FRANCO ALVES LAVACCHINI RAMUNNO

Estudo cinético da lixiviação de metais de placas de circuito impresso obsoletas

São Paulo

2015

FRANCO ALVES LAVACCHINI RAMUNNO

Estudo cinético da lixiviação de metais de placas de circuito impresso obsoletas

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto Soares
Tenório

São Paulo
2015

FRANCO ALVES LAVACCHINI RAMUNNO

Estudo cinético da lixiviação de metais de placas de circuito impresso obsoletas

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto Soares
Tenório

São Paulo

2015

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Ramunno, Franco Alves Lavacchini

Estudo cinético da lixiviação de metais de placas de circuito impresso obsoletas / F. A. L. Ramunno -- versão corr. -- São Paulo, 2015.
126 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Lixiviação 2.Placa de circuito impresso 3.Reciclagem 4.Cinética de reações heterogêneas I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Para minhas avós,
Arcilia e Juana

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, ao meu orientador, Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório, pelas palavras e conversas e também pelos puxões de orelha. Com certeza, os pastéis e sorvetes fizeram parte dessa dissertação e a ajudaram a tomar corpo.

À Prof^{da}. Dr^a. Denise Croce Romano Espinosa, pelas sugestões durante a qualificação e também na troca de ideias no laboratório, além do incentivo e apoio. E também por se dedicar a tarefa de ensinar e compartilhar seus conhecimentos com nós alunos.

Ao Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão, tanto pelas aulas na Graduação e na Pós-Graduação como pelas conversas no corredor do departamento. Por meio dele, agradeço a todos os meus professores na Escola Politécnica; o carinho que tenho pela Poli foi cultivado, sem dúvida, pelo contato e vivência com esses professores.

Aos amigos e colegas do LAREX: Adriana, Alessandro, Ana Paula, Ariane, Bárbara, Carlos, Catharina, Clara, Dani, Denis, Eduardo, Fardin, Felipe, Gabrielle, Gyrlei, Jorge, Kellie, Laura, Luciana, Luiza, Mônica, Sérgio, Solange, Tati, Thiago e Victor. Um abraço especial ao Hugo e ao Kameoka, pelas discussões sobre os rumos do Brasil e pelos jantares.

Especialmente à Vivi e à Ana Carolina. Sem a ajuda de vocês, em diferentes momentos nestes últimos anos, essa dissertação, sem dúvida alguma, não teria se concretizado.

Aos colegas e amigos do Band: Bergmann, Beth Pontes, Beth Zink, Carol, Cris, Marly, Rosiani, Wanda e muitos outros... a lista é interminável. Por “culpa” de vocês escolhi essa carreira... E só posso dizer que escolhi bem! Obrigado pelo acolhimento: não poderia imaginar profissão melhor nem lugar melhor para exercê-la! Vocês são meus heróis!

Ao Prof. Almeida, por acreditar em mim e depositar suas expectativas, que estão longe de serem pequenas, na minha pessoa. Espero poder corresponder a todas elas. Obrigado também por me guiar e “dar os toques” que só você poderia dar. Mais do que um coordenador ou colega, um grande amigo e um grande exemplo! A gente vai longe!

Aos meus grandes amigos, Thiago e Renato, que me acompanham nos últimos anos e estão aí para o que der e vier!

Por fim, mas não menos importante, a minha família, representados por Fernando, Lúcia e Pedro, pelo apoio incondicional e por todo o resto. Elencar aqui o “todo o resto” seria impossível...

Um abraço e muito obrigado a todos!

*“It’s not what you are underneath.
It’s what you do that defines you.”*

RESUMO

O processo tradicional de recuperação de metais de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) geralmente envolve processamento pirometalúrgico. Entretanto, o uso desta tecnologia para processar placas de circuito impresso (PCI) obsoletas pode levar à liberação de dioxinas e furanos, devido à decomposição térmica de retardantes de chama e resinas poliméricas presentes no substrato das placas. Portanto, este trabalho propõe uma rota hidrometalúrgica para recuperação de metais. O comportamento dos metais, com destaque para cobre, zinco e níquel, durante a lixiviação ácida, foi estudado em três temperaturas diferentes (35°C, 65°C e 75°C), com e sem adição de um agente oxidante (peróxido de hidrogênio – H_2O_2). A cinética de dissolução ácida desses metais foi estudada baseada na análise química por ICP-OES (Espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente) e EDX (Espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva). O balanço de massa e a análise química indicaram que a etapa de lixiviação sem adição de oxidante é pouco eficaz na extração dos metais, sendo responsável pela dissolução de menos do que 6% do total extraído. A 65°C e H_2SO_4 1 mol/L, com adição de 5 mL de H_2O_2 (30%) a cada quinze minutos e densidade de polpa de 1 g / 10 mL, 98,1% do cobre, 99,9% do zinco e 99,0% do níquel foram extraídos após 4 horas. A cinética de dissolução desses metais é controlada pela etapa da reação química, seguindo, dependendo da temperatura, a equação $1 - (1 - X_B)^{1/3} = k_1.t$ ou a equação $-\ln(1 - X_B) = k_4.t$.

Palavras-Chave: Placas de Circuito Impresso. Lixiviação. Cinética.

ABSTRACT

The traditional process for recovery of metals from waste electric and electronic equipment (WEEE) usually involves pyrometallurgical processing. However, the application of this technology to processing waste printed circuit boards (WPCBs) might lead to the formation of dioxins and furans, due to thermal degradation of flame-retardants and polymeric resins present in the board substrate. Therefore, this work proposes a hydrometallurgical route for the recovery of metals. The acid leaching behavior of metals, especially copper, zinc and nickel, has been investigated at three different temperatures (35°C, 65°C e 75°C) with and without the addition of an oxidizing agent (hydrogen peroxide – H_2O_2). The dissolution kinetics for acid leaching of these metals was studied based on chemical analysis by ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry) and EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). The mass balance and chemical analysis showed that the acid leaching without the addition of an oxidizing agent is inefficient at extracting the metals, being responsible for less than 6% of the total mass leached during the hydrometallurgical route proposed. At 65°C with 1 mol/L H_2SO_4 added 5 mL H_2O_2 (30%) each fifteen minutes under pulp density of 1 g / 10 mL, 98,1% of copper, 99,9% of zinc and 99,0% of nickel were extracted after 4 hours. The dissolution kinetics of these metals, depending on the temperature, followed $1 - (1 - X_B)^{1/3} = k_1.t$ or $-\ln(1 - X_B) = k_4.t$, i.e. chemically controlled reaction model.

Keywords: Printed Circuit Boards. Leaching. Kinetics.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	xi
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	xvi
LISTA DE SÍMBOLOS	xvii
LISTA DE TABELAS	xix
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos	3
2.1.1. Composição dos resíduos de equipamentos eletroeletrônicos	4
2.1.1.1. Cobre	7
2.1.1.2. Componentes não metálicos perigosos	8
2.1.2. Geração dos resíduos de equipamentos eletroeletrônicos	9
2.1.3. Legislação associada aos resíduos eletroeletrônicos	11
2.2. Placas de circuito impresso	16
2.3. Tratamento de placas de circuito impresso.....	21
2.3.1. Processos mecânicos.....	23
2.3.2. Processos pirometalúrgicos	27
2.3.3. Processos hidrometalúrgicos	29
2.3.4. Processos biometalúrgicos.....	34
2.4. Cinética de lixiviação.....	36
2.4.1. Cinética de reações heterogêneas.....	37
2.4.1.1. Modelo do núcleo não reagido para partículas esféricas	40
2.4.1.1.1. Controle por difusão na camada limite	41
2.4.1.1.2. Controle por difusão na camada de produto (camada de cinza).....	44
2.4.1.1.3. Controle por reação química	45
2.4.1.1.4. Energia de Ativação	47
2.4.1.1.5. Casos Experimentais.....	47
2.4.1.2. Modelo da partícula esférica de tamanho decrescente	49
3. OBJETIVOS.....	51
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
4.1. Placas de circuito impresso utilizadas	52
4.2. Análise por MEV-EDS	52

4.3. Processamento mecânico.....	55
4.3.1. Moagem.....	55
4.3.2. Separação Magnética.....	55
4.4. Caracterização da fração não magnética	56
4.4.1. Digestão em água régia	56
4.4.2. Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) ..	57
4.5. Processamento hidrometalúrgico.....	57
4.5.1. Lixiviação ácida	58
4.5.2. Lixiviação ácida em meio oxidante.....	59
4.5.3. Análise química das alíquotas retiradas nos ensaios de lixiviação	62
4.5.4. Estudo da cinética de lixiviação.....	62
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	66
5.1. Análise por MEV-EDS	66
5.1.1. Amostra 1: placa de circuito impresso.....	66
5.1.2. Amostra 2: componentes SMD.....	75
5.1.3. Amostra 3: vibrador	84
5.1.4. Amostras 4 e 5: placas de proteção	88
5.2. Processamento Mecânico.....	90
5.3. Caracterização	90
5.4. Estudo da cinética de lixiviação.....	92
5.4.1. Ouro e prata	93
5.4.2. Ferro	93
5.4.3. Chumbo e Estanho.....	94
5.4.4. Cobre.....	96
5.4.5. Zinco.....	103
5.4.6. Níquel	109
6. CONCLUSÕES.....	115
REFERÊNCIAS	117

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Quantidade de REEE coletado na União Europeia (27 países no total) entre 2005 e 2010.....	10
Figura 2 – Desenho esquemático apresentando as diferenças estruturais entre as placas de circuito impresso com uma camada (<i>single-sided boards</i>) à esquerda, placas dupla face (<i>double-sided boards</i>) no centro e placas multicamadas (<i>multilayer boards</i>) à direita.....	17
Figura 3 – Fluxograma de vários processos de tratamento de REEE, que incluem as PCI.....	22
Figura 4 – Desenho esquemático de um separador magnético.....	25
Figura 5 – Princípio de funcionamento de um separador eletrostático.	26
Figura 6 – Fórmulas estruturais do (a) PBDE, (b) HBCD, (c) TBBPA e (d) PBB.	28
Figura 7 – Diferentes tipos de comportamento de partículas sólidas durante uma reação sólido-líquido.	37
Figura 8 – Evolução de uma partícula esférica segundo o modelo do núcleo não reagido, no qual há a formação de uma camada de produto coerente ao núcleo não reagido.....	38
Figura 9 – Evolução de uma partícula esférica segundo o modelo da partícula não reagida.....	38
Figura 10 – Modelo de grãos para um sólido poroso: (a) todos os grãos apresentam o mesmo tamanho; (b) os grãos seguem uma distribuição de tamanho pré-determinada.	39
Figura 11 – Mecanismo de conversão de uma partícula seguindo o modelo de fragmentação em grãos: (I) ataque à superfície e às microfissuras iniciais; (II) propagação e ramificação das microfissuras iniciais; (III) fragmentação da partícula; (IV) diminuição do tamanho dos grãos. A letra <i>i</i> indica as microfissuras presentes inicialmente na partícula, a <i>r</i> , as ramificações e a <i>s</i> , as fissuras secundárias.	40
Figura 12 – Modelo do núcleo não reagido: C_A é a concentração de A(aq) num determinado raio r ; C_{Af} , a concentração no seio do fluido; C_{As} , a concentração sobre a superfície da partícula; e C_{Ac} , a concentração na frente de reação.....	41
Figura 13 – Perfil de concentração do reagente A(aq) para modelo do núcleo não reagido quando é assumido controle por difusão através da camada limite.....	42
Figura 14 – Perfil de concentração do reagente A(aq) para modelo do núcleo não reagido quando é assumido controle por difusão através da camada de produto.....	44

Figura 15 – Perfil de concentração do reagente A(aq) para modelo do núcleo não reagido quando é assumido controle por reação química.....	46
Figura 16 – Perfil da concentração do reagente dissolvido A(aq) em função da posição radial quando (a) a difusão de A através da camada limite é a etapa controladora da cinética e quando (b) a reação química é a etapa controladora.	50
Figura 17 – Vistas superior e inferior de uma placa de circuito impresso extraída de um aparelho de telefonia móvel e utilizada no presente trabalho.	52
Figura 18 – Seções analisadas por MEV-EDS da placa de circuito impresso (amostra 1). Na placa, são identificadas as seções analisadas com linhas vermelhas verticais: (a) estrutura da PCI; (b) componente SMD acoplado à PCI; (c) circuito integrado acoplado à PCI. A disposição das seções na amostra embutida segue a mesma ordem apresentada nesta figura: seção (a) localizada à esquerda; e seção (c) localizada à direita.....	53
Figura 19 – Componentes SMD analisados por MEV-EDS (amostra 2).....	54
Figura 20 – Localização (com um retângulo vermelho) do dispositivo responsável pela vibração do celular (amostra 3) e indicação (com setas azuis) das placas de proteção (amostras 4 e 5) que também foram analisados por MEV-EDS. No caso do vibrador, este foi seccionado e foram embutidas as seções transversais indicadas na figura por retas vermelhas.	54
Figura 21 – Aparelhagem utilizada nas etapas de lixiviação.....	58
Figura 22 – Diagramas de Pourbaix do cobre a 25°C, 50°C e 75°C, calculados pelo software HSC Chemistry v. 3.02, da Outokumpu Research Oy.	61
Figura 23 – Etapas realizadas nos processamentos mecânico e hidrometalúrgico para obtenção das amostras utilizadas para estudo da cinética de lixiviação dos metais de placas de circuito impresso.	65
Figura 24 – Imagem por elétrons retroespalhados (BSE) da estrutura da PCI (amostra 1a).	66
Figura 25 - Imagem BSE da PCI com dois componentes SMD acoplados. O componente de coloração branca presente na figura 18 encontra-se na parte inferior nesta figura (amostra 1b).	67
Figura 26 – Imagem BSE da PCI com um circuito impresso acoplado na parte superior (amostra 1c).	67
Figura 27 – Imagem BSE da PCI (amostra 1c) em maior aumento. Na imagem à direita, repete-se a figura 26, destacando-se, em vermelho, a região analisada.....	68
Figura 28 – Mapeamento dos elementos por EDS.	69

Figura 29 – Espectro EDS para o ponto destacado na imagem BSE, no qual estão presentes picos para chumbo e estanho. Os picos referentes ao ouro são decorrentes do recobrimento da amostra por ouro.	70
Figura 30 - Imagem BSE do circuito integrado. Na imagem à direita, repete-se a figura 26, destacando-se, em vermelho, a região analisada.....	71
Figura 31 - Imagem BSE da parte superior do circuito integrado. Na imagem à direita, repete-se a figura 30, destacando-se, em vermelho, a região analisada.....	71
Figura 32 – Espectros EDS dos pontos 1 e 2 (indicados na figura 31) da parte superior do circuito integrado da amostra 1c.	72
Figura 33 - Imagem BSE de um componente acoplado à PCI da figura 24, representada em menor tamanho no canto superior direito, na qual é destacada a região analisada.	73
Figura 34 - Espectros EDS dos pontos 1, 2 e 3 (indicados na figura 33) do componente acoplado à PCI da amostra 1a.	74
Figura 35 – Imagem BSE da seção transversal inferior do componente de coloração dourada acoplado à PCI e embutido na amostra 2.	75
Figura 36 – Espectro EDS do ponto assinalado na figura 35.....	76
Figura 37 – Imagens BSE do componente destacado no canto superior esquerdo da amostra 2. Na imagem superior (em menor aumento), são destacadas as regiões das duas imagens em maior aumento. Nestas imagens, são indicados os pontos dos quais foram obtidos os espectros EDS da figura 38.	77
Figura 38 – Espectros EDS dos pontos 1 a 6 do componente presente na figura 37....	79
Figura 39 – Imagem BSE da seção transversal do componente SMD acoplado à PCI e embutido na amostra 2. Os pontos vermelhos destacam os locais de aquisição dos espectros EDS da figura 40.....	80
Figura 40 – Espectros EDS dos pontos 1 e 2 do componente SMD presente na figura 39.....	81
Figura 41 – Imagens BSE do resistor SMD acoplado à PCI e embutido na amostra 2. As imagens embaixo apresentam maiores aumentos e foram obtidas do centro da amostra (imagem à esquerda) e da borda do componente (imagem à direita).	82
Figura 42 – Espectros EDS dos pontos 1 a 4 do resistor SMD da figura 41.....	84
Figura 43 – Imagens BSE do elíptico responsável pela vibração do celular. Na imagem à direita, são destacados os pontos para obtenção dos espectros EDS da figura 44. ..	85
Figura 44 – Espectros EDS dos pontos 1 e 2 presentes na figura 43.....	85

Figura 45 – Imagens BSE da seção transversal do motor responsável pela vibração do celular, embutido na amostra 3. Nas imagens, são destacados os pontos de obtenção dos espectros EDS da figura 46.....	86
Figura 46 – Espectros EDS dos pontos 1 a 4 destacados na figura 45.	88
Figura 47 – Imagem BSE de uma placa de proteção assinalada na figura 20. Os destaques em vermelho indicam os pontos nos quais foram obtidos os espectros EDS da figura 48.....	88
Figura 48 – Espectros EDS dos pontos 1 e 2 destacados na placa de proteção da figura 47.....	89
Figura 49 – Diagrama de Pourbaix para o chumbo a 25°C.....	95
Figura 50 - Diagrama de Pourbaix para o estanho a 25°C.	96
Figura 51 – Evolução da temperatura real do meio reacional no decorrer do tempo para os ensaios de lixiviação em meio oxidante, cujas temperaturas iniciais foram de 25°C, 60°C e 75°C.....	98
Figura 52 – Efeito da temperatura e do tempo de lixiviação ácida, com agente oxidante, sobre a dissolução de cobre da fração não-magnética de placas de circuito impresso cominuídas.	99
Figura 53 – Efeito da temperatura sobre a solubilidade de oxigênio em água. Volume de oxigênio medido nas CNTP (1 atm e 25°C) e considerando pressão parcial de oxigênio igual a 1 atm.	100
Figura 54 – Fração lixiviada de cobre em função do tempo reduzido ($t/t_{0,5}$).	101
Figura 55 – $-\ln(1 - X_B)$ para o cobre em função do tempo, em horas, para as três temperaturas ensaiadas: 35°C, 65°C e 75°C.	103
Figura 56 – Diagrama de Pourbaix para o zinco a 25°C.....	104
Figura 57 - Efeito da temperatura e do tempo de lixiviação ácida, com agente oxidante, sobre a dissolução de zinco da fração não-magnética de placas de circuito impresso cominuídas.	106
Figura 58 - Fração lixiviada de zinco em função do tempo reduzido ($t/t_{0,5}$).	107
Figura 59 – Acima, $1 - (1 - X_B)^{1/3}$ para o zinco em função do tempo, em horas, para as temperaturas de 35°C e 65°C; embaixo, $-\ln(1 - X_B)$ para o zinco em função do tempo, em horas, para a temperatura de 75°C.	109
Figura 60 – Diagrama de Pourbaix para o níquel a 25°C.....	110
Figura 61 - Efeito da temperatura e do tempo de lixiviação ácida, com agente oxidante, sobre a dissolução de níquel da fração não-magnética de placas de circuito impresso cominuídas.	111

Figura 62 - Fração lixiviada de níquel em função do tempo reduzido ($t/t_{0,5}$).	112
Figura 63 – $1 - (1 - X_B)^{1/3}$ para o níquel em função do tempo, em horas, para as três temperaturas ensaiadas: 35°C, 65°C e 75°C	114
Figura 64 – Curva de $\ln k$ em função de $1/T$ para dissolução do níquel.	114

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BSE	Elétrons retroespalhados
EEE	Equipamento Eletroeletrônico
EPR	Responsabilidade estendida do produtor
HBCD	Hexabromociclododecano
LCA	Análise do ciclo de vida
MCA	Modelos de tomada de decisão com múltiplos critérios
MFA	Análise de fluxo de material
PBB	Bifenila polibrominada
PBDE	Éter difenílico polibrominado
PCB	Bifenila policlorada
PCI	Placa de Circuito Impresso
REEE, WEEE	Resíduo de Equipamento Eletroeletrônico
SMD	Dispositivos de montagem superficial
SQD	Somatório dos Quadrados das Diferenças
TBBPA	Tetrabromobisfenol A

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Fator pré-exponencial
b	Coeficiente estequiométrico do reagente B(s)
C_A	Concentração de A(aq) num determinado raio r
C_{As}	Concentração de A(aq) na superfície do sólido
C_{Af}	Concentração de A(aq) no seio do fluido
C_{Ac}	Concentração de A(aq) na frente de reação
D	Coeficiente de difusão
E_a	Energia de ativação aparente
k, k_1, k_2, k_3, k_4	Constante aparente de velocidade
k''	Constante de velocidade da reação de 1 ^a . ordem
k_f	Coeficiente de transporte de massa
$\%m_i$	Porcentagem em massa do metal i
N_A	Número de mols de A(aq)
N_B	Número de mols de B(s)
P_i	Preço do metal i
Q_A	Fluxo de A(aq) através da superfície de raio r
Q_{Af}	Fluxo de A(aq) através da superfície da partícula
Q_{Ac}	Fluxo de A(aq) através da superfície de reação
R_g	Constante universal dos gases
r	Raio
r_C	Raio do núcleo não reagido no instante t
R	Raio da partícula esférica
R_0	Raio inicial da partícula esférica
ρ_B	Densidade molar do sólido B(s)
S_{ex}	Área da superfície exterior da partícula
t	Tempo
$t_{0,5}$	Tempo necessário para atingir 50% de extração
τ	Tempo total para a reação se completar
T	Temperatura absoluta

V_i	Valor associado ao metal i
X_B	Fração reagida

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição em massa dos principais elementos metálicos em diversos REEE.....	5
Tabela 2 – Valor associado a cada metal para REEE.	6
Tabela 3 – Teor médio de determinados metais nos seus respectivos minérios e em REEE de alto e baixo teor.	6
Tabela 4 – Principais componentes perigosos presentes no REEE	9
Tabela 5 – Taxa de recuperação de alguns tipos de materiais em algumas regiões do mundo em 2008 (valores entre parênteses correspondem às estimativas de recuperação para 2015).	11
Tabela 6 – Principais categorias de laminados utilizados em placas de circuito impresso.	18
Tabela 7 – Composição em massa para diferentes PCI obsoletas.....	19
Tabela 8 – Composição química (porcentagem em massa) dos metais em função do tamanho.....	24
Tabela 9 – Composição dos metais (% em massa) nas frações obtidas no processamento mecânico de placas de circuito impresso de equipamentos eletroeletrônicos obsoletos.....	26
Tabela 10 – Faixa de comprimento de onda de cada metal utilizado na preparação do padrão para análise no ICP-OES.	57
Tabela 11 – Concentração dos metais (% em massa) e valor associado aos metais (%) da fração não-magnética após o processamento mecânico, determinada por ICP-OES, em comparação com a composição da PCI inteira.	91
Tabela 12 – Balanço de massa referente às etapas de lixiviação ácida, lixiviação em meio oxidante e dissolução em água régia.	92
Tabela 13 – Distribuição da extração de cobre ao longo das etapas de dissolução realizadas.	97
Tabela 14 – Somatório dos quadrados das diferenças (SQD) dos pontos experimentais em relação às equações cinéticas 34 a 37 para a extração de cobre na lixiviação em meio oxidante.	102
Tabela 15 – Distribuição da extração de zinco ao longo das etapas de dissolução realizadas.	104

Tabela 16 – Somatório dos quadrados das diferenças (SQD) dos pontos experimentais em relação às equações cinéticas 34 a 37 para a extração de zinco na lixiviação em meio oxidante.	107
Tabela 17 – Distribuição da extração de níquel ao longo das etapas de dissolução realizadas.	110
Tabela 18 – Somatório dos quadrados das diferenças (SQD) dos pontos experimentais em relação às equações cinéticas 34 a 37 para a extração de níquel na lixiviação em meio oxidante.	112

1. INTRODUÇÃO

O termo resíduo de equipamento eletroeletrônico (REEE) descreve equipamentos que utilizam eletricidade e que estejam danificados, obsoletos, que tenham chegado ao final de sua vida útil ou que tenham sido descartados antes desse momento. Além de computadores, televisores e celulares, o termo REEE também inclui geladeiras, fogões, equipamentos médicos e instrumentos de controle (ROBINSON, 2009; WILLIAMS, 2005).

