., Recuperação de zinco presente em efluentes industriais produzidos pela votorantim metais unidade três marias utilizando-se a técnica de extração líquido-líquido., in Engenharia Química. 2006, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG): Belo Horizonte. p. 146.
- Silva, J.E., et al., Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge. Journal of Hazardous Materials, 2005. **120**(1–3): p. 113-118.
- Gouvea, L.R., Recuperação de zinco, cádmio e cobre de licores sulfúricos provenientes de resíduos industriais da metalurgia extrativa do zinco, in Ciência e Tecnologia dos Minerais. 2008, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN): Belo Horizonte. p. 126.
- 90. Kongolo, K., et al., *Cobalt and zinc recovery from copper sulphate solution by solvent extraction.* Minerals Engineering, 2003. **16**(12): p. 1371-1374.
- 91. Sigma-aldrich.com. *Tributyl phosphate- Specification sheet*. 2014 [cited 2014 02/12/2014]; Available from: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/158615?lang=pt®ion=B http://www.sigmaaldrich.com/catalog/pro
- McKay, H.A.C., et al. Solvent extraction chemistry of metals. in International Conference sponsored by the United Kingdom Atomic Energy Authority. 1965. London.

- Mansur, M.B., Extração por solventes aplicada à recuperação de metais e da água a partir de resíduos industriais e efluentes líquidos. Rem: Revista Escola de Minas, 2011. 64: p. 51-55.
- 94. Green , D. and R. Perry *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, ed. C.E. Handbook. Vol. 2. 2008, United States: McGraw-Hill. p.2735.
- 95. Gupta, C.K., *Chemical Metallurgy: Principles and Practice*, ed. Wiley. 2006, India. pp 831.
- 96. Guo, C., et al., *Liberation characteristic and physical separation of printed circuit board (PCB).* Waste Management, 2011. **31**(9–10): p. 2161-2166.
- Li, J., et al., Recycle Technology for Recovering Resources and Products from Waste Printed Circuit Boards. Environmental Science & Technology, 2007.
 41(6): p. 1995-2000.
- 98. Tuncuk, A., et al., *Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling.* Minerals Engineering, 2012. **25**(1): p. 28-37.
- Ravi, V., Evaluating overall quality of recycling of e-waste from end-of-life computers. Journal of Cleaner Production, 2012. 20(1): p. 145-151.
- 100. Kang, H.-Y. and J.M. Schoenung, *Electronic waste recycling: A review of U.S. infrastructure and technology options.* Resources, Conservation and Recycling, 2005. 45(4): p. 368-400.
- 101. Clyde F. Coombs, Jr., *Printed Circuits Handbook, Sixth Edition*, in *Printed Circuits Handbook, Sixth Edition*. 2008, McGraw Hill Professional, Access Engineering.
- 102. Shuey, S.A., E.E. Vildal, and P.R. Taylor, *Pyrometallurgical Processing of Electronic Waste*, in *SME Annual Meeting*. 2006: St. Louis. p. 06-037.
- 103. Zhao, Y., et al., Recovery of copper from printed circuit boards. Minerals and Metal Processing, 2004. 21(2): p. 99-102.

- 104. Ogunniyi, I.O., M.K.G. Vermaak, and D.R. Groot, *Chemical composition and liberation characterization of printed circuit board comminution fines for beneficiation investigations.* Waste Management, 2009. **29**(7): p. 2140-2146.
- Mohabuth, N., P. Hall, and N. Miles, *Investigating the use of vertical vibration to recover metal from electrical and electronic waste.* Minerals Engineering, 2007.
 20(9): p. 926-932.
- 106. Hino, T., et al., Techniques to separate metal from waste printed circuit boards from discarded personal computers. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2009. 11(1): p. 42-54.
- 107. Sandhya, S., et al., Nucleation kinetics of the formation of low dimensional calcium sulfate dihydrate crystals in isopropyl alcohol medium. Crystal Research and Technology, 2012. 47(7): p. 780-792.
- 108. Wang, Y.-W. and F.C. Meldrum, Additives stabilize calcium sulfate hemihydrate (bassanite) in solution. Journal of Materials Chemistry, 2012. 22(41): p. 22055-22062.
- Provazi, K., et al., Metal separation from mixed types of batteries using selective precipitation and liquid–liquid extraction techniques. Waste Management, 2011.
 31(1): p. 59-64.
- 110. Sole, K.C. and J.B. Hiskey, *Solvent extraction characteristics of thiosubstituted organophosphinic acid extractants.* Hydrometallurgy, 1992. **30**(1–3): p. 345-365.
- 111. Mohapatra, D., et al., Liquid–liquid extraction of aluminium(III) from mixed sulphate solutions using sodium salts of Cyanex 272 and D2EHPA. Separation and Purification Technology, 2007. 56(3): p. 311-318.