Em 2010, a estimativa da geração global de REEE variava entre 25 e 50 milhões de toneladas por ano, que correspondia a mais de 5% de todo resíduo sólido urbano gerado (BUSHEHRI, 2010). Estima-se que a taxa de crescimento desse tipo de resíduo seja de 3 a 5% ao ano (HERAT, 2007; SCHWARZER et al., 2005). Com esta taxa de crescimento, em 2015, a geração global de REEE deve atingir valores entre 40 e 70 milhões de toneladas por ano (MEMON, 2010). No Brasil, um levantamento realizado em 2009 estima que a geração de REEE (celulares e telefones fixos, televisores, computadores, rádios, máquinas de lavar roupa, geladeira e freezer) é de 679 mil toneladas por ano, o que corresponde a 3,4 kg/hab.ano (PINHEIRO et al., 2009).

Dentre os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos, destacam-se as placas de circuito impresso (PCI), responsáveis por conectar os diversos componentes elétricos e que são encontradas em todos esses equipamentos (MELO; RIOS; GUTIERREZ, 2001), correspondendo a aproximadamente 3%, em massa, de todo REEE gerado (BASDERE; SELIGER, 2003). As PCI são constituídas por metais, plásticos com retardantes de chama e material cerâmico (VEIT et al., 2005), com composições que variam com idade, origem e fabricante (CANAL MARQUES; CABRERA; Malfatti, 2013). Em placas de computadores, por exemplo, a composição média é de 0,21% Ag, 0,26% Al, 34,49% Cu, 10,57% Fe, 2,63% Ni, 5,92% Zn, 3,39% Sn e 1,87% Pb. Já placas de celulares são compostas por 0,16% Ag, 0,13% Au, 5,7% Al, 20,19% Cu, 7,33% Fe, 0,43% Ni, 4,48% Zn, 8,83% Sn e 5,53% Pb (YAMANE et al., 2011).

Os metais preciosos representam mais de 80% do valor intrínseco das PCI, sendo os principais alvos no processo de recuperação, seguidos por cobre e níquel (GOOSEY; KELLNER, 2002; ZHOU; QIU, 2010). Assim, a reciclagem das placas, bem

como de outros REEE, é importante tanto para tratamento do resíduo como para recuperação de materiais.

No Brasil, apesar da Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei 12.305/2010) prever o tratamento dos REEE, na prática, o resíduo é coletado, desmantelado e segregado, sendo as PCI, compostas por metais de interesse como ouro, prata e cobre, direcionadas para reciclagem no exterior (YAMANE, 2012).

A exportação desses resíduos está relacionada com a dificuldade de seu processamento em virtude da heterogeneidade em sua composição (CUI; FORSSBERG, 2003; MURUGAN et al., 2008), sendo necessária a utilização de processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos para remoção das impurezas (CUI; ZHANG, 2008). Enquanto os processos pirometalúrgicos são baseados na separação térmica dos materiais (YAMANE, 2012), o tratamento hidrometalúrgico envolve a dissolução dos metais em soluções ácidas, que são processadas em operações químicas posteriores (ANDREWS; RAYCHAUDHURI; FRIAS, 2000).

O estudo da cinética das reações de lixiviação, características dos processos hidrometalúrgicos, para recuperação dos metais permite entender o mecanismo das reações de dissolução e auxiliar na determinação das condições ótimas para realização do processo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos

A história da eletricidade iniciou-se na Grécia há mais de 2000 anos, com a constatação de fenômenos como o raio e a eletrização por atrito. Entretanto, o seu estudo sistemático intensificou-se apenas a partir do século XVI (BOYNTON, 1948). Nesses mais de 400 anos, desenvolveu-se o conhecimento sobre os fenômenos elétricos e a dependência do homem pela eletricidade aumentou tanto que atualmente não é possível imaginar a vida moderna sem diversos equipamentos eletroeletrônicos (EEE), como televisores, geladeiras, celulares e computadores, que estão presentes em áreas como medicina, transporte, educação, comunicação e segurança (UNEP, 2009).

A dependência crescente pelos produtos eletroeletrônicos pode ser verificada pelo aumento do faturamento da indústria eletroeletrônica no Brasil, que passou de R\$92,8 bilhões em 2005 para R\$144,5 bilhões em 2012 – um crescimento de cerca de 56%. Nesse mesmo período, o número de computadores vendidos anualmente aumentou de 6,3 milhões para 15,5 milhões. Já a quantidade de celulares ativos aumentou de 174 milhões em 2009 para 262 milhões em 2012, o que correspondia a aproximadamente 1,3 aparelho de celular ativo por habitante (ABINEE, 2013).

Como consequência do aquecimento deste setor econômico, estima-se que o aumento do número de equipamentos eletroeletrônicos gerará, em 2015, de 40 a 70 milhões de toneladas de REEE no mundo (MEMON, 2010), que consistem de uma diversidade de equipamentos, incluindo, por exemplo, máquinas lava-louças, televisores, computadores, celulares, equipamentos médicos e instrumentos de controle (WILLIAMS, 2005), que se acumulam em aterros, tornando-se um problema de sustentabilidade.

O termo REEE refere-se a equipamentos que utilizam eletricidade e que estejam danificados, obsoletos, que tenham chegado ao final de seu uso ou que tenham sido descartados antes desse momento, que incluem tanto computadores, televisores e celulares como também bens tradicionalmente não eletrônicos, como geladeiras e fogões (ROBINSON, 2009). Atualmente, mais de 98% dos microprocessadores

programáveis são encontrados em bens que não são usualmente classificados como computadores, como eletrodomésticos e brinquedos (HILTY, 2005).

2.1.1. Composição dos resíduos de equipamentos eletroeletrônicos

Os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos são materiais heterogêneos e complexos em termos de constituição e componentes (CUI; FORSSBERG, 2003). Os REEE são química e fisicamente distintos de outros tipos de resíduos municipais ou industriais, uma vez que contém tanto materiais valiosos como perigosos que necessitam de tratamento para evitar prejuízos ambientais e à saúde humana (ROBINSON, 2009).

Apesar da composição variar com idade, origem e fabricante (CANAL MARQUES; CABRERA; MALFATTI, 2013), diversos estudos estimam que os REEE apresentam, em média, 30% de plásticos, 30% de cerâmicas e 40% de metais, em massa (HE et al., 2006; MENAD; BJÖRKMAN; ALLAIN, 1998; SUM, 1991).

Considerando apenas os plásticos presentes nos REEE, destacam-se mais de 15 tipos diferentes de plásticos de engenharia, incluindo acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), poliestireno (PS), polipropileno (PP), poliéster, poliuretano (PU) e poliamida (PA) (VILAPLANA; KARLSSON, 2008). Além dessa variedade de materiais, aditivos são adicionados aos plásticos para alterar, por exemplo cor, ponto de fusão, flamabilidade e densidade. Esses aditivos podem ser pigmentos (TiO_2 , ZnO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Cd), retardantes de chama (compostos orgânicos halogenados ou PCB – bifenilas policloradas) e estabilizantes ou plastificantes (compostos de Ba, Cd, Pb, Sn e Zn) (MARTINHO et al., 2012).

Os principais componentes cerâmicos são a sílica, alumina e óxidos alcalinos e alcalino-terrosos, além de outros óxidos, como titanato de bário e mica (SUM, 1991).

Por fim, os metais podem ser divididos em dois grupos: metais base e metais preciosos. Os primeiros correspondem a 39%, em massa, da sucata eletrônica e incluem cobre, ferro, níquel, estanho, chumbo, alumínio e zinco. Já entre os metais preciosos, destacam-se o ouro, a prata e o paládio (SUM, 1991). Os metais do segundo grupo são utilizados como materiais de contato em virtude da estabilidade química e das propriedades condutoras (CUI; ZHANG, 2008); de todos os metais de transição, o

ouro é o único que não forma um composto binário com oxigênio que seja estável à temperatura ambiente (KURZMAN; MISCH; SESHADRI, 2013). Apesar de corresponderem a menos do que 1% em massa do REEE, os metais preciosos, que representam mais de 80% do valor intrínseco desses resíduos, são os principais alvos no processo de recuperação, seguido por cobre, níquel e outros metais do primeiro grupo (GOOSEY; KELLNER, 2002; ZHOU; QIU, 2010).

A tabela 1 apresenta a composição dos metais de diferentes sucatas eletrônicas obtidas na literatura (HAGELÜKEN, 2006; SUM, 1991; YAMANE et al., 2011).

Tabela 1 – Composição em massa dos principais elementos metálicos em diversos REEE (HAGELÜKEN, 2006; SUM, 1991; YAMANE et al., 2011).

Origem do REEE	Composição em massa (%)					(ppm)		
	Fe	Cu	Al	Pb	Ni	Ag	Au	Pd
Sucata eletrônica típica (SUM, 1991)	8	20	2	2	2	2000	1000	50
Calculadora (sem bateria) (HAGELÜKEN, 2006)	4	3	5	0,1	0,5	260	50	5
Aparelho de DVD (HAGELÜKEN, 2006)	62	5	2	0,3	0,05	115	15	4
TV – PCI (HAGELÜKEN, 2006)	28	10	10	1	0,3	280	20	10
Computador – PCI (HAGELÜKEN, 2006)	7	20	5	1,5	1	1000	250	110
Computador – PCI (YAMANE et al., 2011)	7,33	20,19	5,7	5,53	0,43	1600	1300	-
Celular (HAGELÜKEN, 2006)	5	13	1	0,3	0,1	1380	350	210
Celular – PCI (YAMANE et al., 2011)	10,57	34,49	0,26	1,87	10,57	2100	*	-

O símbolo “-” denota que o teor do metal não foi determinado.

* abaixo do limite de detecção do equipamento (inferior a 0,5 ppm na amostra analisada, independentemente se foi diluída ou não previamente à análise).

A principal força motriz para reciclagem do REEE é a recuperação dos metais preciosos, como pode ser visto na tabela 2, que apresenta o valor associado a cada metal (V_i), calculado a partir da equação 1.

$$V_i = 100 \frac{\%m_i P_i}{\Sigma \%m_i P_i}$$

Equação 1

onde $\%m_i$ é a porcentagem em massa do metal i presente no REEE (segundo a composição dos REEE apresentados na tabela 1) e P_i é o preço do metal i , baseados nos valores das bolsas de metais de Londres, como a LME (*London Metal Exchange*), referentes a 06 de novembro de 2014 (METALPRICES.COM, 2014).

Tabela 2 – Valor associado a cada metal para REEE (METALPRICES.COM, 2014).

Preço (US\$/tonelada)	Fe	Cu	Al	Pb	Ni	Ag	Au	Pd
	465	6681	2052	1979	15255	700.10 ³	42552.10 ³	22409.10 ³
Origem do REEE	Valor (%)							
	Fe	Cu	Al	Pb	Ni	Ag	Au	Pd
Sucata eletrônica típica	0,08	2,85	0,09	0,08	0,65	2,99	90,9	2,39
Calculadora (sem bateria)	0,66	7,10	3,64	0,07	2,70	6,45	75,4	3,97
Aparelho de DVD	19,4	22,5	2,76	0,40	0,51	5,42	43,0	6,03
TV – PCI	5,6	28,6	8,77	0,85	1,96	8,37	36,4	9,58
Computador – PCI (a)	0,21	8,64	0,66	0,19	0,99	4,53	68,8	16,0
Computador – PCI (b)	0,06	2,32	0,20	0,19	0,11	1,93	95,2	-
Celular	0,11	4,04	0,10	0,03	0,07	4,49	69,3	21,9
Celular – PCI	0,90	42,1	0,10	0,68	29,4	26,8	*	-

O símbolo “-” denota que o teor do metal não foi determinado.

* abaixo do limite de detecção do equipamento.

Como pode ser visto na tabela 2, o REEE não deve ser classificado como um rejeito, mas sim como uma fonte de materiais secundários, visto que é fonte de metais, com destaque para ouro, prata e cobre. A tabela 3 compara os teores dos principais metais presentes nos REEE com aqueles de seus respectivos minérios e evidencia que, para o cobre e os metais preciosos, a reciclagem dos REEE se mostra economicamente favorável, pelo menos em termos da concentração desses metais (HAVLIK et al., 2014).

Tabela 3 – Teor médio de determinados metais nos seus respectivos minérios e em REEE de alto e baixo teor (HAVLIK et al., 2014).

	Minério	REEE de alto teor	REEE de baixo teor
Composição em massa (%)			
Fe	30-50	4,5-20	23-62
Cu	0,5-1,0	7-20	3,4-21
Al	25-30	1-4	1-10
Pb	0,5-15	0,3-6	0,2-1
Sn	<1	2,9-4,9	0,72-1,4
Composição em massa (ppm)			
Ag	5-7	189-1380	115-280
Au	5-7	16-566	10-20
Pd	3-5	3-210	4-10

Além do teor do respectivo metal, a forma em que são encontrados nos minérios e nos REEE difere. Com exceção dos metais preciosos, os metais presentes nos minérios são encontrados na forma de um composto químico (geralmente óxidos ou sulfetos). Já nos REEE, eles estão presentes na forma metálica ou em ligas metálicas (HAVLIK et al., 2014).

Nos REEE, os metais preciosos podem ser encontrados nos conectores, em pontos de contato, como recobrimentos de fios e terminais, nos capacitores, *plugs* e relês (MALHOTRA, 1985). Com o desenvolvimento da tecnologia, os teores desses metais preciosos (com destaque para prata, ouro e paládio) nos equipamentos eletroeletrônicos tem reduzido. Mesmo com essa redução, a reciclagem desses equipamentos ainda se mostra economicamente vantajosa (ZHANG; FORSSBERG, 1997), uma vez que o cobre (cujo valor é da ordem de US\$ 6700/tonelada) está presente em teores elevados; em placas de circuito impresso (PCI) de celulares, ele corresponde a mais de 30% em massa da placa (YAMANE et al., 2011). A seção 2.1.1.1 apresenta maiores detalhes e informações acerca do cobre, um dos principais alvos do processo de reciclagem dos REEE. Já a seção 2.1.1.2 apresenta mais informações sobre componentes não metálicos que possam afetar a saúde humana e o meio ambiente.

2.1.1.1. Cobre

O cobre é o terceiro metal mais utilizado no mundo, atrás apenas do ferro (aço) e alumínio (U.S. CONGRESS, 1988). Foi um dos primeiros metais extraídos e utilizados pelo homem: sua utilização data de 8000 a.C. com a confecção de moedas e ornamentos (DOEBRICH, 2009). Atualmente, sua aplicação é decorrente de suas propriedades mecânicas, químicas e físicas, sendo encontrado em produtos eletroeletrônicos e de comunicações, no setor da construção civil e na produção de maquinário e equipamentos (U.S. CONGRESS, 1988). Estima-se que as aplicações elétricas (seja em produtos e equipamentos, seja na construção civil) respondam por mais de 70% do consumo de cobre nos Estados Unidos (GOONAN, 2010).

Na natureza, o cobre é encontrado em mais de 160 minerais, sendo que calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_5) e calcocita (Cu_2S) são os minerais mais

abundantes (COX et al., 1973). Os minérios de cobre baseados nesses minerais possuem, em média, teores de cobre inferiores a 1% (GOONAN, 2010). Em 2013, a produção primária de cobre foi estimada em 17,9 milhões de toneladas e as reservas mundiais em 690 milhões de toneladas. Contudo, as fontes de cobre não estão distribuídas de forma homogênea pelo globo e os cinco países (Chile, Austrália, Peru, Estados Unidos e México) com as maiores quantidades de minério detêm mais de 60% das reservas mundiais, sendo o Chile o principal produtor (5,7 milhões de toneladas) e detentor de 28% das reservas mundiais (USGS, 2014).

Cobre metálico também pode ser obtido através de processos de reciclagem de sucata, que pode ser produzida durante a produção dos metais ou artigos tanto para consumo intermediário como para consumo final ou que pode ser obtida a partir de artigos que atingiram o final de seu uso. Exemplos típicos de sucata deste último grupo são fios elétricos, baterias de chumbo-ácido e os REEE (GOONAN, 2010).

Em 2013, nos Estados Unidos, a produção primária de cobre foi estimada em 1,22 milhão de toneladas, enquanto foram geradas 580 mil toneladas a partir da reciclagem de sucata. Assim, a reciclagem de cobre respondeu por 48% da produção americana deste metal (USGS, 2014).

2.1.1.2. Componentes não metálicos perigosos

Além de ser uma possível fonte de metais, o REEE contém componentes perigosos que necessitam ser removidos e tratados separadamente, cuja existência reforça a necessidade do tratamento desses resíduos (CUI; FORSSBERG, 2003). Estima-se que mais de 1000 substâncias tóxicas estão associadas aos REEE, como metais tóxicos (como bário, berílio, cádmio, cobalto, cromo, chumbo e mercúrio) e poluentes orgânicos, como dioxinas, retardantes de chama halogenados e PCB (bifenila policlorada) (KIDDEE; NAIDU; WONG, 2013). As principais categorias de materiais e componentes perigosos contidos nos REEE estão relacionadas na tabela 4 (CUI; FORSSBERG, 2003).

Tabela 4 – Principais componentes perigosos presentes no REEE (CUI; FORSSBERG, 2003)

Materiais e componentes	Descrição
Baterias	Metais tóxicos como chumbo, mercúrio e cádmio podem estar presentes em baterias.
Tubos de raios catódicos	Chumbo no cone de vidro e revestimento fluorescente na parte interna do painel de vidro.
Componentes contendo mercúrio	Mercúrio é usado em termostatos, sensores, relês e interruptores; também é encontrado em equipamentos médicos, transmissores de dados, telecomunicação e celulares
Cartuchos e toners de tinta	Cartuchos e toners devem ser removidos de todos os resíduos coletados.
Placas de circuito impresso	Cádmio pode ser encontrado em certos componentes, como chips SMD (dispositivo de montagem superficial), detectores infravermelhos e semicondutores.
Plásticos contendo retardantes de chama halogenados	Durante a incineração/combustão desses plásticos, os retardantes de chama podem gerar componentes tóxicos.
Equipamentos contendo CFCs (clorofluorcarbonetos) ou HFCs (hidrofluorcarbonetos)	CFCs ou HFCs presentes na espuma e no circuito de refrigeração devem ser apropriadamente extraídos e destruídos ou reciclados.

2.1.2. Geração dos resíduos de equipamentos eletroeletrônicos

Os dados disponíveis para a geração de REEE ainda são de difícil obtenção, pois as estimativas devem levar em consideração a série histórica de produção e venda de diversos produtos e a taxa com que estes chegam ao final do seu ciclo de vida, cujo tempo depende do comportamento dos consumidores (STEUBING et al., 2010). A estimativa de geração global de REEE em 2010 variava entre 25 e 50 milhões de toneladas por ano, que corresponde a mais de 5% de todo lixo municipal gerado (BUSHEHRI, 2010). Já as previsões para 2015 variam entre 40 e 70 milhões de toneladas (MEMON, 2010).

Além do volume produzido, estima-se que a taxa de crescimento desse tipo de resíduo gire em torno de 3 a 5% ao ano (HERAT, 2007). Este aumento é decorrente da expansão do mercado e da redução do ciclo de vida dos EEE. Estima-se que o mercado combinado de computadores, celulares e *tablets* cresceu 5,9% em 2013, atingindo a marca de 2,35 bilhões de unidades (GARTNER, 2013). O aumento da oferta e as constantes inovações apresentadas contribuem para reduzir o tempo de uso desses equipamentos: o tempo de uso de um computador diminuiu de 4 a 6 anos em

1997 para 2 anos em 2005 (WIDMER et al., 2005), enquanto que os celulares são utilizados apenas por um período de 9 a 18 meses (EPA, 2004).

Estudo organizado pela Universidade das Nações Unidas (UNU) estimou a geração, em 2005, de REEE pelos membros da União Europeia, entre 8,3 e 9,1 milhões de toneladas, com previsão de aumento de 2,5 a 2,7% ao ano, atingindo 12,3 milhões de toneladas em 2020 (HUISMAN et al., 2007). A figura 1 apresenta a evolução da coleta de REEE na União Europeia entre 2007 e 2010 (EUROSTAT, 2014).

Figura 1 – Quantidade de REEE coletado na União Europeia (27 países no total) entre 2005 e 2010 (EUROSTAT, 2014).

Para os Estados Unidos, a geração estimada de REEE foi de 2,63 milhões de toneladas em 2005 (COBBING, 2008), enquanto estima-se que a China produziu, também em 2005, 2,5 milhões de toneladas (LIU; TANAKA; MATSUI, 2006). No Brasil, um levantamento realizado em 2009 estima que a geração de REEE (celulares e telefones fixos, televisores, computadores, rádios, máquinas de lavar roupa, geladeiras e freezer) é de 679 mil toneladas por ano, o que corresponde a 3,4 kg/hab.ano (PINHEIRO et al., 2009). Estudo feito no Chile estima que a quantidade de resíduos de

computadores irá dobrar de 10.000 toneladas em 2010 para 20.000 toneladas em 2020 (STEUBING et al., 2010).

2.1.3. Legislação associada aos resíduos eletroeletrônicos

O REEE é um problema em escalas local e global, que apareceu inicialmente nos países desenvolvidos e atualmente estendeu-se para outros países ao redor do mundo. A quantidade deste tipo de resíduo tem crescido rapidamente devido às mudanças e inovações em tecnologia, que resulta em rápida obsolescência. Caso o gerenciamento dos resíduos não seja realizado de forma correta, pode ocorrer contaminação do meio ambiente além de ameaçar a saúde humana. Assim, para mitigar os problemas associados aos REEE, diversas abordagens são utilizadas, como análise do ciclo de vida (LCA), análise do fluxo de material (MFA), modelos de tomada de decisão com múltiplos critérios (MCA) e programas de responsabilidade estendida do produtor (EPR) (KIDDEE; NAIDU; WONG, 2013). Essas iniciativas visam aumentar tanto a recuperação e reciclagem desses materiais como reduzir o aumento de sua geração. A tabela 5 compara as taxas de recuperação dos REEE e de materiais utilizados em embalagens e no setor automotivo (ZOETEMAN; KRIKKE; VENSELAAR, 2009).

Tabela 5 – Taxa de recuperação de alguns tipos de materiais em algumas regiões do mundo em 2008 (valores entre parênteses correspondem às estimativas de recuperação para 2015) (ZOETEMAN; KRIKKE; VENSELAAR, 2009).

Material	Opção	União Europeia	Japão	Coreia do Sul
Embalagens	Recuperação	60-75%		
	Reciclagem	55-70%		
Automotivo	Recuperação	85% (95%)	30% (70%)	85% (95%)
	Reuso e reciclagem	80% (85%)		
REEE	Recuperação de linha branca*	80%	50%	85%
	Recuperação de linha marrom*	75%	55%	80%

* As definições dos termos “linha branca” e “linha marrom” podem variar, mas o primeiro termo geralmente está associado a equipamentos funcionais (lavanderia e cozinha), enquanto o segundo relaciona-se a equipamentos utilizados para lazer (TV, computador e rádio).

A análise do ciclo de vida (LCA) é uma ferramenta utilizada para projetar equipamentos eletrônicos sustentáveis e minimizar os problemas associados ao lixo eletrônico. Estudos realizados usando LCA em diversos países concluíram que a reciclagem é a estratégia mais apropriada para gerenciar esse tipo de rejeito, quando

comparada com incineração ou deposição em aterros (APISITPUVAKUL et al., 2008; CHOI et al., 2006; SCHARNHORST et al., 2005).

A análise do fluxo de material (MFA) é uma ferramenta utilizada para estudar a rota de materiais (lixo eletrônico) através dos locais para reciclagem, deposição e estocagem, ao longo do tempo e espaço (KIDDEE; NAIDU; WONG, 2013). O uso da MFA permite avaliar a quantidade de REEE gerado no mundo e também indica que a China recebe cerca de 70% de todo REEE exportado no mundo (LIU; TANAKA; MATSUI, 2006). A importação de REEE também pode ser verificada em países como Índia, Paquistão e Nigéria (PUCKETT et al., 2005).

A Índia é o segundo país que mais processa REEE, atrás apenas da China. Sua produção anual é de 400 mil toneladas, contudo estima-se que 70% do resíduo processado ou depositado no país seja originado em outros países e importado, sendo Deli a principal porta de entrada (STHIANNOPKAO; WONG, 2013).

O Paquistão também se tornou um destino para os REEE, recebendo cargas da União Europeia, Austrália e Estados Unidos (STHIANNOPKAO; WONG, 2013). O Paquistão ratificou a Convenção de Basel de 1989, que estabeleceu os requisitos para fluxo de resíduos perigosos (que incluem os REEE) e obrigou os países a reduzirem a geração de tais resíduos (ZOETEMAN; KRIKKE; VENSELAAR, 2009), e produziu sua própria legislação específica. Por este motivo, os resíduos são importados imprecisamente sob o rótulo de “equipamentos de segunda mão”. Contudo, somente 2% dos computadores usados são reutilizados (STHIANNOPKAO; WONG, 2013).

A Nigéria também é um dos principais destinos dos REEE provenientes da Europa e da Ásia. Estima-se que 500 contêineres de equipamentos eletroeletrônicos usados são recebidos em Lagos (capital da Nigéria) mensalmente (PUCKETT et al., 2005). Cada contêiner pode conter até 350 televisões ou cerca de 800 computadores e monitores e até 25% dos equipamentos importados devem ser funcionais para que o receptor possa lucrar para cobrir os custos de importação (SCHMIDT, 2006).

A tomada de decisão com múltiplos critérios (MCA) é uma ferramenta que auxilia na tomada de decisões estratégicas e resolução de problemas complexos que incluem aspectos quali e quantitativos. Apesar de não ser amplamente utilizada para gerenciamento de REEE, sendo mais frequentemente utilizada para resíduos sólidos e

resíduos perigosos, a MCA é uma ferramenta útil em combinação com outras ferramentas utilizadas para gerenciamento do REEE (KIDDEE; NAIDU; WONG, 2013).

Para garantir a melhora da sustentabilidade dentro da indústria eletroeletrônica, tem crescido a percepção da necessidade de se adotar uma legislação que forneça meios aos governos e corporações para controlar a geração dos REEE (HERAT, 2007). Nesse sentido, destacam-se as políticas que adotam programas de responsabilidade estendida do produtor (EPR), que atribuem aos produtores a responsabilidade de recolher e tratar os produtos ao término dos seus ciclos de vida (KIDDEE; NAIDU; WONG, 2013). Algumas das características básicas das políticas baseadas em EPR são (VAN ROSSEM; TOJO; LINDHQUIST, 2006):

- É uma política voltada aos produtos e não aos resíduos;
- Prioriza a prevenção ao controle da poluição;
- Objetiva reduzir o impacto ambiental através do foco em pontos específicos, como os locais de produção;
- Procura prevenir problemas ambientais na origem através de incentivos para mudanças na etapa de projeto dos produtos;
- Defende o “princípio do poluidor pagador” e defende a incorporação do custo de gerenciamento do resíduo ao preço do produto.

Na União Europeia, uma série de documentos foi promulgada exigindo que produtores e outras partes interessadas adotem uma postura sustentável durante o projeto de seus produtos, além de considerarem o impacto ambiental dos equipamentos durante o seu ciclo de vida (ONGONDO; WILLIAMS; CHERRETT, 2011). A diretiva 2002/95/EC (EU, 2003a), conhecida como Diretiva RoHS (Restrição ao uso de certas substâncias perigosas em equipamentos eletroeletrônicos), proíbe a entrada no mercado da comunidade europeia de equipamentos eletroeletrônicos que contenham níveis acima do permitido de chumbo, cádmio, mercúrio, cromo hexavalente e retardantes de chama contendo bifenila polibrominada (PBB) e éter difenílico polibrominado (PBDE). A diretiva RoHS visa reduzir o impacto ambiental provocado pelos EEE ao final do seu ciclo de vida. Em adição, a diretiva 2002/96/EC (EU, 2003b), conhecida como Diretiva WEEE (Diretiva REEE), requer que produtores e importadores se responsabilizem pelo recolhimento de seus produtos dos consumidores e garantam

que os mesmos sejam tratados através de métodos sustentáveis. Como prioridade, a Diretiva WEEE busca reduzir a geração de REEE, além de incentivar o reuso, reciclagem e outras formas de recuperação a fim de reduzir o volume de resíduo produzido. As metas e limites estipulados pelas diretivas 2002/95/EC e 2002/96/EC foram revistos e atualizados pela diretiva 2011/65/EU (EU, 2011) que classifica os itens cobertos em 11 categorias de produtos, que abrangem mais de 100 produtos:

1. Grandes eletrodomésticos (geladeiras, lava-louças, lava-roupas);
2. Pequenos eletrodomésticos (torradeiras, cafeteiras, secadores de cabelo);
3. Equipamentos de informática e de telecomunicações (computadores, telefones, celulares, impressoras);
4. Equipamentos de consumo (televisões, equipamentos de som);
5. Equipamentos de iluminação (lâmpadas fluorescentes);
6. Ferramentas elétricas e eletrônicas;
7. Brinquedos e equipamentos de esporte e lazer;
8. Dispositivos médicos;
9. Instrumentos de monitoração e controle;
10. Distribuidores automáticos;
11. Outros EEE não incluídos nas categorias acima.

Na Alemanha, a Diretiva WEEE foi colocada em vigor com a criação da Lei ElektroG em 2005, que regulamenta a venda e recolhimento dos EEE, além de reunir os conteúdos da Diretiva RoHS (WALTHER et al., 2009). Já no Reino Unido, a implementação da Diretiva WEEE foi atrasada por diversos anos, sendo efetivada apenas em 01/01/2007 (TURNER; CALLAGHAN, 2007).

Em contrapartida, a Suíça foi um dos precursores na regulamentação do gerenciamento do REEE, quando, em 1988, a portaria ORDEA (Retorno, recolhimento e deposição de artigos eletroeletrônicos) entrou em vigor. Atualmente, a Suíça apresenta dois sistemas independentes de reciclagem de REEE, operados por duas organizações de responsabilidade do produtor. A SWICO (*The Swiss Association for Information, Communication and Organizational Technology*) coordena a reciclagem da linha marrom (equipamentos eletrônicos como computadores, TVs e rádios) enquanto que o sistema SNES (*Stiftung Entsorgung Schweiz*) é responsável pela linha branca

(como geladeiras, fogões e lavadoras). No sistema suíço, o produtor detém total responsabilidade pela implantação e operação do processo de tratamento do REEE, que é financiado por taxas de reciclagem pagas pelos consumidores no momento da compra do equipamento (NNOROM; OSIBANJO, 2008).

Ao contrário dos países da comunidade europeia, o governo dos Estados Unidos da América não pode forçar a adoção pelos estados de programas de responsabilidade estendida do produtor e não pode implementar uma política de reciclagem em escala nacional. O primeiro estado a adotar uma política relacionada ao REEE foi o de Maine, em 2004, onde a responsabilidade pelo gerenciamento dos REEE é compartilhada pelos produtores, distribuidores e municipalidade (KIDDEE; NAIDU; WONG, 2013).

O Japão regulamenta o tratamento dos REEE a partir de leis que responsabilizam os produtores e varejistas pelos REEE de uso doméstico. Os fundos necessários para reciclagem desses resíduos são providenciados tanto pelo governo quanto pelos produtores (KIDDEE; NAIDU; WONG, 2013). Na Coreia do Sul, o programa de EPR passou a ser aplicado para incentivar a reciclagem em 2003; caso os fabricantes, distribuidores e importadores não atinjam as metas estipuladas, são penalizados através de multas (LEE; SONG; YOO, 2007). Na China, a coleta ainda é desorganizada e a legislação não está finalizada. O processo informal é predominante, apesar do projeto de construção de instalações próprias para reciclagem na costa leste do país (SEPÚLVEDA et al., 2010). No processo informal, os resíduos são desmontados manualmente e reciclados a partir de métodos obsoletos para recuperação de materiais valiosos, comprometendo o meio ambiente e a saúde das comunidades locais. A província de Guangdong é o centro mais conhecido de reciclagem informal na China e já foi verificada na região a contaminação da água, do ar e do solo, além de impactos sobre a saúde humana, como o alto índice de chumbo no sangue de crianças (KAHHAT et al., 2008).

No Brasil, a lei 12.305 de 02/08/2010 instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos, que estabelece normas sobre a redução, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos sólidos, que incluem os “produtos eletrônicos e seus componentes”. Segundo o Art. 33, os fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes devem estruturar e implementar o sistema de retorno e manejo dos produtos, de forma

independente do serviço público de limpeza, configurando um programa EPR (BRASIL, 2010). Contudo, existe forte oposição por parte dos produtores em incluir um programa EPR como base da política de gerenciamento dos REEE (ONGONDO; WILLIAMS; CHERRETT, 2011).

2.2. Placas de circuito impresso

As PCI são componentes essenciais dos EEE, sendo encontradas em virtualmente todos os produtos eletrônicos (setor automotivo, linha branca, linha marrom, telecomunicações, informática, automação e entretenimento) (ABRACI, 2006), além de sistemas bélicos e aeroespaciais. Assim, as PCI estão relacionadas a produção e comercialização de cerca de US\$ 1 trilhão em produtos eletrônicos por ano (LADOU, 2006).

Nos últimos anos, a produção mundial de PCI aumentou 8,7%, valor que é inferior ao do aumento da produção no sudeste asiático (10,8%) e na China (14,4%) (LI et al., 2007). Em 2011, a produção estimada de PCI foi de aproximadamente US\$ 58,9 bilhões, sendo a China (40,0%), o Japão (17,2%) e Taiwan (14,0%) os maiores produtores. O Brasil é um produtor pouco expressivo, produzindo, em conjunto com o restante das Américas Central e do Sul, menos de 0,25% da demanda mundial (WECC, 2012).

A PCI é um componente básico, utilizado por toda indústria eletrônica, sendo constituída por uma placa na qual são impressas ou depositadas trilhas de cobre. Enquanto a placa se comporta como um isolante elétrico, as trilhas têm a função de conectar eletricamente os componentes e as funções que representam (MELO; RIOS; GUTIERREZ, 2001).

Devido à miniaturização dos componentes e ao aumento da quantidade de conexões, a tecnologia associada às PCI desenvolveu-se: as primeiras placas possuíam trilhas de cobre em apenas um dos lados; em seguida, surgiram as placas dupla face com trilhas nos dois lados; posteriormente, as placas multicamadas, que podem apresentar até 40 camadas e envolver mais de 30 etapas para produção (MELO; RIOS; GUTIERREZ, 2001). A figura 2 apresenta um desenho esquemático dos

três principais tipos de placas de circuito impresso produzidos mundialmente (MACCALLUM; EDGAR, 2014).

Figura 2 – Desenho esquemático apresentando as diferenças estruturais entre as placas de circuito impresso com uma camada (*single-sided boards*) à esquerda, placas dupla face (*double-sided boards*) no centro e placas multicamadas (*multilayer boards*) à direita (adaptado de (MACCALLUM; EDGAR, 2014)).

O processo mais utilizado para fabricação das PCI, conhecido como “subtrativo”, tem como ponto de partida um laminado (material que constitui as placas), que sofre prensagem com uma folha de cobre sobre uma ou ambas as faces. Em seguida, é realizada a limpeza química do cobre, que recebe uma camada de material sensível à luz ultravioleta (*photo resist*). Na sequência, procede-se a deposição de um filme que reproduz a morfologia do circuito desejado, sendo o mesmo exposto à luz ultravioleta. Nessa etapa de revelação fotográfica, as regiões mais escuras protegem o *photo resist*; por outro lado, a parte mais clara do filme, sob ação da luz ultravioleta, endurece por polimerização, protegendo o cobre. Procede-se então com a remoção mecânica e química do *photo resist* e do cobre das regiões desprotegidas. No final, são realizados tratamentos superficiais e de acabamento, além de testes elétricos (MELO; RIOS; GUTIERREZ, 2001).

Para fabricação de placas simples e dupla face existe um processo alternativo, conhecido como “aditivo”, pois não há justaposição de folhas de cobre ao laminado. Nesse processo, aplica-se uma substância que será responsável pela fixação posterior do cobre, realizando-se na sequência a impressão serigráfica do negativo que reproduz o desenho das trilhas. Por meio de processos químicos de deposição, o cobre preenche as áreas do laminado não cobertas pela tinta, que será removida em seguida.

Finalizado o processo, o laminado também passa por tratamentos superficiais e testes de controle de qualidade (MELO; RIOS; GUTIERREZ, 2001).

A escolha dos materiais utilizados na produção das PCI depende da utilização da placa: resinas epóxi difuncionais são adequadas para placas dupla face, porém resinas epóxi multifuncionais ou ésteres de cianeto são necessários para placas multicamadas (HALL; WILLIAMS, 2007a). Os aparelhos de televisão e os eletrodomésticos em geral utilizam principalmente placas cujo laminado é um aglomerado de papel reforçado com resina fenólica, que recebe a nomenclatura de FR-2. Já nos computadores e equipamentos de telecomunicações predominam as placas feitas de fibra de vidro reforçada com resina epóxi, denominado FR-4 e mais resistente do que aquele usado na FR-2 (KELLEY, 2008; LASSEN; LØKKE; ANDERSEN, 1999; MELO; RIOS; GUTIERREZ, 2001). Em ambas as placas, a sigla FR significa retardante de chama e indica que estas substâncias estão presentes na fabricação das placas. A tabela 6 apresenta outros laminados utilizados em placas de circuito impresso e os materiais que os compõem (KELLEY, 2008).

Tabela 6 – Principais categorias de laminados utilizados em placas de circuito impresso (adaptado de (KELLEY, 2008)).

Categoria	Resina	Reforço	Retardante de chama
FR-2	Fenólica	Papel	Sim
FR-4	Epóxi	Fibra de vidro	Sim
CEM-1*	Epóxi	Papel / Fibra de vidro	Sim
CEM-2*	Epóxi	Papel / Fibra de vidro	Não
CEM-3*	Epóxi	Fibra de vidro	Sim

* A sigla CEM significa *Composite Epoxy Materials* e engloba um grupo de materiais compósitos feitos de fibra de vidro e resina epóxi e utilizados como substratos em PCI.

Além de fibras de vidro, papel e resinas, as PCI também contêm metais, sendo que o mais abundante é o cobre, utilizado na produção dos circuitos elétricos presentes nas placas (PARK; FRAY, 2009; VEIT et al., 2006; YAMANE et al., 2011). Outros metais presentes são ferro, níquel, prata, ouro e paládio dos próprios componentes elétricos e da solda utilizada para uni-los às placas (GOOSEY; KELLNER, 2002). Em geral, a fração em massa de metais é em torno de 28% (10-20% Cu, 1-5% Pb, 1-3% Ni); o restante das placas é composto por plásticos (19%), bromo (na forma de retardante de chama – 4%) e material cerâmico (49%) (VEIT et al., 2005). Também

estão presentes metais preciosos (prata, ouro e paládio), cuja porcentagem é mais de dez vezes maior do que em minérios de alto teor: uma tonelada de sucata de computadores contém mais ouro do que em 17 toneladas de minério (BLEIWAS; KELLY, 2001).

A tabela 7 apresenta dados para a composição de placas de circuito impresso obtidos na literatura (GOOSEY; KELLNER, 2002; HAGELÜKEN, 2006; KASPER et al., 2011; KIM et al., 2004; OISHI et al., 2007; YAMANE et al., 2011). Pode-se notar que não há homogeneidade nos dados, uma vez que os materiais utilizados na confecção das PCI dependem do processo produtivo, da patente, da localização geográfica e da disponibilidade dos materiais (VEIT et al., 2006). Outra dificuldade consiste em distinguir se determinados metais, como alumínio, bário, silício e titânio, estão presentes na forma metálica ou se são provenientes de componentes na forma cerâmica, como titanato de bário (BaTiO_3), utilizado em capacitores (OLIVEIRA, 2012).

Tabela 7 – Composição em massa para diferentes PCI obsoletas (GOOSEY; KELLNER, 2002; HAGELÜKEN, 2006; KASPER et al., 2011; KIM et al., 2004; OISHI et al., 2007; YAMANE et al., 2011).

Origem da PCI	Composição em massa							
	(%)					(ppm)		
	Fe	Cu	Al	Pb	Ni	Ag	Au	Pd
Diversas (OISHI et al., 2007)	3,4	26	3,2	3,0	1,5	630	-	-
Diversas (GOOSEY; KELLNER, 2002)	5	16	5	3	2	1000	250	100
Diversas (KIM et al., 2004)	1,40	15,6	-	1,35	0,28	1240	420	100
TV (HAGELÜKEN, 2006)	28	10	10	1	0,3	280	20	10
Computador (HAGELÜKEN, 2006)	7	20	5	1,5	1	1000	250	110
Computador (YAMANE et al., 2011)	7,33	20,19	5,7	5,53	0,43	1600	1300	-
Celular (KASPER et al., 2011)	4,85	37,81	0,61	1,23	2,54	500	900	-
Celular (YAMANE et al., 2011)	10,57	34,49	0,26	1,87	10,57	2100	0,00	-

O símbolo “-” denota que o teor do metal não foi determinado.

Por suas propriedades elétricas, o cobre é o metal presente em maior quantidade em placas de circuito impresso, como pode ser visto na tabela 7, sendo

utilizado para confeccionar as trilhas que conectam eletricamente os componentes das placas (HALL; WILLIAMS, 2007a; KOYAMA; TANAKA; LEE, 2006; ZHOU; QIU, 2010) e também na constituição de alguns componentes eletrônicos, como as resistências metálicas, nas quais são depositadas películas metálicas (níquel-cromo, cobre-níquel e cobre-níquel-manganês) sobre um substrato cerâmico ou um óxido metálico (ZnO, por exemplo). O alumínio também é utilizado na composição de alguns componentes, por exemplo os capacitores. O estanho está presente na constituição das soldas e como revestimento anticorrosivo de outros metais (OLIVEIRA, 2012).

O ferro, presente em maior quantidade quando se considera o REEE como um todo (tabela 1), apresenta-se em menor quantidade nas PCI, como pode ser visto na tabela 7. Apesar dos métodos de produção de PCI não terem mudado muito desde a invenção dessa tecnologia pelo Dr. Paul Eisner em 1936 (NAKAHARA, 2008), algumas tendências influenciam a produção e os tipos de placas utilizados. A miniaturização e evolução dos computadores e dispositivos portáteis de comunicação requerem maior capacidade de processamento, que gera quantidades consideráveis de calor que precisam ser retiradas. Em virtude disso, são utilizados nas ligações da placa ao exterior e nos substratos componentes não orgânicos, como aço e alumínio (NAKAHARA, 2008). Se estas partes forem retiradas na etapa de desmontagem, o teor de ferro será usualmente inferior a 10-12% em massa (OLIVEIRA, 2012).

As duas diretivas europeias promulgadas pela União Europeia no início de 2003 (EU, 2003a, 2003b) provocaram o aumento do descarte e obsolescência de produtos eletroeletrônicos (FREEDMAN, 2008a). A Diretiva RoHS restringe a importação ou produção de equipamentos ou componentes eletroeletrônicos que contenham uma série de resíduos considerados tóxicos, como os metais chumbo, cádmio e mercúrio. (EU, 2003a). Nas placas que não respeitam essa restrição, seja porque foram produzidas anteriormente a ela, seja porque não são comercializadas na União Europeia, o chumbo é encontrado como componente da solda eletrônica (liga Sn-Pb). Já o cádmio pode ser encontrado em resistores do tipo SMD, enquanto o mercúrio é utilizado como constituinte de relês, interruptores e sensores (OLIVEIRA, 2012). Contudo, em virtude da Diretiva RoHS, o uso de cádmio e mercúrio foi descontinuado e substitutos para a liga Sn-Pb têm sido procurados, com destaque para ligas Sn-Cu,

Sn-Ag, Sn-Ag-Cu, Sn-Ag-Bi, Sn-Ag-Bi-Cu, Sn-Bi, Sn-Zn-Bi ou Sn-Zn (ABTEW; SELVADURAY, 2000; FREEDMAN, 2008b; SUGANUMA, 2001).

Como mencionado na seção 2.1.1, os metais preciosos (ouro, prata, platina e paládio), em virtude de suas propriedades elétricas (condutividade) e químicas (resistência à oxidação), podem ser encontrados nos conectores, em pontos de contato, como recobrimentos de fios e terminais, nos capacitores, *plugs*, sensores e relês (MALHOTRA, 1985). O ouro ainda pode ser encontrado no próprio circuito integrado, enquanto a prata é utilizada como condutor em tecnologias híbridas, como as pastas condutoras (OLIVEIRA, 2012).

2.3. Tratamento de placas de circuito impresso

Atualmente, a reciclagem da PCI, bem como de outros REEE, pode ser dividida em três etapas básicas (CUI; FORSSBERG, 2003):

1. Desmontagem: separação seletiva dos componentes tóxicos ou que contenham materiais importantes;
2. Beneficiamento: utilização de processos mecânicos/físicos e/ou processos metalúrgicos para concentrar (aumentar) o teor dos materiais, preparando-os para a etapa de refino;
3. Refino: recuperação dos materiais desejados.

O processamento mecânico e a desmontagem são utilizados como um tratamento prévio para concentrar os materiais de interesse. Contudo, o processamento mecânico não é eficaz para recuperação de diversos metais e, na última etapa de refino, os metais são fundidos ou dissolvidos através de técnicas metalúrgicas, que incluem os processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos para remoção de impurezas (CUI; ZHANG, 2008). A figura 3 apresenta um fluxograma simplificado das etapas de processamento dos REEE, que incluem as PCI (CUI; ZHANG, 2008; OLIVEIRA, 2012).

Os processos eletroquímicos associados à reciclagem de sucata eletrônica consistem usualmente em etapas de refino no final do processamento. Caso os metais tenham sido concentrados por processos hidrometalúrgicos, eles podem ser eletrodepositados diretamente da solução aquosa sobre um eletrodo inerte (SUM, 1991), sendo este processo (eletrodeposição) utilizado para recuperação do cobre

previamente lixiviado (KASPER et al., 2011; MAGUYON et al., 2012; MECUCCI; SCOTT, 2002; OISHI et al., 2007; PILONE; KELSALL, 2006; VEIT et al., 2006).

Figura 3 – Fluxograma de vários processos de tratamento de REEE, que incluem as PCI (adaptado de (CUI; ZHANG, 2008; OLIVEIRA, 2012).

2.3.1. Processos mecânicos

As PCI podem ser consideradas como uma fonte secundária de metais, como o cobre, e plásticos. A separação desses materiais baseada em diferenças de propriedades físicas consiste a primeira etapa de reciclagem desses resíduos (CUI; FORSSBERG, 2003). O processamento mecânico envolve essencialmente operações unitárias de tratamento de minérios, entre elas, desmontagem, moagem, separação granulométrica, separação densitária, separação magnética e separação eletrostática (MORAES, 2011).

O processamento mecânico das PCI inicia-se com a etapa de desmontagem, que pode ser definida como um método sistemático separar o produto em seus componentes e partes constituintes (GUNGOR; GUPTA, 1999). O principal objetivo desta etapa é remover materiais reutilizáveis e componentes perigosos para retirá-los das etapas de tratamento subsequentes. Atualmente, a desmontagem é realizada principalmente de forma manual, apesar de esta não ser uma opção economicamente viável (LI et al., 2004).

Em seguida, realiza-se uma etapa de redução do tamanho (cominuição) para liberação dos materiais, com destaque para os metais, de outros componentes, aumentando as taxas de extração dos processos de recuperação posteriores. A redução do tamanho também é importante para se obter uma amostra representativa para análise (RAO, 2006). Nessa etapa, podem ser utilizados tanto moinhos de impacto como de corte (GUO et al., 2011). Para reduzir a poluição provocada pelos finos gerados durante o processo de cominuição, são propostas, entre outras abordagens, a realização da operação em meio úmido ou a utilização de nitrogênio líquido para congelar o material e facilitar a etapa de redução de tamanho (TAN et al., 2011).

Devido à diferença de resistência mecânica entre os metais e os demais constituintes das PCI, a separação granulométrica provoca concentração dos metais nas frações mais grosseiras, como pode ser visto na tabela 8 (VEIT; PEREIRA; BERNARDES, 2002), provavelmente devido à maior facilidade de fragmentar plásticos e cerâmicas. Yoo e colaboradores (YOO et al., 2009) verificaram que o comportamento de cada metal varia de acordo com o equipamento utilizado para moagem, contudo

concentraram 67,89% de metais em partículas maiores que 5,0 mm contra apenas 22,70% nas partículas menores que 0,6 mm.

Tabela 8 – Composição química (porcentagem em massa) dos metais em função do tamanho (VEIT; PEREIRA; BERNARDES, 2002).

Porcentagem em massa (%)										
Tamanho	Cu	Zn	Fe	Mg	Ni	Al	Pb	Ag	Sn	Soma
d < 0,25 mm	6,28	0,05	0,13	0,05	0,05	3,01	0,35	0,03	2,51	12,46
0,25 < d < 0,50 mm	23,53	0,08	0,13	0,05	0,20	1,55	0,95	0,03	2,50	29,02
0,50 < d < 1,0 mm	24,34	0,23	0,18	0,05	0,20	1,56	1,35	0,03	2,51	30,45

A diferença de densidade entre os diversos constituintes das PCI pode ser utilizada para concentrar os metais, em processos conhecidos como separação densitária ou gravimétrica. O movimento da partícula depende não só da sua própria densidade, mas também do seu tamanho e formato (CUI; FORSSBERG, 2003). Entre as técnicas disponíveis, utilizam-se líquidos orgânicos, como o tetrabromoetano, que apresenta densidade intermediária entre os metais e os materiais não metálicos (plásticos e cerâmicas) (VEIT; PEREIRA; BERNARDES, 2002).

A separação magnética é uma técnica utilizada na concentração de minerais ferrosos e não ferrosos, na remoção de impurezas magnéticas contidas nos minerais industriais, na purificação de águas residuais e na reciclagem de metais contidos em resíduos industriais (CETEM, 2010).

Com base nas respostas dos materiais ou minerais à aplicação de um campo magnético, estes podem ser classificados em duas categorias: aqueles que são atraídos pelo campo magnético e os que são repelidos por ele. No primeiro caso, incluem-se os materiais ferromagnéticos (ferro, cobalto, níquel), que são fortemente atraídos pelo campo, e os paramagnéticos (alumínio, cálcio, platina, titânio), que são atraídos fracamente. Já aqueles que são repelidos pelo campo denominam-se materiais diamagnéticos (zinco, cádmio, cobre, prata, estanho) (CETEM, 2010).

A separação magnética pode ser realizada em equipamentos de baixa e alta intensidade, assim como equipamentos de correia cruzada, que contemplam as duas faixas de intensidade (MORAES, 2011). Os separadores magnéticos de baixa intensidade, como o esquematizado na figura 4 (SVOBODA; FUJITA, 2003), são

largamente utilizados para separar metais ferromagnéticos de metais não ferrosos e outros resíduos não magnéticos (CUI; FORSSBERG, 2003). Yoo e colaboradores (YOO et al., 2009), através da etapa de separação magnética, conseguiram concentrar 94% dos metais ferro e níquel na fração magnética, porém a recuperação de cobre na fração não magnética foi de apenas 76%. Resultados semelhantes foram encontrados por Veit e colaboradores (VEIT et al., 2006), que também identificaram a presença de 17,7% cobre e 4,39% chumbo na fração magnética após a etapa de separação magnética.

Figura 4 – Desenho esquemático de um separador magnético (adaptado de (SVOBODA; FUJITA, 2003)).

Uma vez retirados os materiais magnéticos, separadores eletrostáticos podem ser utilizados para separar os metais não ferrosos dos resíduos não condutores. A separação eletrostática baseia-se nas diferenças de algumas propriedades dos materiais, como condutibilidade elétrica, susceptibilidade em adquirir cargas elétricas superficiais, forma geométrica e densidade (CETEM, 2010).

Para promover a separação, são necessários a existência de carga elétrica superficial nas partículas ou polarização induzida e um campo elétrico de intensidade suficiente para desviar uma partícula eletricamente carregada, quando em movimento na região do campo. Com essa técnica, o material é separado em material condutor e não condutor, ainda podendo ser obtida uma fração mista, em decorrência de alguma deficiência na liberação do material (CETEM, 2010). A figura 5 (VEIT et al., 2006) representa o princípio de funcionamento de um separados eletrostático: as partículas são expostas a um campo elétrico e podem ou ficar carregadas ou polarizadas. Os

materiais não condutores (como os plásticos) carregam-se facilmente e são atraídos pelo tambor do separador, enquanto que os materiais condutores não acumulam carga e, portanto, ficam livres. Já os materiais de comportamento intermediário estão associados a perdas na recuperação e são usualmente reprocessados.

Figura 5 – Princípio de funcionamento de um separador eletrostático (adaptado de (VEIT et al., 2006)).

Os produtos obtidos após os processos acima descritos sofrem um processo de enriquecimento em certos metais, como pode ser visto na tabela 9 (VEIT et al., 2006), que apresenta a concentração dos metais nas frações obtidas após as separações magnética e eletrostática para placas de circuito impresso de equipamentos eletroeletrônicos (computadores, TVs, etc) obsoletos.

Tabela 9 – Composição dos metais (% em massa) nas frações obtidas no processamento mecânico de placas de circuito impresso de equipamentos eletroeletrônicos obsoletos (VEIT et al., 2006).

Elemento	Composição (% em massa)		
	Total	Fração magnética	Fração condutora
Cobre	24,34	17,04	53,04
Ferro	0,18	43,81	0,48
Alumínio	1,56	0,00	0,59
Níquel	0,20	14,96	0,43
Chumbo	1,35	4,39	6,42
Estanho	2,51	0,00	20,22

Como ser observado na tabela 9, o cobre é o metal presente em maior quantidade, ficando concentrado na fração condutora, assim como o estanho. O ferro foi principal metal retido pelo separador magnético, seguido pelo níquel. A separação eletrostática foi capaz de produzir uma fração condutora com teor de cobre superior a 50% e teores de chumbo e estanho iguais a 6,42% e 20,22%, respectivamente. Apesar desse enriquecimento, esses metais podem ser ainda mais concentrados e separados a partir de processos de pirometalurgia, hidrometalurgia, biohidrometalurgia e eletrometalurgia (VEIT et al., 2006).

2.3.2. Processos pirometalúrgicos

Os processos pirometalúrgicos são baseados na separação térmica dos materiais (YAMANE, 2012). O processamento pirometalúrgico, incluindo pirólise, incineração, fundição em forno elétrico a arco, escorificação, sinterização e reações em fase gasosa a altas temperaturas, tem se tornado um método tradicional para recuperar metais não-ferrosos e metais preciosos de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos, com destaque para placas de circuito impresso, nas duas últimas décadas. Em linhas gerais, o material é aquecido para remoção dos plásticos, enquanto os óxidos refratários formam uma escória associada a alguns óxidos metálicos (CUI; ZHANG, 2008; SUM, 1991).

As placas de circuito impresso são particularmente difíceis de serem recicladas pois consistem de uma mistura heterogênea de materiais orgânicos e metálicos, além de fibra de vidro (HALL; WILLIAMS, 2007b). A fibra de vidro, classificada como um compósito termofixo, é considerada tradicionalmente como um material plástico não reciclável, uma vez que não podem ser fundidos nem moldados (JIE; YING-SHUN; MAI-XI, 2008).

Além disso, os plásticos contidos nos equipamentos eletroeletrônicos são geralmente tratados com retardantes de chama, que contém compostos orgânicos bromados, como PBDE, hexabromociclododecano (HBCD), tetrabromobisfenol A (TBBPA) e PBB, cujas fórmulas estão representadas na figura 6 (DE WIT, 2002). Muitas dessas substâncias são persistentes e apresentam potencial de bioacumulação, além

de reduzirem a produção de enzimas do fígado e desregularem o sistema de controle do hormônio da tireoide (DE WIT, 2002). Estudos realizados na região de Guangdong, na China mostraram que os trabalhadores apresentavam os índices mais elevados de PBDE no mundo (QU et al., 2007), enquanto o meio ambiente (ar, água e solo) também estava contaminado com PBDE, PBB e metais tóxicos (WONG et al., 2007).

Figura 6 – Fórmulas estruturais do (a) PBDE, (b) HBCD, (c) TBBPA e (d) PBB (DE WIT, 2002).

A combustão dessas substâncias pode produzir dibenzo-p-dioxinas e dibenzofuranos (MENAD; BJÖRKMAN; ALLAIN, 1998), que apresentam características tóxicas e podem até levar à morte (SCHWETZ et al., 1973).

A pirólise (aquecimento na ausência de oxigênio) pode ser considerada um método alternativo para reciclagem de PCI, no qual os compostos orgânicos se decompõem em produtos líquidos (óleo de pirólise) ou gases, que podem ser utilizados como combustíveis ou fonte de outros produtos químicos; as PCI tornam-se frágeis, o que facilita o processo de separação dos metais e da fibra de vidro (JIE; YING-SHUN; MAI-XI, 2008).

Hall e Williams (HALL; WILLIAMS, 2007a, 2007b) estudaram a pirólise de placas de circuito impresso de computadores, TVs e celulares. Os gases da pirólise eram compostos principalmente por CO_2 , CO e hidrocarbonetos leves (com 1 a 4 carbonos), além de bromo inorgânico. Já o óleo da pirólise continha fenol, 4-(1-metiletilfenol) e p-hidroxifenol, produtos da decomposição da resina epóxi, além de TBBPA. Por fim, o

resíduo da pirólise continha tanto frações orgânicas quanto metálicas que podem ser facilmente separadas. As cinzas continham principalmente cobre, cálcio, ferro, níquel, zinco, alumínio e prata.

Processos pirometalúrgicos são utilizados para recuperação de metais de REEE há diversos anos, como pode ser verificado pela operação de diversas plantas em escala industrial: o Processo Noranda (Canadá), a Fundição Boliden Rönnskår (Suécia) e o centro de recuperação de metais preciosos da Umicore (Bélgica) (CUI; ZHANG, 2008).

Apesar do uso em escala industrial, muitas técnicas envolvendo o processamento pirometalúrgico de REEE estão associadas aos seguintes problemas (CUI; ZHANG, 2008; SUM, 1991):

- Plásticos e outros materiais isolantes originam produtos gasosos poluentes, enquanto que metais nobres são perdidos através da evaporação de seus cloretos.
- A presença de retardantes de chama halogenados pode liberar dioxinas, caso medidas de prevenção sejam inexistentes.
- Componentes cerâmicos e a fibra de vidro aumentam a quantidade de escória formada, que, por sua vez, aumenta a perda de metais de base e preciosos.

De modo geral, apenas uma separação parcial dos metais pode ser atingida através de processos pirometalúrgicos, o que requer processamento hidrometalúrgico ou eletroquímico posterior para aumento da recuperação de metais (CUI; ZHANG, 2008).

2.3.3. Processos hidrometalúrgicos

Como visto na tabela 2, os metais preciosos podem atingir 97% do valor dos metais associados ao REEE. Em virtude disso, nas últimas duas décadas, a recuperação dos metais preciosos presentes nos REEE através de técnicas hidrometalúrgicas tem sido um campo promissor de pesquisa (CUI; ZHANG, 2008).

Em linhas gerais, o tratamento hidrometalúrgico envolve a dissolução dos metais em soluções ácidas ou básicas, que então são processados em operações químicas subsequentes (ANDREWS; RAYCHAUDHURI; FRIAS, 2000). Usualmente, o REEE

precisará ser processado mecanicamente para redução do tamanho e liberação dos materiais, apesar de ser possível a extração do ouro depositado nos contatos eletrônicos de PCI inteiras (SUM, 1991).

As principais etapas no processamento hidrometalúrgico consistem em uma série de lixiviações ácidas ou básicas do material sólido. As soluções são submetidas a procedimentos de separação e purificação, como precipitação das impurezas, extração por solvente, adsorção e troca iônica para isolar e concentrar os metais de interesse. Posteriormente, as soluções concentradas são tratadas por eletrometalurgia, redução química ou cristalização para recuperação dos metais (CUI; ZHANG, 2008; SUM, 1991).

A lixiviação é um processo de extração dos constituintes solúveis de um sólido através do contato com um solvente, que corresponde à etapa inicial do processamento hidrometalúrgico (ZHANG et al., 2012).

No caso de metais preciosos, os agentes lixiviantes mais utilizados na recuperação de metais preciosos incluem cianeto, haleto, tioureia e tiosulfato (ZHANG et al., 2012).

Cianeto tem sido usado como agente lixiviante na mineração de ouro por mais de um século (HILSON; MONHEMIUS, 2006). Contudo, em virtude da toxicidade do cianeto para os operadores e para o ambiente, substitutos para esse agente tem sido procurados, com destaque para tioureia, tiosulfato e haleto (ZHANG et al., 2012).

A tioureia ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) foi sintetizada pela primeira vez em 1868 e, sob condições ácidas, forma com o ouro cátions complexos solúveis, como mostrado na equação 2 (CUI; ZHANG, 2008).

Existem dois tipos de tiosulfatos ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) geralmente utilizados na lixiviação do ouro: o de sódio e o de amônio. Na presença de oxigênio, o ouro e o tiosulfato formam um complexo estável (ZHANG et al., 2012).

Já o uso de haletos, com destaque para cloreto, brometo e iodeto, na dissolução do ouro precede a cianetação (LA BROOY; LINGE; WALKER, 1994). Apenas o cloreto

foi utilizado em escala industrial, porém seu uso é dificultado pela necessidade de equipamentos resistentes a condições corrosivas e oxidantes, além da toxicidade do gás cloro (CUI; ZHANG, 2008; ZHANG et al., 2012). A lixiviação com iodeto é uma técnica promissora para substituir a cianetação, porém ainda é necessário reduzir o consumo de reagente e aumentar a eficiência na deposição do ouro (ZHANG et al., 2012).

Um meio tradicional para dissolução de ouro (e outros metais) é a água régia, uma mistura contendo, em volume, três partes de ácido clorídrico (HCl) concentrado e uma parte de ácido nítrico (HNO₃) concentrado (CUI; ZHANG, 2008). As reações envolvidas na lixiviação com água régia são apresentadas nas equações 3 e 4 (VOGEL, 1979):

A lixiviação em água régia foi escolhida por Sheng e Etsell (SHENG; ETSELL, 2007) para recuperação de ouro de placas de circuito impresso de computadores. Em seus estudos, eles avaliaram o efeito da temperatura, da densidade da polpa e do tempo de reação sobre a dissolução do ouro e concluíram que o aumento da temperatura provoca aumento da velocidade de dissolução, bem como que o volume ótimo de água régia era de 2 mL por grama de placa de computador.

Park e Fray (PARK; FRAY, 2009) também utilizaram lixiviação em água régia para recuperar metais preciosos (ouro, prata e paládio) e fixaram a relação de 1 g de placa de circuito impresso para cada 20 mL de solução lixiviante. Cerca de 98% (em massa) de prata foi recuperada. O paládio formou um precipitado vermelho durante a dissolução – provavelmente Pd(NH₄)₂Cl₆ – que correspondeu à recuperação de 93% da massa inicial. Por fim, 97% em massa de ouro foi recuperada como nanopartículas através do uso de dodecanotiol e boroidreto de sódio.

Kasper e colaboradores (KASPER et al., 2011) utilizaram água régia para recuperação de cobre de placas de circuito impresso de celulares. A dissolução do metal foi realizada durante duas horas em uma razão sólido:líquido de 1:20, a 60°C e

sem agitação. O metal solubilizado foi separado através de um processo de eletrodeposição, sendo possível recuperar 92,8% do cobre.

Devido a sua capacidade de dissolução de metais, a água régia também é utilizada em etapas de caracterização de REEE (MORAES, 2011; YAMANE, 2012; YAMANE et al., 2011).

Outros meios também são utilizados para dissolução dos metais presentes em PCI. Quando usado de forma isolada, o ácido nítrico é capaz de dissolver seletivamente metais como Cu, Ni, Pb e Ag em relação a Au e Sn (BAS; DEVECI; YAZICI, 2014; KINOSHITA et al., 2003; MECUCCI; SCOTT, 2002). Mecucci e Scott (MECUCCI; SCOTT, 2002) realizaram diversos experimentos com ácido nítrico em duas temperaturas diferentes (23 e 80°C) e concluíram que o HNO₃ é um reagente efetivo para dissolução de cobre e chumbo, atingindo dissolução de 83% do cobre e 90% do chumbo na temperatura mais alta. Por outro lado, o uso de ácido nítrico provoca a precipitação de estanho na forma de ácido metaestânico (H₂SnO₃). Mais recentemente, Bas e colaboradores (BAS; DEVECI; YAZICI, 2014) atingiram a extração de 99,7% de cobre utilizando ácido nítrico 5 mol/L, após duas horas. As equações 5 a 7 apresentam as reações envolvendo os metais cobre, chumbo e estanho na presença de ácido nítrico.

Além do ácido nítrico, ácido sulfúrico e ácido clorídrico também já foram utilizados no tratamento de PCI. Contudo, nesses casos, é frequente o uso de um agente oxidante auxiliar (como H₂O₂, NaClO ou Fe³⁺) para promover a dissolução do cobre e melhorar a eficiência do processo (OLIVEIRA, 2012). Fogarasi e colaboradores (FOGARASI et al., 2014) estudaram a recuperação de cobre a partir da lixiviação em ácido sulfúrico na presença de cátions Fe³⁺. Após dissolução e eletrodeposição, obtiveram um material com 99,04% de cobre utilizando densidade de corrente de 4 mA/cm² e concentração inicial de Fe³⁺ de 0,37 mol/L. A equação 8 representa a

principal reação responsável pela dissolução do cobre em meio ácido na presença do oxidante Fe^{3+} .

O uso de ácido clorídrico sem presença de um agente oxidante é ineficaz no processo de dissolução do cobre, uma vez que consiste em um processo termodinamicamente não favorável (HAVLIK et al., 2014), como mostram os valores positivos de ΔG^0 , a 80°C , nas equações 9 e 10.

Havlik e colaboradores (HAVLIK et al., 2014) obtiveram extrações de cobre com HCl inferiores a 1,0% e associaram a quantidade de material lixiviado ao óxido de cobre, que recobre naturalmente as partículas de cobre. Este ácido, contudo, é capaz de dissolver estanho e mantê-lo em solução, ao contrário das lixiviações com ácido nítrico ou na presença de outro agente oxidante. As reações envolvidas na lixiviação desse metal são representadas nas equações 11 e 12.

Além dos meios ácidos, outros agentes lixiviantes podem ser utilizados na lixiviação dos metais presentes nas PCI. Oishi e colaboradores (OISHI et al., 2007) recuperaram o cobre de placas de circuito impresso através da lixiviação com sulfato de amônio e cloreto de amônio em contato com cátions complexos de Cu^{2+} e amônia. Esse mesmo meio foi utilizado para recuperação de cobre de PCI por Yang e colaboradores (YANG; WU; LI, 2012), que conseguiram dissolver 96,7% do cobre e 99,7% do zinco presentes inicialmente após duas horas, na temperatura de 35°C e utilizando concentrações de amônia e sulfato de amônio ambas iguais a 2 mol/L, além de borbulharem ar numa taxa de $12 \text{ m}^3/\text{h}$. Yazici e Deveci (YAZICI; DEVECI, 2013)

também utilizaram cátions Cu^{2+} como agente oxidante, na presença de ar/oxigênio em soluções de sulfato/cloreto, e conseguiram dissolver 92% do cobre após 30 minutos, utilizando cloreto na concentração de 46,6 g/L.

2.3.4. Processos biometalúrgicos

Na última década, a recuperação de metais através da biotecnologia tornou-se uma das técnicas mais promissoras no setor metalúrgico (YAMANE, 2012). A biometalurgia ou biohidrometalurgia pode ser definida como a aplicação da interação natural (bioquímica) entre microrganismos e materiais para recuperação de metais de interesse (MORIN et al., 2006).

As duas principais áreas da biometalurgia para recuperação de metais são a biolixiviação e a biossorção. A biolixiviação já foi aplicada com sucesso para recuperação de metais de sulfetos metálicos através de reações assistidas por bactérias (MORIN et al., 2006). Já a biossorção se vale das propriedades que certos tipos de microrganismos, tanto vivos quanto mortos, têm de interagir e concentrar íons metálicos presentes em efluentes industriais ou soluções aquosas (DOBSON; BURGESS, 2007).

A dissolução assistida por bactérias de sulfetos, nomeada de biolixiviação, pode ser realizada por bactérias como *Thiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, *T. thiooxidans*, *Metallogenium*, *Acidianus/Sulfolobus* spp. entre outras, sendo que a maioria dos trabalhos foi realizada com a *T. ferrooxidans* (SAND et al., 2001). Desde o início do estudo da biolixiviação com essa bactéria, foram distinguidos dois mecanismos de ação bacteriana (EHRlich, 2001): direto e indireto.

No mecanismo direto, os microrganismos atacam diretamente o sulfeto metálico, interagindo eletrostaticamente com a superfície do minério e criando uma interface onde ocorrem as reações de oxidação enzimática pelo transporte de elétrons (EHRlich, 2001, 2004; SAND et al., 2001). As equações 13 e 14 resumem o mecanismo direto para o ataque da pirita (FeS_2).

Equação 13

Equação 14

Por outro lado, no mecanismo indireto, o íon férrico (Fe^{3+}) é o agente oxidante e a função dos microrganismos é regenerar o Fe^{3+} a partir do Fe^{2+} (EHRlich, 2001, 2004; SAND et al., 2001). A equação 15 apresenta o ataque de um sulfeto pelo íon férrico e a equação 16 representa a regeneração deste pela ação bacteriana.

Equação 15

Equação 16

Yamane, Espinosa e Tenório (YAMANE; ESPINOSA; TENÓRIO, 2011) investigaram a biolixiviação de cobre de placas de circuito impresso de computadores obsoletos usando a bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans*-LR e obtiveram a dissolução de 56% do cobre das placas de circuito impresso no meio suplementado com íon férrico após 30 dias.

Ilyas, Lee e Chi (ILYAS; LEE; CHI, 2013) conseguiram extrair aproximadamente 85% do cobre, 75% do alumínio, 80% do níquel e 80% do zinco presentes na sucata eletrônica com o auxílio das bactérias *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* e *Thermoplasma acidophilum*.

Bas, Deveci e Yazici (BAS; DEVECI; YAZICI, 2013) estudaram a lixiviação de cobre de placas de circuito impresso de televisões assistida por bactérias mesofílicas *At. ferrooxidans*, *L. ferrooxidans* e *At. Thiooxidans*. Nesse estudo, foi possível dissolver 89% do cobre com adição de 8 g/L de Fe^{2+} , evidenciando que o mecanismo de dissolução é indireto, com as bactérias responsáveis por gerar o íon férrico a partir do íon ferroso.

Silvas (SILVAS, 2014) utilizou uma cepa mista composta pelos microrganismos *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* e *Leptospirillum ferrooxidans* e adição de íons férrico para estudar a lixiviação de PCI provenientes de impressoras obsoletas. Neste estudo, foi possível extrair 100% do cobre presente nas placas após 4 dias, sendo a densidade da polpa igual a 2%.

2.4. Cinética de lixiviação

A cinética química estuda os fatores que afetam a velocidade das reações. O seu estudo é importante tanto para entendimento do mecanismo das reações como para projeto de reatores em escala industrial.

Em relação ao número e aos tipos de fases envolvidas em reações químicas, essas podem ser classificadas em sistemas homogêneos ou heterogêneos. Uma reação é homogênea se ocorrer em apenas uma fase, como as reações no estado gasoso. Por outro lado, a reação será heterogênea se necessitar de pelo menos duas fases para ocorrer, como as lixiviações em meio aquoso, que se processam em um sistema sólido-líquido (LEVENSPIEL, 1972).

No caso das reações homogêneas, temperatura, pressão e composição afetam a velocidade da reação. Já nas reações heterogêneas, o material deve se movimentar de uma fase para outra e o transporte de massa também torna-se um fator para ser analisado (LEVENSPIEL, 1972). De modo geral, as reações de lixiviação podem ser divididas em 5 etapas (BURKIN, 2001):

1. Transporte dos reagentes na solução para a interface sólido-líquido;
2. Adsorção dos reagentes na superfície;
3. Reação química na superfície;
4. Dessorção dos produtos solúveis da reação;
5. Transporte dos produtos solúveis para longe da interface sólido-líquido.

As etapas 1 e 5 são controladas pela difusão das espécies solúveis e, em sistemas com agitação, pela hidrodinâmica do sistema. As etapas 2, 3 e 4 podem ser consideradas como processos controlados quimicamente.

No caso das reações heterogêneas, a obtenção de expressões matemáticas que expressem a velocidade da reação torna-se complexa caso sejam consideradas, simultaneamente, as etapas controladas por transporte de massa e por reação química. Dessa forma, considera-se que a etapa lenta é a etapa controladora da cinética da reação e pode ser avaliada isoladamente. Este procedimento simplifica as expressões obtidas e possibilita determinar o mecanismo controlador da cinética da reação.

2.4.1. Cinética de reações heterogêneas

Para uma reação heterogênea genérica, representada pela equação 17, caso a partícula apresente grande quantidade de impurezas ou ocorra a formação de um produto que fique aderido à superfície da partícula, esta não sofrerá diminuição de tamanho, como esquematizado na figura 7a. Por outro lado, a partícula sólida pode ter seu tamanho diminuído com o decorrer da reação, devido à formação de produtos solúveis ou à descamação da camada de produto, como mostrado na figura 7b (LEVENSPIEL, 1972).

Equação 17

Figura 7 – Diferentes tipos de comportamento de partículas sólidas durante uma reação sólido-líquido (adaptado de (LEVENSPIEL, 1972)).

Para que o estudo da cinética de lixiviação seja eficaz em traduzir o processo de lixiviação, deve-se encontrar um modelo cinético que seja o mais próximo possível da realidade. Dentre os modelos aplicados a reações sólido-líquido, quatro são os que mais se destacam: modelo do núcleo não reagido (SCM – *shrinking core model*), modelo da partícula de tamanho decrescente (SPM – *shrinking particle model*), modelo

de grãos (*grain model*) e modelo de fragmentação em grãos (*cracking shrinking model*) (OLIVEIRA, 2012).

O modelo de núcleo não reagido é o modelo mais antigo para reações sólido-líquido que considera o sólido um material inicialmente não poroso (SOHN, 2003). Proposto por Yagi e Kunii em 1955 (YAGI; KUNII, 1955), este modelo considera que a reação ocorre na superfície externa da partícula, deslocando-se em direção ao núcleo. A reação forma uma camada coerente de produto sobre a porção não reagida do sólido, de modo que a frente de reação corresponde à interface entre essas duas zonas. Assim, a qualquer instante, existe um núcleo de material não reagido, cuja quantidade (tamanho) diminui com o decorrer da reação (do tempo). A figura 8 apresenta a evolução de uma partícula esférica segundo o modelo do núcleo não reagido (SOHN, 2003).

Figura 8 – Evolução de uma partícula esférica segundo o modelo do núcleo não reagido, no qual há a formação de uma camada de produto coerente ao núcleo não reagido (adaptado de (SOHN, 2003)).

No modelo da partícula de tamanho decrescente, a partícula diminui continuamente de tamanho com o decorrer da reação, em virtude da formação de produtos fluidos, como esquematizado na figura 9 (LEVENSPIEL, 1972).

Figura 9 – Evolução de uma partícula esférica segundo o modelo da partícula não reagida (adaptado de (LEVENSPIEL, 1972)).

O modelo de grãos considera que um sólido poroso seja constituído de pequenos grãos não porosos, conforme esquematizado na figura 10 (HEESINK; PRINS; VAN SWAAIJ, 1993; SOHN, 2003). Cada um desses grãos pode reagir segundo o modelo do núcleo não reagido ou outro modelo cinético (SOHN, 2003). Os primeiros modelos de grãos consideravam que os grãos apresentavam o mesmo tamanho (figura 10a), porém já existem modelos que consideram que os grãos seguem uma distribuição de tamanho, dividindo-os em classes de tamanhos diferentes (figura 10b) (HEESINK; PRINS; VAN SWAAIJ, 1993).

Figura 10 – Modelo de grãos para um sólido poroso: (a) todos os grãos apresentam o mesmo tamanho (adaptado de (SOHN, 2003)); (b) os grãos seguem uma distribuição de tamanho pré-determinada (adaptado de (HEESINK; PRINS; VAN SWAAIJ, 1993)).

O modelo de fragmentação em grãos considera que a partícula sólida se fragmenta com o decorrer da reação, diminuindo seu tamanho e gerando grãos. Uma vez formados, os grãos continuam reagindo até seu consumo completo (MARGARIDO et al., 1993; MARTINS; MARGARIDO, 1996). A figura 11 (MARTINS; MARGARIDO, 1996) apresenta um desenho esquemático do processo reacional segundo este modelo. Um modelo similar a este, proposto por Park e Levenspiel (PARK; LEVENSPIEL, 1975), considera que a partícula sólida inicial não se desintegra, mas adquire uma estrutura em grãos, equivalente a da figura 10a; a partir deste momento, os grãos passariam a reagir segundo o modelo do núcleo não reagido.

Figura 11 – Mecanismo de conversão de uma partícula seguindo o modelo de fragmentação em grãos: (I) ataque à superfície e às microfissuras iniciais; (II) propagação e ramificação das microfissuras iniciais; (III) fragmentação da partícula; (IV) diminuição do tamanho dos grãos. A letra *i* indica as microfissuras presentes inicialmente na partícula, a *r*, as ramificações e a *s*, as fissuras secundárias (adaptado de (MARTINS; MARGARIDO, 1996)).

2.4.1.1. Modelo do núcleo não reagido para partículas esféricas

No caso de minérios com grande quantidade de impurezas, a partícula não reduz de tamanho com o decorrer das reação. Esse comportamento também pode ser estendido para a lixiviação de metais de placas de circuito impresso, uma vez que cerca de 70% (cerâmica e polímeros) da placa não serão dissolvidos.

Para estas situações, o modelo do núcleo não reagido considera que a reação se inicia na camada exterior da partícula. Como mencionado anteriormente, com o decorrer da reação, a frente de reação se move em direção ao centro do sólido, deixando para trás uma zona completamente convertida de material e sólido inerte. Dessa forma, em qualquer instante de tempo, há um núcleo não reagido de material cujo tamanho diminui com decorrer da reação (LEVENSPIEL, 1972), como esquematizado na figura 12.

Figura 12 – Modelo do núcleo não reagido: C_A é a concentração de A(aq) num determinado raio r ; C_{Af} , a concentração no seio do fluido; C_{As} , a concentração sobre a superfície da partícula; e C_{Ac} , a concentração na frente de reação (adaptado de (LEVENSPIEL, 1972)).

2.4.1.1.1. Controle por difusão na camada limite

A curva na figura 12 apresenta a variação da concentração do reagente A dissolvido (da equação 17) em função da distância radial e considera que tanto a difusão (seja pela camada limite, seja pela camada de cinza ou produto) quando a reação química são fatores importantes para determinação da cinética da reação. Contudo, a avaliação de ambos os controles (difusão e por reação) simultaneamente torna os cálculos mais demorados. Assim, costuma-se avaliá-los isoladamente. Quando é assumido que a etapa mais lenta do processo corresponde à difusão do reagente A(aq) através da camada limite, o perfil de concentração de A(aq) assume a forma da figura 13 (LEVENSPIEL, 1972), no qual as concentrações de A(aq) na superfície da partícula e na frente de reação são iguais a zero, pois tanto a reação química quando a difusão pela camada de produto (cinza) são mais rápidas que a difusão pela camada limite.

Figura 13 – Perfil de concentração do reagente A(aq) para modelo do núcleo não reagido quando é assumido controle por difusão através da camada limite (adaptado de (LEVENSPIEL, 1972)).

De acordo com a figura 13, não há reagente A(aq) presente na superfície da partícula. Assim, a força motriz para difusão do reagente A pela camada limite é constante e proporcional à diferença $C_{Af} - C_{As}$. Como é conveniente deduzir a equação cinética tendo como base a superfície disponível, costuma-se utilizar a área da superfície exterior da partícula, denominada S_{ex} . Levando-se em consideração a relação estequiométrica da equação 17 ($dN_B = b dN_A$) e assumindo $C_{As} = 0$, pode-se escrever a equação 18, que relaciona o consumo do reagente B(s) com a difusão de A(aq) através da camada de fluido aderida à partícula sólida.

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi R^2} \frac{dN_A}{dt} = b k_f (C_{Af} - C_{As}) = b k_f C_{Af} \quad \text{Equação 18}$$

Onde N_A e N_B são, respectivamente, o número de mols de A(aq) e B(s) consumidos, t é o tempo, R é o raio inicial da partícula esférica, b é o coeficiente estequiométrico do reagente B(s) na equação 17, C_{Af} é a concentração de A(aq) no seio do líquido, longe

da interface sólido-líquido, C_{As} é a concentração de A(aq) na superfície da partícula e k_f é o coeficiente de transporte de massa entre o líquido e a partícula.

É conveniente expressar a variação do número de mols de B(s) em termos do avanço da frente de reação na direção radial, o que pode ser obtido através da equação 19.

$$-dN_B = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = -4\pi\rho_B r_c^2 dr_c \quad \text{Equação 19}$$

onde ρ_B é a densidade molar de B(s) e r_c é o raio no núcleo não reagido no instante t.

Substituindo a equação 19 na equação 18, rearranjando e integrando do tempo inicial $t = 0$ ao tempo t, obtém-se a equação 20, que expressa a evolução do raio do núcleo não reagido da partícula com o tempo.

$$t = \frac{\rho_B R}{3bk_f C_{Af}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad \text{Equação 20}$$

Em cinética, é bastante comum expressar os resultados em termos da fração de conversão da reação ou fração reagida (X_B), definida na equação 21.

$$1 - X_B = \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad \text{Equação 21}$$

Substituindo a equação 21 na equação 20 e agrupando os termos constantes para determinado ensaio na constante τ (tempo total para reação se completar), obtém-se a equação 22, que representa a lei cinética para controle por difusão na camada limite para o modelo do núcleo não reagido para uma partícula esférica.

$$\frac{t}{\tau} = \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] = X_B \text{ onde } \tau = \frac{3bk_f C_{Af}}{\rho_B R} \quad \text{Equação 22}$$

2.4.1.1.2. Controle por difusão na camada de produto (camada de cinza)

Se for considerada que a etapa controladora da cinética da reação corresponde à difusão do reagente A(aq) através da camada de produto, o perfil de concentração assumirá a forma da figura 14 (LEVENSPIEL, 1972).

Figura 14 – Perfil de concentração do reagente A(aq) para modelo do núcleo não reagido quando é assumido controle por difusão através da camada de produto (adaptado de (LEVENSPIEL, 1972)).

Nesse caso, a velocidade de consumo de A(aq) é proporcional à difusão de A através da camada de produto e pode ser representada pela equação 23.

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi R^2 Q_{Af} = 4\pi r^2 Q_A = 4\pi r_c^2 Q_{Ac} \quad \text{Equação 23}$$

onde Q_{Af} é o fluxo de A(aq) através da superfície da partícula, Q_A é o fluxo de A(aq) através da superfície de raio r qualquer e Q_{Ac} é o fluxo de A(aq) através da superfície de reação.

Se for considerado que o fluxo de A (Q_A) pode ser expresso pela 1ª lei de Fick, representada pela equação 24, e integrando através da camada porosa de R até r_c,

obtem-se a equação 25, que representa a evolução do raio do núcleo não reagido no decorrer da reação.

$$Q_A = D \frac{dC_A}{dt} \quad \text{Equação 24}$$

$$-\frac{dN_A}{dt} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi D C_{Af} \quad \text{Equação 25}$$

onde D é o coeficiente de difusão do reagente A(aq) na camada de produto.

Integrando a equação 25 em relação ao tempo e fazendo a mudança de variável expressa pela equação 19, pode-se substituir a variável N_A por r_c . Se na expressão resultante for ainda feita a mudança de variável para X_B , descrita na equação 21, será obtida a equação 26, que representa a lei cinética para o controle por difusão na camada de produto para o modelo do núcleo não reagido para uma partícula esférica.

$$\frac{t}{\tau} = \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad \text{Equação 26}$$

onde $\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bDC_{Af}}$

2.4.1.1.3. Controle por reação química

Se for assumido que a velocidade da reação é controlada pela própria reação química, o transporte de massa do reagente A(aq) (difusão pela camada limite e pela camada de produto) pode ser considerado rápido o suficiente para que a concentração de A(aq) na frente de reação (C_{Ac}) seja igual à concentração de A(aq) no seio do fluido (C_{Af}), como esquematizado na figura 15 (LEVENSPIEL, 1972).

Figura 15 – Perfil de concentração do reagente A(aq) para modelo do núcleo não reagido quando é assumido controle por reação química (adaptado de (LEVENSPIEL, 1972)).

Supondo que a reação que ocorra na frente de reação seja de 1ª ordem, é possível descrever o consumo de A(aq) e B(s) pela equação 27.

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = bk''C_{Af} \quad \text{Equação 27}$$

onde k'' é a constante de velocidade da reação de 1ª ordem na frente de reação.

Integrando em t e r_c e fazendo a mudança para a variável X_B , obtém-se a equação 28, que representa o controle por reação química para o modelo do núcleo não reagido para uma partícula esférica.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad \text{onde } \tau = \frac{\rho_B R}{bk''C_{Af}} \quad \text{Equação 28}$$

2.4.1.1.4. *Energia de Ativação*

As equações 22, 26 e 28, apresentadas para o modelo do núcleo não reagido, possuem o formato $t/\tau = k.t = f(X_B)$, onde k é a constante aparente de velocidade. Baseando-se em equações desse tipo, é possível determinar o mecanismo controlador da cinética da reação a partir de resultados experimentais que relacionem a fração reagida, X_B , ao tempo de reação. Constrói-se o gráfico de X_B em função do tempo de reação e procura-se a equação cinética que possua melhor aderência aos dados experimentais, através da escolha da equação que apresente coeficiente de determinação, R^2 , mais próximo da unidade. Entretanto, este procedimento é apenas um indicativo do mecanismo controlador, que deve ser investigado também a partir de outros resultados experimentais, como microscopia eletrônica, que permite verificar o formato das partículas com o decorrer da reação (GEORGIU; PAPANGELAKIS, 1998).

O conhecimento da expressão $k.t = f(X_B)$ também permite calcular a energia de ativação do processo através da Equação de Arrhenius, representada na equação 29.

$$k = A. \exp\left(\frac{-E_a}{R_g T}\right) \quad \text{Equação 29}$$

onde A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, R_g é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta, na escala Kelvin.

O valor da energia de ativação permite validar a determinação do controle cinético encontrado, visto que processos controlados por difusão apresentam energias de ativação entre 4 e 12 kJ/mol, enquanto que processos controlados quimicamente apresentam valores acima de 40 kJ/mol (ABDEL-AAL, 2000). Assim, conhecendo-se o valor da energia de ativação, é possível validar a função $f(X_B)$ encontrada para representar os dados experimentais.

2.4.1.1.5. *Casos Experimentais*

O mecanismo controlador da cinética da reação (transporte de massa ou reação química) pode variar dependendo das condições experimentais. Li e Miller (LI; MILLER,

2007) estudaram a cinética de dissolução de ouro em solução ácida de tioureia usando sulfato de ferro (III) como oxidante e verificaram que para $[\text{Fe}^{3+}] < 0,04 \text{ g/L}$, a velocidade de dissolução era controlada pelo transporte dos íons férrico. Já para $[\text{Fe}^{3+}] > 0,2 \text{ g/L}$, concluíram que a dissolução do ouro era controlada pela reação na superfície e era independente da concentração de íons férrico.

Jha e colaboradores (JHA et al., 2012) estudaram de lixiviação de chumbo, em ácido nítrico, de materiais de solda utilizados em placas de circuito impresso e concluíram que a cinética seguia a equação $1 - (1 - X_B)^{1/3} = kt$ (equação 28), que corresponde ao controle por reação química. Eles obtiveram o valor de 26,94 kJ/mol para energia de ativação.

A equação 28 também foi a escolhida para representar os dados experimentais de lixiviação com ácido nítrico de cobre de placas de circuito impresso de TVs por Bas e seus colaboradores (BAS; DEVECI; YAZICI, 2014). Eles obtiveram o valor de 38,6 kJ/mol para a energia de ativação, comprovando que a dissolução de cobre naquele caso era controlada pela reação química.

O controle por reação química também foi seguido pela lixiviação com ácido sulfúrico sob pressão de cobre de placas de circuito impresso com adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como agente oxidante (JHA et al., 2011), cuja equação global pode ser representada pela equação 30 (YANG; LIU; YANG, 2011).

Birloaga e colaboradores (BIRLOAGA et al., 2013) também estudaram a lixiviação de placas de circuito impresso para recuperação de cobre com adição de H_2O_2 e concluíram que o processo deveria ser realizado com baixa agitação para evitar a decomposição do peróxido. Na dissolução de calcopirita com peróxido de hidrogênio em ácido sulfúrico também foi verificado que a agitação acelerava a decomposição do H_2O_2 e provocava redução da velocidade da reação (ADEBAYO; IPINMOROTI; AJAYI, 2003). Utilizando os mesmos reagentes (H_2SO_4 com adição de H_2O_2), Yang e colaboradores (YANG; LIU; YANG, 2011) concluíram que o cobre era extraído com eficiência quando as partículas apresentavam dimensões inferiores a 1 mm.

Kim et al. (KIM et al., 2011) estudaram a lixiviação de metais de placas de circuito impresso a partir de cloro (Cl_2) em solução de ácido clorídrico e concluíram que a dissolução do cobre seguia uma lei logarítmica empírica, representada na equação 31, que indica que o processo é controlado por difusão.

$$(-\ln(1 - X_B))^2 = kt \quad \text{Equação 31}$$

Por outro lado, Zhu e colaboradores (ZHU et al., 2013) também estudaram o comportamento da lixiviação de cobre por Cl_2 em meio ácido e concluíram que o processo era controlado quimicamente, com uma energia de ativação igual a 14,7 kJ/mol, cujo valor foi associado à ação catalítica do ânion Cl^- .

O controle por difusão também foi sugerido por Koyama e seus colaboradores (KOYAMA; TANAKA; LEE, 2006) para a recuperação de cobre de placas de circuito impresso através do uso de solução alcalina de amônia, com base nos valores de energia de ativação entre 8 e 13 kJ/mol.

2.4.1.2. Modelo da partícula esférica de tamanho decrescente

Os processos de lixiviação de minérios envolvem, geralmente, um solvente aquoso para dissolução dos metais de interesse do minério ou outra matéria-prima, provocando diminuição do tamanho da partícula inicial; a ausência de uma camada de produto é a principal diferença para o modelo do núcleo não reagido. Nesses casos, o modelo representado pela figura 7b é o mais utilizado.

Quando é assumido que o transporte de massa do reagente dissolvido ($A(\text{aq})$ na equação 17) é o fator controlador da cinética da reação, o perfil da concentração de $A(\text{aq})$ em função da posição radial é dado pela figura 16a. Por outro lado, quando assume-se que o controle se dá pela reação química que ocorre na interface sólido-líquido, o perfil de concentração de $A(\text{aq})$ é dado pela figura 16b. No segundo caso, o transporte de massa do reagente $A(\text{aq})$ é tão rápido que as concentrações na superfície (C_{As}) e no seio do fluido (C_{Af}) são iguais (LEVENSPIEL, 1972).

Figura 16 – Perfil da concentração do reagente dissolvido A(aq) em função da posição radial quando (a) a difusão de A através da camada limite é a etapa controladora da cinética e quando (b) a reação química é a etapa controladora (adaptado de (LEVENSPIEL, 1972)).

Seguindo processo semelhante ao realizado para o modelo do núcleo não reagido, é possível obter funções do tipo $t/\tau = f(X_B)$ que descrevem os controles representados na figura 16. Para o caso do controle por transporte de massa, se for considerado que todo o reagente A(aq) que chega à superfície é consumido instantaneamente (isto é, $C_{As} = 0$) e assumido que a variação da concentração de A(aq) ao longo da camada limite obedece a 1ª Lei de Fick, obtém-se a equação 32 (LEVENSPIEL, 1972).

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{2}{3}} \text{ onde } \tau = \frac{\rho_B R_0^2}{2bDC_{Af}} \quad \text{Equação 32}$$

onde R_0 é o raio inicial da partícula.

Por outro lado, quando é assumido controle por reação química, pode-se demonstrar que a equação 28, obtida para o modelo do núcleo não reagido e abaixo representada, também é aplicável (LEVENSPIEL, 1972).

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \text{ onde } \tau = \frac{\rho_B R_0}{bk''C_{Af}} \quad \text{Equação 28}$$

3. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho consiste em estudar a cinética de lixiviação ácida de metais de placas de circuito impresso de celulares obsoletos tratadas mecanicamente, com enfoque em cobre, zinco e níquel. Para realizar este estudo, será necessário identificar, localizar e quantificar os metais presentes na placa de circuito impresso por meio de análise por MEV-EDS (microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por dispersão de energia) e digestão em água régia e posterior análise em ICP-OES (espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Placas de circuito impresso utilizadas

Para estudo da cinética de lixiviação de metais de placas de circuito impresso, foram retiradas as PCI de um lote com aproximadamente 30 kg de aparelhos de telefonia móvel, parcialmente desmantelados, pois poucos aparelhos possuíam baterias ou carcaças plásticas.

Desses aparelhos, foram separadas as telas de cristal líquido (LCD), baterias, carcaças plásticas e placas de circuito impresso. Somente as placas foram utilizadas nas etapas de análise por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por dispersão de energia (MEV-EDS), processamento mecânico, caracterização e processamento hidrometalúrgico, com objetivo de avaliar a cinética de dissolução dos metais. A placa apresentada na figura 17 é um exemplo das placas utilizadas nas etapas de caracterização e processamento.

Figura 17 – Vistas superior e inferior de uma placa de circuito impresso extraída de um aparelho de telefonia móvel e utilizada no presente trabalho.

4.2. Análise por MEV-EDS

Foi realizada a análise por MEV-EDS de seções transversais da placa apresentada na figura 17, bem como de componentes extraídos da própria placa com objetivo de verificar a distribuição e localização dos metais de interesse, entre eles cobre, zinco, ferro, níquel e alumínio.

As amostras e componentes cortados foram primeiramente embutidos em resina epóxi e, em seguida, lixadas e polidas. A figura 18 apresenta as seções da placa que foram analisadas.

Figura 18 – Seções analisadas por MEV-EDS da placa de circuito impresso (amostra 1). Na placa, são identificadas as seções analisadas com linhas vermelhas verticais: (a) estrutura da PCI; (b) componente SMD acoplado à PCI; (c) circuito integrado acoplado à PCI. A disposição das seções na amostra embutida segue a mesma ordem apresentada nesta figura: seção (a) localizada à esquerda; e seção (c) localizada à direita.

Além das seções destacadas na figura 18, foram analisados alguns componentes SMD presentes na placa, como resistores e capacitores, destacados na figura 19, além do dispositivo responsável pela vibração do celular e de placas metálicas de proteção, destacados na figura 20. No caso das placas de proteção, não foi necessário realizar o embutimento.

Figura 19 – Componentes SMD analisados por MEV-EDS (amostra 2).

Figura 20 – Localização (com um retângulo vermelho) do dispositivo responsável pela vibração do celular (amostra 3) e indicação (com setas azuis) das placas de proteção (amostras 4 e 5) que também foram analisados por MEV-EDS. No caso do vibrador, este foi seccionado e foram embutidas as seções transversais indicadas na figura por retas vermelhas.

As análises por MEV-EDS foram realizadas com um microscópio eletrônico de varredura de bancada Phenom, modelo ProX, e também com um microscópio eletrônico de varredura Phillips, modelo XL-30. Em função da utilização do segundo microscópio, as seções e componentes das placas de circuito impresso (figuras 18 e 19 e o vibrador destacado na figura 20) foram recobertos com ouro, a fim de torná-los condutores e melhorar as imagens e resultados obtidos pelo equipamento. Por este motivo, os espectros obtidos para os pontos analisados nessas amostras apresentam os picos referentes ao ouro, como pode ser verificado na seção 5.1. Já as amostras referentes às placas de proteção, destacadas em azul na figura 20, foram analisadas apenas no microscópio Phenom, não sendo necessário o recobrimento por ouro.

4.3. Processamento mecânico

As amostras moídas e quarteadas de placas de circuito impressos de celulares obsoletos foram preparadas por Viviane Tavares de Moraes em sua tese de Doutorado (MORAES, 2011) e foram cedidas para o presente estudo sobre cinética de lixiviação. O procedimento experimental realizado é descrito brevemente a seguir para exemplificar as etapas de tratamento das placas antes do estudo cinético das reações de lixiviação. O processamento mecânico das placas de circuito impresso envolveu as operações unitárias de moagem, separação magnética e separação granulométrica, também utilizadas em tratamento de minérios.

4.3.1. Moagem

Após o desmantelamento manual dos aparelhos celulares, foi realizada a etapa de moagem das PCI retiradas, com objetivo de liberar os materiais presentes nas placas, otimizando a dissolução dos metais. Foram moídos 10 kg de PCI em um moinho de martelos Astecma, modelo MDM 18/18, com grelha de 4 mm. O material moído seguiu para etapa de separação magnética.

4.3.2. Separação Magnética

Com o material proveniente do moinho, foi realizada a separação magnética em separador de tambor via seca, com potência de motor de 0,75 cv (modelo HFP – RE 15x12, da marca Inbrás). Foi utilizada a menor velocidade de rotação do rolo magnético disponível no equipamento (27,6 RPM), assim como a menor vibração de alimentação (25%). Dessa forma, procurou-se otimizar a separação dos materiais e evitar a necessidade de repassar o material pelo separador ou de processar o material em um separador magnético de baixo campo, utilizado na separação de materiais fracamente magnéticos (CETEM, 2010).

Após a separação magnética, a fração não magnética, rica em cobre, foi utilizada nos ensaios de lixiviação. Para estes ensaios, foram utilizadas apenas as partículas com tamanho inferior a 2 mm, que foram separadas com auxílio de um peneira vibratória com malha de 2,00 mm (ASTM 10, Mesh/Tyler 9). Este tamanho foi escolhido para garantir uma maior liberação dos metais presentes na placa. Em frações mais

grosseiras, a liberação dos metais é prejudicada devido à presença de pinos de cobre associados a plásticos e segmentos de fios de cobre encapsulados por plásticos (ZHANG; FORSSBERG, 1997).

Não foi realizada a etapa de separação eletrostática com o resíduo não magnético, pois verificou-se que essa não é eficaz em concentrar os metais de interesse, com destaque para o cobre, na fração condutora (MORAES, 2011).

4.4. Caracterização da fração não magnética

Após o peneiramento, foi determinada a quantidade de metais presentes na fração não magnética com tamanho inferior a 2 mm por meio de ensaios de digestão em água régia e posterior análise química por meio de espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

4.4.1. Digestão em água régia

Foi preparada solução de água régia (3 HCl : 1 HNO₃, em volume) e adicionado o material processado de placas de circuito impresso na proporção de 1 g de material para 20 mL de solução (razão sólido/líquido: 1g / 20 mL).

A digestão em água régia foi realizada em temperatura ambiente durante 24 horas. O resíduo sólido não lixiviado foi segregado do licor lixiviado por meio de filtração simples utilizando-se papel de filtro quantitativo de filtração lenta. O papel foi pesado antes da filtração para possibilitar a determinação da massa do material após a digestão.

O material não lixiviado após a digestão, retido no papel de filtro, foi lavado com água deionizada e secado, em estufa a 60°C ± 5°C, durante 24 horas. Esta fração não lixiviada corresponde aos materiais cerâmicos e poliméricos presentes na placa, além de metais que precipitaram em contato com a solução (como a prata, na forma de cloreto de prata), enquanto que a fração lixiviada é composta pelos metais solúveis em água régia.

Foi coletada alíquota de 5 mL do licor lixiviado para análise química em ICP-OES para determinação da concentração dos metais.

4.4.2. Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

As alíquotas retiradas do licor lixiviado em água régia foram analisadas por ICP-OES em equipamento da marca Agilent, modelo axial 710. Foram realizadas diluições de 10, 100 e 1000 vezes com solução de ácido nítrico 0,1%, preparada com água destilada a fim de garantir que a leitura de cada metal estivesse contida no intervalo de concentração da curva de calibração.

Foram preparadas 5 soluções padrão multi-elementares contendo cobre, níquel, alumínio, zinco e ferro, cujas concentrações estão descritas na tabela 10, para obtenção das curvas de calibração. Essas curvas são utilizadas para determinação da concentração de metais na amostra analisada e definição do comprimento utilizado na leitura, procurando evitar interferência com outros metais na mesma faixa espectral.

Tabela 10 – Faixa de comprimento de onda de cada metal utilizado na preparação do padrão para análise no ICP-OES.

Metal	Comprimento de onda (nm)	Padrão 1 (mg/L)	Padrão 2 (mg/L)	Padrão 3 (mg/L)	Padrão 4 (mg/L)	Padrão 5 (mg/L)
Cobre	327,395	5	10	15	20	25
Níquel	231,604	2	4	6	8	10
Alumínio	396,152	2	4	6	8	10
Zinco	213,857	5	10	15	20	25
Ferro	238,204	5	10	15	20	-

Além dos padrões preparados com as concentrações da tabela 10, foi analisada uma alíquota de água milli-q utilizada na diluição das amostras, classificada como “branco”.

4.5. Processamento hidrometalúrgico

O material não magnético é a fração que apresentou maiores concentrações de cobre no trabalho anterior (MORAES, 2011), sendo, portanto, a fração submetida ao processamento hidrometalúrgico visando recuperar esse metal e estudar sua cinética de dissolução.

A fração não magnética foi submetida ao quarteamento utilizando quarteador Renard, modelo QTR nº10 até obtenção de amostras com massa de $20\text{g} \pm 5\text{g}$.

O processamento hidrometalúrgico envolveu duas etapas de lixiviação em meio ácido. A primeira etapa foi realizada em solução de ácido sulfúrico, sendo denominada “lixiviação ácida”. A segunda etapa utilizou o material não lixiviado da primeira etapa, mantendo-o em contato com solução de ácido sulfúrico com adição de peróxido de hidrogênio (agente oxidante) – esta segunda etapa foi denominada “lixiviação ácida em meio oxidante”.

Em ambas as etapas, foram utilizados chapa de aquecimento com agitação magnética, barra magnética, termômetro e condensador, como esquematizado na figura 21 (SILVAS, 2014).

Figura 21 – Aparelhagem utilizada nas etapas de lixiviação (SILVAS, 2014).

O condensador é utilizado para evitar a evaporação da solução ácida, reduzindo a variação da relação sólido/líquido.

4.5.1. Lixiviação ácida

As frações quarteadas ($20\text{g} \pm 5\text{g}$) foram submetidas à lixiviação em ácido sulfúrico na razão sólido/líquido de $1\text{g} : 10\text{ mL}$. Foi escolhido o ácido sulfúrico, na concentração

de 1,0 mol/L, devido ao seu baixo custo quando comparado aos ácidos nítrico e clorídrico, além de ser um ácido forte e não volátil à temperatura ambiente (25°C).

As lixiviações foram realizadas, sob agitação, em três temperaturas, cujos valores iniciais foram iguais a $25^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, $50^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ e $75^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Em todos os ensaios, foi coletada uma alíquota de 18 mL após 30 minutos do início do experimento e alíquotas de 9 mL com 1, 2, 3 e 4 horas de ensaio para análise química. Todas as alíquotas foram filtradas em papel de filtro previamente pesado. A primeira alíquota (30 minutos) apresenta maior volume pois o papel de filtro seco absorve o líquido adicionado.

Ao final da coleta das alíquotas, o restante do material em contato com a solução ácida foi filtrado. O filtrado foi armazenado em caso de necessidade de verificação e o resíduo retido no papel de filtro foi lavado com água deionizada e secado em estufa por 24 horas a $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, sendo, posteriormente, pesado. Em seguida, cada resíduo seco proveniente da lixiviação ácida foi utilizado na etapa de lixiviação ácida em meio oxidante em sua respectiva temperatura.

4.5.2. Lixiviação ácida em meio oxidante

O material não lixiviado proveniente da lixiviação ácida foi submetido ao ensaio de lixiviação ácida em meio oxidante, em solução de ácido sulfúrico com adição de peróxido de hidrogênio (30%), em três temperaturas, cujos valores iniciais foram iguais a $25^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ e $75^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, e razão sólido:líquido (1g : 10 mL) da etapa anterior. Foram adicionados 5 mL de solução aquosa de peróxido de hidrogênio a cada 15 minutos de ensaio, totalizando 75 mL. Antes da adição do peróxido, a temperatura da mistura reagente foi medida e procurou-se mantê-la constante durante cada ensaio. O peróxido de hidrogênio foi utilizado visando acelerar a lixiviação do cobre.

Os diagramas de Pourbaix apresentados na figura 22 indicam que o campo de estabilidade da espécie solúvel (Cu^{2+}) se localiza em pH inferior a 4 e potencial do meio superior a 0,2 V. O campo de estabilidade do Cu^{2+} decresce com o aumento da temperatura e o potencial praticamente não é alterado. Portanto, em temperaturas maiores, a lixiviação de cobre requer maior concentração de ácido (menor pH).

Figura 22 – Diagramas de Pourbaix do cobre a 25°C, 50°C e 75°C, calculados pelo software HSC Chemistry v. 3.02, da Outokumpu Research Oy. (MORAES, 2011).

Dessa forma, o uso de um agente oxidante, como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) pode facilitar a dissolução desse metal, uma vez que o H_2O_2 tende a aumentar o potencial e favorecer a dissolução do cobre metálico em Cu^{2+} , conforme a equação 33 (MORAES, 2011):

A estequiometria da equação 33 indica que, para consumo de 20 g de cobre, são necessários 5,4 g de peróxido de hidrogênio, o que corresponde a um volume de aproximadamente 4 mL de solução de peróxido de hidrogênio a 30%. Contudo, a constante agitação e aquecimento das soluções acelera a decomposição do peróxido e desprendimento de oxigênio, razão pela qual foi utilizado excesso de peróxido.

De forma análoga à lixiviação ácida, foram coletadas alíquotas de 18 mL após 30 minutos e alíquotas de 9 mL após 1, 2, 3 e 4 horas do início de cada experimento para análise química.

4.5.3. Análise química das alíquotas retiradas nos ensaios de lixiviação

As alíquotas retiradas no ensaios de lixiviação foram diluídas com solução de ácido nítrico 0,1% 10, 100 e 1000 vezes para análise química por ICP-OES, como descrito na seção 4.4.2.

Contudo, para o cobre, metal presente em maior concentração nas alíquotas dos ensaios de lixiviação em meio oxidante, a determinação de sua concentração foi realizada por um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF), em equipamento da marca PANalytical, modelo ϵ psilon3 – XL, com anodo de prata. Este equipamento tem a capacidade de medir a concentração em soluções mais concentradas que o ICP-OES, no qual a curva de calibração do cobre abrange a faixa de 5 a 25 mg/L. No caso da fluorescência de raios X, a curva de calibração desse mesmo elemento abrange a faixa de 100 a 32000 mg/L. Em virtude disso, é possível utilizar amostras menos diluídas, o que reduz o erro associado à análise química.

4.5.4. Estudo da cinética de lixiviação

Como descrito no item 3.4.1, diversas equações são utilizadas para determinar o mecanismo controlador em estudos cinéticos de reações heterogêneas. As funções, de formato geral $t/\tau = k \cdot t = f(X_B)$, utilizadas, na tentativa de linearizar os resultados experimentais, são apresentadas nas equações 34 a 37.

$$1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} = k_1 \cdot t \quad \text{Equação 34}$$

$$1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) = k_2 \cdot t \quad \text{Equação 35}$$

$$1 - (1 - X_B)^{\frac{2}{3}} = k_3 \cdot t \quad \text{Equação 36}$$

$$-\ln(1 - X_B) = k_4 \cdot t \quad \text{Equação 37}$$

onde k_1 , k_2 , k_3 e k_4 são as constantes aparentes de velocidade.

A equação 34 representa reações controladas por reações químicas, enquanto que a equação 35 é utilizada para representar reações controladas por difusão através da camada porosa de produtos sólidos; já a equação 36 representa reações

controladas por difusão através da camada limite que envolvem partículas sólidas. A equação 37 é deduzida a partir da hipótese de controle por reação química em reações de 1ª ordem (MOURÃO, 1988).

Para determinação de qual equação os dados experimentais seguem, foi utilizado o método do tempo reduzido (ÇAMCI; AYDIN; ARSLAN, 2002; MOOKHERJEE; RAY; MUKHERJEE, 1986; MOURÃO, 1988), descrito a seguir. Em primeiro lugar, deve-se escolher uma equação do tipo $f(X_B) = k \cdot t$ para verificação. Se a expressão for válida para qualquer instante de tempo t , então ela será válida para um instante de tempo específico, definido anteriormente. No presente trabalho, foi fixado o tempo necessário para atingir 50% de extração, ou seja, $X_B = 0,5$. Substituindo $X_B = 0,5$ na equação geral $k \cdot t = f(X_B)$, obtém-se a equação 38.

$$f(X_B = 0,5) = f(0,5) = k \cdot t_{0,5} \quad \text{Equação 38}$$

onde $t_{0,5}$ é o tempo necessário para atingir $X_B = 0,5$.

Dividindo a expressão geral pela expressão para o tempo pré-fixado, dada pela equação 38, obtém-se a equação 39, que independe da constante de velocidade e é adimensional.

$$\frac{f(X_B)}{f(0,5)} = \frac{t}{t_{0,5}} \quad \text{Equação 39}$$

Deste modo, para uma determinada função f , pode-se calcular f para cada X_B e dividir pelo valor de $f(0,5)$, obtendo-se o valor de $t/t_{0,5}$ (parâmetro chamada de “tempo reduzido”) para cada X_B . Com esses pontos, são construídas as curvas de X_B em função de $t/t_{0,5}$ para cada função f que se quer verificar. Os pontos experimentais coincidirão com a curva da função que representa a cinética global do processo. Para identificar qual curva apresenta melhor aderência aos dados experimentais, foi calculada a somatória do quadrado das diferenças (SQD) entre os valores experimentais de X_B e os valores previstos pelas equações cinéticas. A equação que melhor se adere aos dados experimentais apresentará menor valor de SQD.

Uma vez determinada a equação controladora, podem ser calculadas as constantes aparentes de velocidade para cada temperatura através da determinação do coeficiente angular das retas que relacionam $f(X_B)$ e o tempo. Com estas constantes, pode-se determinar, através da equação 29, a energia de ativação aparente do processo.

Para que seja possível aplicar o método do tempo reduzido, é necessário utilizar, como medida do desenvolvimento da reação, a conversão (ou fração reagida) do metal que se está analisando. Nos ensaios de lixiviação realizados, a fração reagida, X_B , corresponde à fração de metal dissolvido, isto é, extraído, em relação à quantidade presente inicialmente.

Apesar de realizado o quarteamento do material, as amostras utilizadas em cada temperatura apresentam diferença de composição. Por esse motivo, foi realizado com o resíduo da lixiviação em meio oxidante a digestão em água régia seguindo o mesmo procedimento do descrito no item 4.4.1. Assim, a quantidade presente inicialmente de cada metal foi estimada a partir da soma das quantidades extraídas na lixiviação ácida, na lixiviação ácida em meio oxidante e na digestão em água régia. A dissolução em água régia ainda permite identificar a quantidade de metais que não foi possível extrair com a rota hidrometalúrgica proposta.

Na figura 23, é apresentado o fluxograma dos processamentos mecânico e hidrometalúrgico utilizados para obtenção das amostras para estudo cinético.

Figura 23 – Etapas realizadas nos processamentos mecânico e hidrometalúrgico para obtenção das amostras utilizadas para estudo da cinética de lixiviação dos metais de placas de circuito impresso.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise por MEV-EDS

Foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de varredura e realizadas análises químicas qualitativas por EDS para três amostras embutidas e para as placas metálicas de proteção. Os resultados obtidos são apresentados a seguir, divididos por amostra.

5.1.1. Amostra 1: placa de circuito impresso

Na amostra 1, foram embutidas 3 seções transversais da placa de circuito impresso: (a) estrutura da PCI; (b) componente SMD acoplado à PCI; e (c) circuito integrado acoplado à PCI. As figuras 24 a 26 apresentam as imagens obtidas, respectivamente, para essas seções.

Figura 24 – Imagem por elétrons retroespalhados (BSE) da estrutura da PCI (amostra 1a).

Figura 25 - Imagem BSE da PCI com dois componentes SMD acoplados. O componente de coloração branca presente na figura 18 encontra-se na parte inferior nesta figura (amostra 1b).

Figura 26 – Imagem BSE da PCI com um circuito impresso acoplado na parte superior (amostra 1c).

Pode-se observar que a estrutura da placa se repete nas figuras 24 a 26, apesar de o número de camadas de cobre variar. As imagens obtidas indicam que placa contém até 7 camadas de cobre intercaladas por fibra de vidro. Para identificação dos elementos presentes através da análise por EDS, escolheu-se a amostra 1c (figura 26). Na figura 27, é possível verificar que a fibra de vidro está presente em duas direções. Já na figura 28, é apresentado o mapeamento, por EDS, dos elementos Cu, Sn, Pb, Al, Ca e Si.

Figura 27 – Imagem BSE da PCI (amostra 1c) em maior aumento. Na imagem à direita, repete-se a figura 26, destacando-se, em vermelho, a região analisada.

Figura 28 – Mapeamento dos elementos por EDS.

Conforme distribuição dos metais presente na figura 28, a placa de circuito impresso estudada é composta por camadas de cobre intercaladas pela fibra de vidro, composta por silício e cálcio. Observa-se também a presença de alumínio na resina em contato com a fibra. Esta mesma distribuição foi encontrada por Silvas (SILVAS, 2014) para PCI provenientes de impressoras obsoletas. Como não foram utilizadas placas *lead free*, a solda eletrônica utilizada apresenta em sua composição chumbo e estanho, como pode ser verificado no espectro EDS da figura 29.

Figura 29 – Espectro EDS para o ponto destacado na imagem BSE, no qual estão presentes picos para chumbo e estanho. Os picos referentes ao ouro são decorrentes do recobrimento da amostra por ouro.

A figura 30 apresenta, em maior aumento, a imagem por BSE do circuito integrado acoplado à superfície superior da PCI da figura 26. Na figura 30, pode-se verificar que a parte do componente conectado ao ponto de solda possui aspecto semelhante à PCI da figura 27. Já a figura 31 destaca a região superior do circuito integrado e indica os pontos dos quais foram obtidos os espectros por EDS, apresentados na figura 32.

Figura 30 - Imagem BSE do circuito integrado. Na imagem à direita, repete-se a figura 26, destacando-se, em vermelho, a região analisada.

Figura 31 - Imagem BSE da parte superior do circuito integrado. Na imagem à direita, repete-se a figura 30, destacando-se, em vermelho, a região analisada.

Figura 32 – Espectros EDS dos pontos 1 e 2 (indicados na figura 31) da parte superior do circuito integrado da amostra 1c.

O espectro EDS do ponto 1 indica que a região assinalada do circuito integrado é composta apenas por silício. Já o espectro EDS do ponto 2 indica a presença tanto de silício quanto de cobre. Entretanto, como a camada mais clara possui espessura inferior a 5 μm , é possível que tenha ocorrido interferência da região composta majoritariamente por silício. Se esse for o caso, a região 2 corresponde a uma camada condutora de cobre.

Na amostra 1a (figura 24), está acoplado um componente SMD, destacado na figura 33, na qual também são indicados os pontos de análise por EDS, cujos espectros estão presentes na figura 34.

Figura 33 - Imagem BSE de um componente acoplado à PCI da figura 24, representada em menor tamanho no canto superior direito, na qual é destacada a região analisada.

Figura 34 - Espectros EDS dos pontos 1, 2 e 3 (indicados na figura 33) do componente acoplado à PCI da amostra 1a.

No ponto 1, é identificada a presença de ferro e níquel, além de picos referentes ao silício. O ponto 2 corresponde a uma liga metálica composta por estanho, prata, chumbo e cobre, utilizada para junção do componente SMD à trilha de cobre identificada pelo ponto 3.

5.1.2. Amostra 2: componentes SMD

Na amostra 2, foram embutidos 4 tipos de componentes acoplados à placa, como mostrado na figura 19. As figuras 35 a 42 apresentam as imagens por BSE obtidas, bem como os espectros EDS para os pontos assinalados nas respectivas figuras.

Figura 35 – Imagem BSE da seção transversal inferior do componente de coloração dourada acoplado à PCI e embutido na amostra 2.

Figura 36 – Espectro EDS do ponto assinalado na figura 35.

Como pode ser verificado na figura 36, o componente da figura 35 apresenta, em sua composição, cobre e zinco, sendo constituído por algum tipo de latão. O espectro EDS indica a composição, em massa, de 64% Cu e 36% Zn, descartando o valor associado ao recobrimento de ouro e aos elementos carbono e oxigênio. Essa proporção corresponde a um latão- α .

Figura 37 – Imagens BSE do componente destacado no canto superior esquerdo da amostra 2. Na imagem superior (em menor aumento), são destacadas as regiões das duas imagens em maior aumento. Nestas imagens, são indicados os pontos dos quais foram obtidos os espectros EDS da figura 38.

Ponto 1

Ponto 2

Ponto 3

Ponto 4

Ponto 5

Ponto 6

Figura 38 – Espectros EDS dos pontos 1 a 6 do componente presente na figura 37.

De acordo com os espectros presentes na figura 38, a região do ponto 1 é constituída por latão (liga cobre-zinco), cuja junção à trilha de cobre (ponto 3) é realizada através de uma liga chumbo-estanho (ponto 2). No interior do componente, é observada a presença de ligas contendo cobre e níquel (ponto 4) e de silício (ponto 6), sendo ambos os materiais unidos por liga rica em prata (ponto 5).

Figura 39 – Imagem BSE da seção transversal do componente SMD acoplado à PCI e embutido na amostra 2. Os pontos vermelhos destacam os locais de aquisição dos espectros EDS da figura 40.

Figura 40 – Espectros EDS dos pontos 1 e 2 do componente SMD presente na figura 39.

De acordo com os espectros da figura 40, verifica-se no componente SMD a presença uma carcaça (ponto 1) de liga metálica contendo ferro, níquel e cromo. Provavelmente, trata-se de um aço inoxidável. Já o ponto 2 é constituído por cobre e estanho.

Figura 41 – Imagens BSE do resistor SMD acoplado à PCI e embutido na amostra 2. As imagens embaixo apresentam maiores aumentos e foram obtidas do centro da amostra (imagem à esquerda) e da borda do componente (imagem à direita).

Ponto 1

Ponto 2

Ponto 3

Figura 42 – Espectros EDS dos pontos 1 a 4 do resistor SMD da figura 41.

A região interna do resistor (pontos 1 e 2) é composta por bário e titânio, indicando a presença de titanato de bário. A presença de camadas alternadas está relacionada com a presença de níquel (ponto 1) ou não (ponto 2) em associação ao titanato. Na região externa, há a presença de uma camada de cobre (ponto 3), recoberta por estanho (ponto 4).

5.1.3. Amostra 3: vibrador

Na amostra 3, foram embutidos seções transversais do elíptico e do motor do dispositivo responsável pela vibração do celular, destacadas na figura 20. As figuras 43 a 46 apresentam as imagens por BSE obtidas, bem como os espectros EDS para os pontos assinalados nas respectivas figuras.

Figura 43 – Imagens BSE do elíptico responsável pela vibração do celular. Na imagem à direita, são destacados os pontos para obtenção dos espectros EDS da figura 44.

Figura 44 – Espectros EDS dos pontos 1 e 2 presentes na figura 43.

Os espectros da figura 44 indicam a presença de tungstênio e níquel na composição do elíptico da figura 43.

Figura 45 – Imagens BSE da seção transversal do motor responsável pela vibração do celular, embutido na amostra 3. Nas imagens, são destacados os pontos de obtenção dos espectros EDS da figura 46.

Ponto 1

Ponto 2

Ponto 3

Figura 46 – Espectros EDS dos pontos 1 a 4 destacados na figura 45.

O eixo do motor (ponto 1) é composto provavelmente por aço inoxidável, devido à presença de ferro e cromo, enquanto que na carcaça (ponto 2) não se verifica a presença de cromo. O ponto 3 indica a presença de neodímio, utilizado na fabricação de ímãs, enquanto que o ponto 4 é composto apenas por cobre.

5.1.4. Amostras 4 e 5: placas de proteção

As imagens obtidas para as seções transversais das placas de proteção apresentaram mesmos aspecto e composição. Assim, a imagem BSE da figura 47 e os espectros EDS da figura 48 são representativos para as amostras 4 e 5.

Figura 47 – Imagem BSE de uma placa de proteção assinalada na figura 20. Os destaques em vermelho indicam os pontos nos quais foram obtidos os espectros EDS da figura 48.

Ponto 1

Ponto 2

Figura 48 – Espectros EDS dos pontos 1 e 2 destacados na placa de proteção da figura 47.

Os espectros da figura 48 indicam que as placas são constituídas no seu interior (ponto 2) por uma liga de alumínio e magnésio, enquanto ambas as superfícies das placas (ponto 1) apresentam, além do alumínio, cobre em sua composição.

A análise por MEV-EDS apresentada neste item (5.1.) indica a presença dos seguintes metais na PCI: Ag, Fe, Cr, Sn, Cu, Zn, Ni, Pb, Al, Ca, Ba, Ti e W, além de Si. Deve-se destacar que, nas imagens obtidas, não foi identificada a presença de zinco isolado, mas apenas na forma de latão (associado ao cobre). Estes metais estão distribuídos na própria placa ou nos componentes acoplados à ela. Por esse motivo e

devido ao fato da placa analisada ser multicamada, é necessária a realização de um pré-tratamento mecânico a fim de liberar os metais e favorecer a sua dissolução nas etapas de lixiviação. Os itens a seguir (5.2. e 5.3.) apresentam, respectivamente, os resultados relacionados às etapas de processamento mecânico e de caracterização através da dissolução em água régia, enquanto o item 5.4. apresenta e discute os resultados referentes à análise cinética.

5.2. Processamento Mecânico

No processamento de 10 kg de placa de circuito impresso de celulares obsoletos, não foi observado material retido na grelha de 4 mm do moinho de martelos, razão pela qual todo o material foi considerado passante.

Os 10 kg de material moído foram direcionados à etapa de separação magnética. As placas cominuídas são compostas por 80,5% de material não-magnético e 19,0% de material magnético; houve 0,5% de perdas (fluxo de exaustão, composto de finos). Apesar de a possibilidade do material magnético conter alguns metais de interesse, como cobre, níquel e estanho, o ferro, concentrado na fração magnética, é considerado um contaminante, pois interfere no comportamento do cobre durante as etapas de lixiviação subsequentes.

Na etapa de peneiramento da fração não-magnética com peneira de 2,00 mm (ASTM 10, Mesh/Tyler 9), verificou-se que 100% do material adicionado foi passante, ou seja, apresenta tamanho inferior a 2,00 mm. O material passante foi quarteado até obtenção de amostras de $20\text{g} \pm 5\text{g}$. Estas amostras foram utilizadas para caracterização em água régia (item 5.3.) e nos ensaios de lixiviação (item 5.4.).

5.3. Caracterização

Apesar do processo de quarteamento, as amostras obtidas apresentam heterogeneidade de composição. Mesmo com esta heterogeneidade, é interessante determinar a composição, em massa, de uma fração não-magnética. Estes valores podem ser utilizados como indicadores da eficiência do processamento mecânico em retirar os materiais magnéticos (com destaque para o ferro). Assim, para avaliar a composição das amostras, foi realizada a digestão em água régia e posterior análise

por ICP-OES. As concentrações obtidas são apresentadas na tabela 11. Para critério de comparação, são apresentados também os dados da literatura (YAMANE et al., 2011) para a composição da PCI inteira, de mesma origem. A tabela 11 também apresenta o valor associado a cada metal tanto para a fração não magnética como para a PCI inteira. Para este cálculo, foi utilizada a fórmula descrita pela equação 1 e os preços apresentados na tabela 2; para o zinco e o estanho, foram adotados, respectivamente, os preços de US\$2.215,00/tonelada e US\$15.447,00/tonelada (METALPRICES.COM, 2014). Desconsiderando-se o ouro, verifica-se que a fração não magnética apresenta mais de 60% do seu valor associado ao cobre, o que justifica o interesse em recuperá-lo deste tipo de material.

Tabela 11 – Concentração dos metais (% em massa) e valor associado aos metais (%) da fração não-magnética após o processamento mecânico, determinada por ICP-OES, em comparação com a composição da PCI inteira (YAMANE et al., 2011).

Amostra	Au	Al	Ag	Fe	Sn	Cu	Zn	Ni	Pb
Fração não-magnética									
Composição (%)	0,08	0,22	0,15	0,06	4,88	48,38	2,31	1,33	1,40
Valor (%)	86,48	0,01	2,67	0,001	1,91	8,21	0,13	0,51	0,07
Valor(%) [desconsiderado o ouro]	-	0,08	19,73	0,01	14,16	60,73	0,96	3,80	0,52
PCI inteira									
Composição (%)	*	0,26	0,21	10,57	3,39	34,49	5,92	2,63	1,87
Valor (%)	-	0,09	23,98	0,80	8,54	37,59	2,14	26,25	0,60

* abaixo do limite de detecção do equipamento. Hagelücken (2006) identificou um valor médio de 0,13%, em massa, de ouro presente em celulares inteiros.

Cobre é o metal presente em maior porcentagem na PCI devido a sua alta condutividade. O ferro, um metal fortemente magnético, praticamente não está presente na fração não-magnética, o que evidencia que a separação magnética foi eficaz. Por outro lado, o níquel é um metal fracamente magnético e foi identificado na fração não-magnética.

Como verificado anteriormente na análise por MEV-EDS, as placas utilizadas no presente trabalho não são isentas de chumbo, razão pela qual o chumbo foi identificado. Esse metal está contido em ligas chumbo-estanho utilizadas para soldagem. Diversas composições podem ser utilizadas, mas a liga eutética, com 63%

de estanho e 37% de chumbo, em massa, é a mais utilizada na montagem de produtos eletrônicos (COOMBS JR., 2008). Os percentuais encontrados na placa de circuito impresso inteira são coerentes com a composição da liga eutética: 3,39%Sn–1,87%Pb corresponde à proporção aproximada de 64,5%Sn-35,5%Pb. Esses metais não foram concentrados na fração não-magnética, mostrando que o processamento mecânico não foi eficaz na concentração destes elementos.

A baixa quantidade de prata encontrada pode ser associada ao fato da placa não ser *lead-free*. Nos modelos que respeitam a diretiva RoHS (EU, 2003a, 2011), o chumbo foi substituído por combinações dos seguintes elementos: bismuto, cobre, prata, estanho e zinco. A prata está presente em ligas candidatas a substituir as ligas de Sn-Pb, tais como Sn-3,5Ag, Sn-4,0Ag-0,5Cu e Sn-2,0Ag-3,0Bi-0,75Cu (COOMBS JR., 2008). A utilização dessas ligas aumentaria o teor de prata nas placas de circuito impresso para valores acima dos encontrados na tabela 11.

5.4. Estudo da cinética de lixiviação

A tabela 12 apresenta o balanço de massa para as etapas de lixiviação ácida e lixiviação ácida em meio oxidante, além da dissolução em água régia realizada posteriormente.

Tabela 12 – Balanço de massa referente às etapas de lixiviação ácida, lixiviação em meio oxidante e dissolução em água régia.

	Temperatura nominal (°C)					
	25		50		75	
	Massa inicial (g)					
	18,5724		18,5611		21,5893	
	massa lixiviada	%	massa lixiviada	%	massa lixiviada	%
Lixiviação ácida	0,3820 g	3,5%	0,6483 g	5,7%	0,5957 g	4,8%
Lixiviação em meio oxidante	10,1547 g	93,4%	10,1547 g	89,6%	11,3602 g	90,8%
Dissolução em água régia	0,3343 g	3,1%	0,5303 g	4,7%	0,5547 g	4,4%
Total	10,871 g	100%	11,2825 g	100%	12,5106 g	100%

Os dados da tabela 11 do item 5.3. indicam que o cobre representa aproximadamente 48% da massa da placa cominuída após o processamento mecânico,

que incluiu a etapa de separação magnética. De acordo com o diagrama de Pourbaix para o cobre apresentado no item 4.5.2., na ausência de um agente oxidante, a dissolução do cobre é lenta. Esta característica é coerente com os valores obtidos para o balanço de massa presente na tabela 12, uma vez que praticamente 90% de toda massa extraída das placas, nas três temperaturas, foi dissolvida na etapa de lixiviação em meio oxidante. A etapa de dissolução em água régia foi responsável pela extração de menos de 5% de toda massa dissolvida, o que indica que a lixiviação ácida seguida pela lixiviação em meio oxidante foi eficaz em extrair os metais da placa cominuída. Entretanto, uma vez que a primeira lixiviação respondeu por menos de 6% da massa extraída de metais, conclui-se que essa etapa, para a fração não-magnética da PCI de celulares obsoletos, poderia ser suprimida do processo. A sua retirada não interferiria na etapa de lixiviação em meio oxidante, pois o teor de ferro presente nesta fração, após a separação magnética, é de 0,06%, conforme apresentado na tabela 11.

Para aprofundar o estudo da cinética de lixiviação dos metais presentes na fração não-magnética, os resultados obtidos são apresentados separados para cada metal nas seções a seguir.

5.4.1. Ouro e prata

Não foi possível levantar as curvas referentes aos metais ouro e prata, pois as concentrações desses metais nas soluções obtidas das lixiviações apresentaram valores inferiores aos limites de detecção do equipamento utilizado (0,5 ppm para ambos os metais). As baixas concentrações desses dois metais estão associadas tanto ao fato de ambos serem resistentes a ataques ácidos, mesmo em potenciais oxidantes, quanto aos teores presentes na fração não-magnética utilizada nos ensaios.

5.4.2. Ferro

Em todas as medições realizadas, as intensidades associadas a este elemento apresentaram valores inferiores aos obtidos para o teste “branco”, realizado apenas com água milli-q. Este resultado é coerente com o fato de a amostra não-magnética conter apenas teores de ferro residuais, da ordem de 0,06%, que corresponde ao material que não pôde ser retirado pelo separador magnético.

5.4.3. Chumbo e Estanho

Não foi possível verificar a presença de chumbo nas soluções, pois, apesar de o chumbo se dissolver e formar o cátion Pb^{2+} (como mostrado no diagrama de Pourbaix da figura 49), a presença de sulfato provoca a precipitação do chumbo na forma de PbSO_4 , cujo produto de solubilidade é da ordem de $2,2 \times 10^{-8}$ a 25°C (VOGEL, 1979). Sendo a concentração de ácido sulfúrico empregada da ordem de $1,0 \text{ mol/L}$, a quantidade máxima de chumbo que poderia ser dissolvida seria de $2,2 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, equivalente a $4,55 \times 10^{-6} \text{ g}$ de chumbo por litro, isto é, $0,00455 \text{ ppm}$, valor inferior ao limite de detecção do equipamento, que é da ordem de $0,5 \text{ ppm}$. Na amostra utilizada para temperatura de 25°C (de massa inicial igual a $18,5724 \text{ g}$), há $0,26 \text{ g}$ de chumbo, supondo-se a presença de $1,40\%$ de chumbo (tabela 11). Se esta quantidade de chumbo dissolvesse em 250 mL (volume inicial de ácido adicionado aos balões de lixiviação), obteríamos uma concentração de $1,04 \text{ g/L}$, mais de 200 mil vezes superior ao valor máximo de chumbo que poderia permanecer em solução, o que indica que este elemento precipitou na forma de sulfato.

Figura 49 – Diagrama de Pourbaix para o chumbo a 25°C (POURBAIX, 1974).

De acordo com o diagrama de Pourbaix para o estanho, apresentado na figura 50, a dissolução do estanho na forma de Sn^{2+} em meio ácido (primeira lixiviação) é favorável. Já com a adição de um agente oxidante (H_2O_2 – segunda lixiviação) e consequente aumento do potencial do meio, pode ocorrer oxidação do Sn^{2+} a Sn^{4+} e posterior precipitação do metal na forma de SnO_2 . Contudo, mesmo na etapa de lixiviação ácida, foi observada dissolução de apenas 0,0022 g na temperatura de 25°C, o que corresponde a 0,24% da quantidade de estanho presente na amostra, considerando-se válido o teor médio da tabela 11 (4,882% Sn). Esse comportamento pode estar relacionado à presença de outros metais menos nobres na amostra, como zinco e alumínio, que poderiam formar uma pilha eletroquímica e promover a cementação do estanho dissolvido. Esses resultados são coerentes com os obtidos por Moraes (MORAES, 2011), que identificou a presença de estanho, por meio da análise

por MEV-EDS, no material não lixiviado após a etapa de lixiviação ácida em meio oxidante.

Figura 50 - Diagrama de Pourbaix para o estanho a 25°C (POURBAIX, 1974).

5.4.4. Cobre

Cobre é o metal presente em maior quantidade na fração não-magnética lixiviada, de acordo com a tabela 11. A extração de cobre sem adição de peróxido de hidrogênio não foi significativa: na temperatura de 25°C, a massa extraída de cobre foi de apenas 0,0020 g, equivalente a 0,02% da massa de cobre presente na amostra. Este resultado já era esperado, pois a dissolução do cobre em meio não oxidante não é favorável, como pode ser nos diagramas de Pourbaix da figura 22. A tabela 13 apresenta a porcentagem de cobre que foi extraída em cada uma das etapas de dissolução realizadas e indica que o cobre foi retirado, quase na sua totalidade, durante a lixiviação em meio oxidante, uma vez que, em todas as temperaturas, mais de 98% do cobre foi retirado nessa etapa.

Tabela 13 – Distribuição da extração de cobre ao longo das etapas de dissolução realizadas.

	Temperatura nominal (°C)		
	25	50	75
% extração			
Lixiviação ácida	0,02%	0,01%	0,01%
Lixiviação em meio oxidante	99,52%	98,10%	98,54%
Dissolução em água régia	0,46%	1,89%	1,46%
Total	100%	100%	100%

Baseando-se nos dados da tabela 13, optou-se por realizar o estudo da cinética de lixiviação do cobre apenas para a etapa de lixiviação ácida com adição de peróxido de hidrogênio. Nessa etapa, ocorre a dissolução do cobre (além de outros metais), promovida pelo aumento do potencial do meio, cuja reação exotérmica ($\Delta H = -1695,59 \text{ kJ/mol H}_2\text{O}_2$) é representada pela equação 33. Assim como a dissolução do cobre, a decomposição do peróxido de hidrogênio também ocorre com liberação de energia ($\Delta H = -98,05 \text{ kJ/mol}$). Por esse motivo, ocorre aumento da temperatura do meio reacional, o que pode alterar a cinética de dissolução. Em virtude disso, a adição de solução de H_2O_2 foi realizada em intervalos de 15 minutos, com objetivo de manter a temperatura aproximadamente constante, sendo que a temperatura da solução foi monitorada ao longo de cada ensaio. A figura 51 apresenta a evolução da temperatura para os ensaios de lixiviação em meio oxidante com temperaturas iniciais de 25°C, 60°C e 75°C. No ensaio realizado na temperatura intermediária, com a adição do peróxido do experimento, a temperatura rapidamente subiu para o valor de 60°C, que foi adotada como temperatura inicial deste ensaio.

Figura 51 – Evolução da temperatura real do meio reacional no decorrer do tempo para os ensaios de lixiviação em meio oxidante, cujas temperaturas iniciais foram de 25°C, 60°C e 75°C.

De acordo com as curvas presentes na figura 51, pode-se verificar que, apesar de as temperaturas reais terem adquirido valores superiores aos iniciais (decorrente da liberação de energia proveniente das reações exotérmicas), essas se mantiveram dentro dos seguintes intervalos de temperatura: $35 \pm 5^\circ\text{C}$, $65 \pm 5^\circ\text{C}$ e $75 \pm 5^\circ\text{C}$. Assim, nos resultados apresentados a seguir, serão utilizados os valores médios reais para identificação dos ensaios e, quando possível, para obtenção da energia de ativação com auxílio da equação de Arrhenius (equação 29). Deve-se destacar que, na primeira etapa de lixiviação, como a dissolução dos metais foi inferior a 6,0% da massa de placa adicionada, a energia liberada pelas dissoluções não foi suficiente para alterar o valor das temperaturas, de modo que os valores reais mantiveram-se constantes no decorrer dos experimentos aos valores iniciais (25°C, 50°C e 75°C).

No que se refere à extração de cobre com adição de um oxidante (H_2O_2), a figura 52 apresenta a relação entre a extração de cobre (massa de cobre lixiviada / massa de cobre total $\times 100\%$) e a temperatura real média da reação. Adotou-se como valor para massa total de cobre a soma da massa extraída de cobre na segunda lixiviação e

massa extraída na dissolução em água régia. Houve um erro experimental associado à medição das concentrações de cobre após 4 horas para o ensaio realizado a 35°C e a 65°C e, por esse motivo, estas medidas foram descartadas. Para as temperaturas de 65°C e 75°C, extrações superiores a 94% foram obtidas após 3 horas de ensaio usando H_2SO_4 1 mol/L com adição de H_2O_2 . A extração de 98% do cobre após 3 horas de ensaio, a 65°C, indica que não há necessidade de prolongar o experimento por mais uma hora, pelo menos no que se refere à dissolução deste metal, mas que a temperatura deve ser mantida a 65°C, uma vez que a extração, em 3 horas e a 35°C, é inferior a 90%.

Figura 52 – Efeito da temperatura e do tempo de lixiviação ácida, com agente oxidante, sobre a dissolução de cobre da fração não-magnética de placas de circuito impresso cominuídas.

A figura 52 também indica que a temperatura tem pouco efeito sobre a recuperação final de cobre no intervalo de 35°C a 75°C, apesar de o aumento de temperatura de 35°C para 65°C aumentar a extração na primeira meia hora de 18% para quase 50%. Com o aumento da temperatura de reação, tanto a reação de dissolução quanto a decomposição do peróxido de hidrogênio são aceleradas. Contudo,

a solubilidade de oxigênio na fase aquosa decresce, conforme apresentado na figura 53: na temperatura de 35°C, a solubilidade do O₂ é de 5,128 mL/L; já a 75°C, este valor cai para 3,811 mL/L, 26% menor do que a 35°C. Este comportamento resulta em praticamente nenhum efeito sobre a dissolução de cobre e torna impossível a determinação da energia de ativação, uma vez que a disponibilidade dos reagentes também é afetada pelo aumento da temperatura.

Figura 53 – Efeito da temperatura sobre a solubilidade de oxigênio em água. Volume de oxigênio medido nas CNTP (1 atm e 25°C) e considerando pressão parcial de oxigênio igual a 1 atm (BATTINO; RETTICH; TOMINAGA, 1983).

Como descrito no item 4.5.2., a identificação da cinética de lixiviação da dissolução do cobre na presença de H₂O₂ foi realizada através do método do tempo reduzido com os dados presentes no gráfico da figura 52. Os resultados estão apresentados na figura 54.

Figura 54 – Fração lixiviada de cobre em função do tempo reduzido $(t/t_{0,5})$.

Observa-se, na figura 54, que há a tendência dos resultados experimentais se ajustarem melhor à curva da equação $-\ln(1 - X_B) = kt$, que representa um processo controlado por uma reação química de 1ª. ordem. Este comportamento também é verificado pelos valores dos somatórios dos quadrados das diferenças (SQD) presentes na tabela 14: para a temperatura de 35°C, tanto a equação 34 (controle químico) quanto a 37 (cinética de 1ª. ordem) apresentam os menores valores de SQD. Já para as temperaturas de 65°C e 75°C, tanto a equação 35 (difusão na camada de produto) quanto a 37 (cinética de 1ª. ordem) apresentam bons ajustes. Deve-se destacar, entretanto, que não foi verificada experimentalmente a formação de uma camada de produto sobre a amostra. Por este motivo, há uma preferência pela escolha da equação que representa a cinética de 1ª. ordem.

Tabela 14 – Somatório dos quadrados das diferenças (SQD) dos pontos experimentais em relação às equações cinéticas 34 a 37 para a extração de cobre na lixiviação em meio oxidante.

	Somatório dos Quadrados das Diferenças (SQD)		
	35°C	65°C	75°C
Controle químico (equação 34) *	0,0132	0,0143	0,0359
Controle por difusão na camada de produto (equação 35)	0,0897	0,0099	0,0035
Controle por difusão na camada limite (equação 36) *	0,0246	0,0308	0,0533
Cinética de 1ª ordem (equação 37)	0,0181	0,0020	0,0120

* No caso dos controles por reação química e por difusão na camada limite, é possível que as equações 34 e 36 estejam definidas apenas até valores de $t/t_{0,5}$ abaixo dos obtidos experimentalmente. Nessas situações (quando $t/t_{0,5}$ experimental é maior do que o possível para essas equações), assumiu-se que o valor previsto pelas equações para X_B seria igual 1, de modo a ser possível calcular o valor de SQD.

A figura 55 apresenta a relação entre a função $-\ln(1 - X_B)$ e o tempo para os valores experimentais da figura 53 e as constantes aparentes de velocidade para a lixiviação de cobre em meio oxidante. Os valores de R^2 superiores a 0,98 confirmam o resultado obtido pelo método do tempo reduzido de que a equação da cinética de 1ª. ordem representa os dados experimentais. Entretanto, como discutido a partir da figura 52, não é possível utilizar os valores das constantes aparentes de velocidade para cálculo da energia de ativação, uma vez que o aumento da temperatura não afeta apenas a reação em si, mas também a disponibilidade de reagentes. Na figura 55, isso pode ser percebido pela diminuição do valor da constante aparente de velocidade de $1,277 \text{ h}^{-1}$ para $1,009 \text{ h}^{-1}$ quando a temperatura aumenta de 65°C para 75°C .

Figura 55 – $-\ln(1 - X_B)$ para o cobre em função do tempo, em horas, para as três temperaturas ensaiadas: 35°C, 65°C e 75°C.

5.4.5. Zinco

De acordo com o diagrama de Pourbaix do zinco, apresentado na figura 56, a dissolução do zinco é favorável em ácido sulfúrico com concentração 1 mol/L.

Figura 56 – Diagrama de Pourbaix para o zinco a 25°C (POURBAIX, 1974).

Assim, seria esperado a extração de zinco na primeira lixiviação. Contudo, na etapa de lixiviação ácida, na ausência de agente de oxidante, foi possível solubilizar, após 4 horas de ensaio, menos de 3% da massa de zinco presente na fração não-magnética, como apresentado na tabela 15.

Tabela 15 – Distribuição da extração de zinco ao longo das etapas de dissolução realizadas.

	Temperatura (°C)		
	35	65	75
% extração			
Lixiviação ácida	1,03%	1,58%	2,18%
Lixiviação em meio oxidante	98,88%	98,34%	97,65%
Dissolução em água régia	0,09%	0,07%	0,17%
Total	100%	100%	100%

A incapacidade do ácido sulfúrico solubilizar o zinco pode estar relacionado ao fato de o zinco na PCI estar presente na forma de latão, em associação ao cobre (como verificado nas figuras 35 e 36), o que aumenta sua resistência à oxidação. Burzynska e Zembura (BURZYNSKA; ZEMBURA, 1988) estudaram a dissolução de latão β' (Cu – 47,3% atômica Zn) em H_2SO_4 2 mol/L a 75°C e obtiveram extrações inferiores a 2,5% da massa de zinco após 20 dias, o que indica que a velocidade de dissolução do zinco na ausência de um agente oxidante é lenta. Resultado semelhante foi encontrado para dissolução de latão γ (Cu – 64,3% atômica Zn) nessas condições: após 20 dias, foi possível dissolver 5,0% do zinco presente inicialmente (BURZYNSKA, 2001). Logo, quanto maior o teor de zinco no latão, mais facilmente esse elemento será lixiviado. Pela análise EDS realizada (figura 36), estima-se que o latão encontrado na PCI apresenta Cu – 36% massa Zn (equivalente a Cu – 36% atômica Zn, dado que as massas molares são próximas: Cu = 63,6 g/mol e Zn = 65,4 g/mol), sendo, portanto, mais resistente à dissolução que as composições mencionadas acima (BURZYNSKA; ZEMBURA, 1988; BURZYNSKA, 2001), o que justifica a extração de zinco inferior a 3% na etapa de lixiviação ácida.

Por outro lado, com a adição de H_2O_2 , foi possível dissolver todo o restante de zinco presente no resíduo, uma vez que a porcentagem de zinco que não foi extraída na segunda lixiviação (e dissolvida em água régia) é inferior a 0,2%. Os resultados presentes na tabela 15 corroboram a conclusão obtida a partir do balanço de massa global: a primeira lixiviação, sem adição de oxidante, pode ser retirada do processo, pois, mesmo no caso do zinco, é incapaz de dissolver seletivamente esse metal do latão.

A figura 57 apresenta a relação entre a extração de zinco e a temperatura de reação durante a segunda lixiviação, com adição de solução aquosa de H_2O_2 . Em todas as temperaturas, obteve-se extração de mais de 99% do zinco presente na amostra após 4 horas de ensaio. Diferentemente do cobre, há um aumento de aproximadamente 10% de extração na última hora para as duas temperaturas mais baixas, indicando de manter a duração do ensaio em 4 horas para essas temperaturas. Verifica-se, também, que, no início do experimento (até 1 hora), a temperatura influencia a dissolução do

zinco, sendo que sua extração aumentou de 22% para 80% quando a temperatura aumentou de 35°C para 75°C, usando-se H_2SO_4 1 mol/L com adição de H_2O_2 .

Figura 57 - Efeito da temperatura e do tempo de lixiviação ácida, com agente oxidante, sobre a dissolução de zinco da fração não-magnética de placas de circuito impresso cominuídas.

Aplicando-se o procedimento do item 4.5.2., foi possível determinar o mecanismo controlador da cinética de dissolução do zinco através do método do tempo reduzido. A figura 58 apresenta o evolução da fração lixiviada de zinco em função do tempo reduzido, enquanto a tabela 16 compara as SQD para cada par temperatura de reação – equação cinética.

Figura 58 - Fração lixiviada de zinco em função do tempo reduzido $(t/t_{0,5})$.

Tabela 16 – Somatório dos quadrados das diferenças (SQD) dos pontos experimentais em relação às equações cinéticas 34 a 37 para a extração de zinco na lixiviação em meio oxidante.

	Somatório dos Quadrados das Diferenças (SQD)		
	35°C	65°C	75°C
Controle químico (equação 34)	0,0573	0,0167	0,0144
Controle por difusão na camada de produto (equação 35)	0,2300	0,1405	0,0151
Controle por difusão na camada limite (equação 36)	0,0293	0,0108	0,0255
Cinética de 1ª. ordem (equação 37)	0,0947	0,0416	0,0051

Os valores presentes na tabela 16 indicam que, nas temperaturas de 35°C e 65°C, tanto o controle por difusão na camada limite como o controle químico apresentam os menores valores de SQD. Já para temperatura de 75°C, o melhor ajuste (isto é, menor SQD) está relacionado à equação que representa a cinética de 1ª. ordem. Como as equações 34 e 35 apresentam valores próximos, e não é coerente que um aumento da temperatura altere o controle da cinética da reação de controle por difusão para

controle químico, há uma preferência pela adoção do controle químico como mecanismo controlador da cinética da reação. Entretanto, deve-se destacar que, com o aumento da temperatura, a equação que apresenta melhor ajuste muda da equação 34 para a equação 37. Adotando-se essas equações como descritivas do controle cinético, a figura 59 apresenta as curvas de $1 - (1 - X_B)^{1/3}$ em função do tempo para as temperaturas de 35°C e 65°C e de $-\ln(1 - X_B)$ em função do tempo para os dados experimentais obtidos a 75°C, bem como as constantes aparentes de velocidade associadas a estas três equações.

Figura 59 – Acima, $1 - (1 - X_B)^{1/3}$ para o zinco em função do tempo, em horas, para as temperaturas de 35°C e 65°C; embaixo, $-\ln(1 - X_B)$ para o zinco em função do tempo, em horas, para a temperatura de 75°C.

As constantes aparentes de velocidade para os ensaios realizados a 35°C e 65°C diferem em apenas 1,6%, o que indica que a cinética de extração não é afetada por variação de temperatura. Esta conclusão é coerente com os valores obtidos para a extração em função do tempo (figura 57): a partir de duas horas de ensaios, ambas as curvas são praticamente coincidentes. A mudança da equação para a temperatura de 75°C impossibilita a comparação com os outros valores obtidos e a determinação da energia de ativação através da equação de Arrhenius (equação 29).

5.4.6. Níquel

O níquel, um metal fracamente magnético, não foi retirado totalmente pela separação magnética e também participou das etapas de lixiviação. Conforme o diagrama de Pourbaix do níquel, apresentado na figura 60, seria esperado que o níquel sofresse dissolução na etapa sem adição de H_2O_2 , uma vez que o campo de estabilidade do Ni^{2+} ocorre para pH inferior a 6,0 e potencial do meio superior a -0,2V.

Entretanto, nesta etapa de lixiviação não foi possível extrair mais do 1% do níquel, após 4 horas, nas três temperaturas ensaiadas.

Figura 60 – Diagrama de Pourbaix para o níquel a 25°C (POURBAIX, 1974).

Já com a adição de H_2O_2 , foi possível dissolver quase a totalidade do níquel presente na amostra, pois menos de 2% da massa de níquel inicial foi extraída na etapa de dissolução em água régia, como mostra a tabela 17.

Tabela 17 – Distribuição da extração de níquel ao longo das etapas de dissolução realizadas.

	Temperatura (°C)		
	35	65	75
	% extração		
Lixiviação ácida	0,12%	0,41%	0,58%
Lixiviação em meio oxidante	98,22%	98,61%	99,33%
Dissolução em água régia	1,66%	0,98%	0,09%
Total	100%	100%	100%

A figura 61 apresenta a evolução da extração de níquel em função do tempo para as três temperaturas analisadas. A adição do agente oxidante permitiu extrair, independente da temperatura, mais de 98% do níquel presente nas amostras após a primeira lixiviação. Se comparadas as extrações após 1 hora de experimento, o aumento da temperatura de 35°C para 75°C aumenta a extração de 22% para 61%. Nas temperaturas de 35°C e 65°C, há dissolução durante a última hora de ensaio de, respectivamente, 15% e 7% da massa de níquel presente na amostra. Assim, para se dissolver o níquel presente na amostra (e também o zinco), o ensaio deve manter a duração de 4 horas. Por outro lado, se o objetivo for a extração apenas do cobre, a duração do ensaio poderia ser reduzida em 1 hora sem perda de rendimento.

Figura 61 - Efeito da temperatura e do tempo de lixiviação ácida, com agente oxidante, sobre a dissolução de níquel da fração não-magnética de placas de circuito impresso cominuídas.

Aplicando o procedimento descrito item 4.5.2., foi possível construir figura 62, que relaciona a fração dissolvida de níquel com o tempo reduzido. A tabela 18 apresenta os valores das somatórias dos quadrados das diferenças para os dados experimentais e curvas da figura 62.

Figura 62 - Fração lixiviada de níquel em função do tempo reduzido $(t/t_{0,5})$.

Tabela 18 – Somatório dos quadrados das diferenças (SQD) dos pontos experimentais em relação às equações cinéticas 34 a 37 para a extração de níquel na lixiviação em meio oxidante.

	Somatório dos quadrados das diferenças (SQD)		
	35°C	65°C	75°C
Controle químico (equação 34)	0,0427	0,0100	0,0103
Controle por difusão na camada de produto (equação 35)	0,1974	0,1071	0,0576
Controle por difusão na camada limite (equação 36)	0,0211	0,0080	0,0180
Cinética de 1ª ordem (equação 37)	0,0743	0,0266	0,0167

Os resultados presentes na figura 62 e na tabela 18 indicam que os resultados experimentais se ajustaram bem, para as temperaturas de 35°C e 65°C, tanto à curva que representa controle por reação química como àquela que representa controle por difusão na camada limite, enquanto que, na temperatura de 75°C, o controle por reação química apresentou melhor aderência aos dados experimentais. Contudo, como a

mistura reacional sempre esteve sob constante agitação (com auxílio de um agitador magnético) e, conforme discutido no caso do zinco, as equações 34 e 36 apresentam valores muito próximos, há uma preferência pela equação 34 (controle químico), pois é capaz de se ajustar bem às três temperaturas.

A adesão aos resultados experimentais pode ser verificado pelos valores de R^2 acima de 0,95 para as curvas presentes na figura 63, que relaciona a função $1 - (1 - X_B)^{1/3}$ e o tempo de reação. Com os valores das constantes aparentes de velocidade (coeficientes angulares na figura 63), é possível construir o gráfico de $\ln k$ em função de $1/T$, apresentado na figura 64, que permitiria determinar a energia de ativação aparente. Contudo, os pontos experimentais não se ajustaram bem à reta descrita pela equação de Arrhenius ($R^2 = 0,71$), o que pode estar relacionado a variações de temperatura ao longo do ensaio, uma vez que a determinação da E_a necessita que os valores das constantes aparentes de velocidade sejam obtidos em condições isotérmicas. Por este motivo, não é possível determinar o valor da energia de ativação a partir dos dados experimentais obtidos para dissolução do níquel na etapa de lixiviação ácida em meio oxidante.

Figura 63 – $1 - (1 - X_B)^{1/3}$ para o níquel em função do tempo, em horas, para as três temperaturas ensaiadas: 35°C, 65°C e 75°C

Figura 64 – Curva de $\ln k$ em função de $1/T$ para dissolução do níquel.

6. CONCLUSÕES

A análise dos resultados alcançados para as condições experimentais estudadas permite concluir que:

1. A análise por MEV-EDS mostrou que a PCI estudada era do tipo multicamada com até 7 camadas condutoras de cobre, além de identificar a presença de Ag, Fe, Cr, Sn, Cu, Zn, Ni, Pb, Al, Ca, Ba, Ti e W, além de Si, distribuídos na própria placa ou nos componentes acoplados à ela.
2. O processamento mecânico, constituído pela cominuição em moinho de martelos e pela separação magnética, é eficaz em retirar o ferro da fração não-magnética, diminuindo seu teor de 10,57% na PCI inteira para 0,06% na fração não-magnética, porém é ineficaz em concentrar metais como níquel, chumbo e estanho, uma vez que os teores obtidos, na fração não-magnética, foram, respectivamente, iguais a 1,33%, 1,40% e 4,88%, próximos dos teores na placa como um todo (2,63% Ni, 1,87% Pb e 3,39% Sn).
3. A digestão em água régia e análise em ICP-OES mostrou que a fração não magnética é composta por 0,08% Au, 0,22% Al, 0,15% Ag, 0,06% Fe, 4,88% Sn, 48,38% Cu, 2,31% Zn, 1,33% Ni e 1,40% Pb.
4. A etapa de lixiviação ácida sem adição de agente oxidante é pouco eficaz no processo de dissolução dos metais presentes na fração não-magnética estudada e pode ser retirada da rota hidrometalúrgica proposta, visto que foi responsável pela extração de menos de 6,0% da massa dissolvida na rota proposta, entre 35°C e 75°C.
5. A etapa de lixiviação ácida em meio oxidante foi capaz de dissolver mais de 90% dos metais presentes nas amostras ensaiadas.

6. Na lixiviação em meio oxidante, foi possível extrair, a 65°C e após 4 horas de ensaio, 98,1% do cobre, 99,9% do zinco e 99,0% do níquel. Extrações semelhantes (98,5% do cobre, 99,8% do zinco e 100% do níquel) foram obtidas a 75°C, indicando que, mantida a duração de 4 horas, não há necessidade de realizar o ensaio acima de 65°C.
7. Na lixiviação ácida em meio oxidante, a temperatura não influencia a cinética de dissolução de cobre na faixa entre 35°C e 75°C, o que pode ser explicado pela diminuição da solubilidade do oxigênio em água com a temperatura.
8. A cinética de dissolução do cobre, em meio oxidante, segue a equação $-\ln(1 - X_B) = k.t$, que representa uma cinética de 1ª. ordem.
9. A cinética de dissolução do zinco, em meio oxidante, é controlada quimicamente, seguindo, nas temperaturas de 35°C e 65°C, a equação $1 - (1 - X_B)^{1/3} = k.t$ e, na temperatura de 75°C, a equação $-\ln(1 - X_B) = k.t$.
10. A cinética de dissolução do níquel, em meio oxidante, segue a equação $1 - (1 - X_B)^{1/3} = k.t$, que representa uma reação controlada por reação química.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-AAL, E. A. Kinetics of sulfuric acid leaching of low-grade zinc silicate ore. **Hydrometallurgy**, v. 55, n. 3, p. 247–254, abr. 2000.
- ABINEE. **Panorama Econômico e Desempenho Setorial 2013**, 2013. Disponível em: <<http://www.abinee.org.br/informac/arquivos/panorama.pdf>>
- ABRACI. **Mercado Nacional de Circuitos Impressos**, 2006. Disponível em: <<http://www.abraci.org.br/arquivos/ICI.pdf>>
- ABTEW, M.; SELVADURAY, G. Lead-free Solders in Microelectronics. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 27, n. 5-6, p. 95–141, jun. 2000.
- ADEBAYO, A. O.; IPINMOROTI, K. O.; AJAYI, O. O. Dissolution Kinetics of Chalcopyrite with Hydrogen Peroxide in Sulphuric acid Medium. **Chemical & Biochemical Engineering Quarterly**, v. 17, n. 3, p. 213–218, 2003.
- ANDREWS, D.; RAYCHAUDHURI, A.; FRIAS, C. Environmentally sound technologies for recycling secondary lead. **Journal of Power Sources**, v. 88, p. 124–129, 2000.
- APISITPUVAKUL, W. et al. LCA of spent fluorescent lamps in Thailand at various rates of recycling. **Journal of Cleaner Production**, v. 16, n. 10, p. 1046–1061, jul. 2008.
- BAS, A. D.; DEVECI, H.; YAZICI, E. Y. Bioleaching of copper from low grade scrap TV circuit boards using mesophilic bacteria. **Hydrometallurgy**, v. 138, p. 65–70, jun. 2013.
- BAS, A. D.; DEVECI, H.; YAZICI, E. Y. Treatment of manufacturing scrap TV boards by nitric acid leaching. **Separation and Purification Technology**, v. 130, n. 2, p. 151–159, jun. 2014.
- BASDERE, B.; SELIGER, G. Disassembly Factories for Electrical and Electronic Products To Recover Resources in Product and Material Cycles. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 23, p. 5354–5362, dez. 2003.
- BATTINO, R.; RETTICH, T. R.; TOMINAGA, T. The Solubility of Oxygen and Ozone in Liquids. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 12, p. 163–177, 1983.
- 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**, v. 33, p. 935–941, abr. 2013.
- BLEIWAS, D.; KELLY, T. Obsolete Computers , “ Gold Mine ,” or High-Tech Trash ? **USGS Fact Sheet FS-060-01**, n. July, p. 4, 2001.
- BOYNTON, H. (ED.). **The Beginnings of Modern Science**. Roslyn, NY: Walter J. Black, Inc., 1948. p. 656
- BRASIL. **Lei Nº 12.305, de 2 de Agosto de 2010**, 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>
- BURKIN, A. R. **Chemical Hydrometallurgy - Theory and Principles**. London: Imperial College Press, 2001. p. 414

BURZYNSKA, L. Comparison of the spontaneous and anodic processes during dissolution of brass. **Corrosion Science**, v. 43, p. 1053–1069, 2001.

BURZYNSKA, L.; ZEMBURA, Z. Kinetics of spontaneous dissolution of copper-47.3 atom-% zinc brass with hydrogen depolarization. Slow reaction step. **Reactivity of Solids**, v. 4, p. 373–381, 1988.

BUSHEHRI, F. I. **UNEP's Role in Promoting Environmentally Sound Management of E-waste** 5th ITU Symposium on "ICTs, the Environment and Climate Change." **Anais...** 2010

ÇAMCI, L.; AYDIN, S.; ARSLAN, C. Reduction of Iron Oxides in Solid Wastes Generated by Steelworks. **Turkish Journal of Engineering & Environmental Sciences**, v. 26, p. 37–44, 2002.

CANAL MARQUES, A.; CABRERA, J.-M.; MALFATTI, C. D. F. Printed circuit boards: a review on the perspective of sustainability. **Journal of environmental management**, v. 131, p. 298–306, 15 dez. 2013.

CETEM. **Tratamento de Minérios**. 5.a. ed. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral - CETEM / Ministério da Ciência e Tecnologia - MCT, 2010. p. 965

CHOI, B.-C. et al. Life Cycle Assessment of a Personal Computer and its Effective Recycling Rate. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 11, n. 2, p. 122–128, 2006.

COBBING, M. **Toxic Tech : Not in Our Backyard. Uncovering the Hidden Flow of e-waste**. Amsterdam: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.greenpeace.org/seasia/th/Global/seasia/report/2008/2/e-waste-report-full.pdf>>.

COOMBS JR., C. F. (ED.). **Printed Circuit Handbook**. 6th Editio ed. New York: The McGraw-Hill Companies, 2008.

COX, D. P. et al. Copper. In: BROBST, D. A.; PRATT, W. P. (Eds.). **United States Mineral Resources**. 3.a. ed. Washington, D.C.: Superintendent of Documents, U.S. Government Printing Office, 1973. p. 166–180.

CUI, J.; FORSSBERG, E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 99, n. 3, p. 243–263, 30 maio 2003.

CUI, J.; ZHANG, L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, n. 2-3, p. 228–56, 30 out. 2008.

DE WIT, C. A. An overview of brominated flame retardants in the environment. **Chemosphere**, v. 46, n. 5, p. 583–624, fev. 2002.

DOBSON, R. S.; BURGESS, J. E. Biological treatment of precious metal refinery wastewater: A review. **Minerals Engineering**, v. 20, n. 6, p. 519–532, maio 2007.

DOEBRICH, J. **Copper — A Metal for the Ages**. Disponível em: <<http://pubs.usgs.gov/fs/2009/3031/>>. Acesso em: 9 nov. 2014.

EHRlich, H. L. Past, present and future of biohydrometallurgy. **Hydrometallurgy**, v. 59, n. 2–3, p. 127–134, fev. 2001.

EHRlich, H. L. Beginnings of rational bioleaching and highlights in the development of biohydrometallurgy : A brief history. **The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection**, v. 4, n. 2, p. 102–112, 2004.

EPA. **The Life Cycle of a Cell Phone**, 2004. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/education/pdfs/life-cell.pdf>>

EU. **DIRECTIVA 2002/95/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 27 de Janeiro de 2003 relativa à restrição do uso de determinadas substâncias perigosas em equipamentos eléctricos e electrónicos**, 2003a.

EU. **DIRECTIVA 2002/96/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 27 de Janeiro de 2003 relativa aos resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos (REEE)**, 2003b.

EU. **DIRECTIVA 2011/65/UE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 8 de Junho de 2011 relativa à restrição do uso de determinadas substâncias perigosas em equipamentos eléctricos e electrónicos (reformulação)**, 2011.

EUROSTAT. **Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE)**. Disponível em: <<http://appsso.eurostat.ec.europa.eu>>. Acesso em: 9 nov. 2014.

FOGARASI, S. et al. Copper recovery and gold enrichment from waste printed circuit boards by mediated electrochemical oxidation. **Journal of hazardous materials**, v. 273, p. 215–21, 30 maio 2014.

FREEDMAN, G. M. Legislation and impact on printed circuits. In: COOMBS JR., C. F. (Ed.). **Printed Circuit Handbook**. 6a. ed. New York: McGraw-Hill, 2008a. p. 1.1–1.10.

FREEDMAN, G. M. Soldering materials and metallurgy. In: COOMBS JR., C. F. (Ed.). **Printed Circuit Handbook**. 6a. ed. New York: McGraw-Hill, 2008b. p. 45.1–45.19.

GARTNER. **Gartner Says Worldwide PC, Tablet and Mobile Phone Shipments to Grow 5.9 Percent in 2013 as Anytime-Anywhere-Computing Drives Buyer Behavior**. Disponível em: <<http://www.gartner.com/newsroom/id/2525515>>. Acesso em: 6 jul. 2013.

GEORGIU, D.; PAPANGELAKIS, V. G. Sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite: chemistry and kinetics. **Hydrometallurgy**, v. 49, n. 1-2, p. 23–46, jun. 1998.

GOONAN, T. G. **Copper Recycling in the United States in 2004**. Disponível em: <<http://pubs.usgs.gov/circ/circ1196x/>>. Acesso em: 9 nov. 2014.

GOOSEY, M.; KELLNER, R. **A Scoping Study End-of-Life Printed Circuit Boards**. [s.l: s.n.].

GUNGOR, A.; GUPTA, S. M. Issues in environmentally conscious manufacturing and product recovery : a survey. **Computers & Industrial Engineering**, v. 36, p. 811–853, 1999.

GUO, C. et al. Liberation characteristic and physical separation of printed circuit board (PCB). **Waste Management**, v. 31, p. 2161–2166, 2011.

HAGELÜKEN, C. **Improving metal returns and eco-efficiency in electronics recycling metals smelting and refining** IEEE International Symposium on Electronics and the Environment. **Anais...** San Francisco: 2006

HALL, W. J.; WILLIAMS, P. T. Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 51, p. 691–709, 2007a.

HALL, W. J.; WILLIAMS, P. T. Processing waste printed circuit boards for material recovery. **Circuit World**, v. 33, n. 4, p. 43–50, 2007b.

HAVLIK, T. et al. The effect of mechanical–physical pretreatment on hydrometallurgical extraction of copper and tin in residue from printed circuit boards from used consumer equipment. **Minerals Engineering**, v. 65, p. 163–171, out. 2014.

HE, W. et al. WEEE recovery strategies and the WEEE treatment status in China. **Journal of hazardous materials**, v. 136, n. 3, p. 502–12, 25 ago. 2006.

HEESINK, A. B. M.; PRINS, W.; VAN SWAAIJ, W. P. M. A grain size distribution model for non-catalytic gas-solid reactions. **The Chemical Engineering Journal**, v. 53, p. 25–37, 1993.

HERAT, S. Sustainable Management of Electronic Waste (e-Waste). **Clean**, v. 35, n. 4, p. 305–310, set. 2007.

HILSON, G.; MONHEMIUS, A. J. Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future? **Journal of Cleaner Production**, v. 14, n. 12-13, p. 1158–1167, jan. 2006.

HILTY, L. M. Electronic waste—an emerging risk? **Environmental Impact Assessment Review**, v. 25, p. 431–435, jul. 2005.

HUISMAN, J. et al. **2008 Review of Directive 2002/96 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE)**. Bonn: [s.n.]. Disponível em: <http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/pdf/final_rep_unu.pdf>.

ILYAS, S.; LEE, J.; CHI, R. Bioleaching of metals from electronic scrap and its potential for commercial exploitation. **Hydrometallurgy**, v. 131-132, p. 138–143, jan. 2013.

JHA, M. K. et al. Pressure leaching of metals from waste printed circuit boards using sulfuric acid. **JOM**, v. 63, n. 8, p. 29–32, 19 ago. 2011.

JHA, M. K. et al. Leaching of lead from solder material of waste printed circuit boards (PCBs). **Hydrometallurgy**, v. 121-124, p. 28–34, jun. 2012.

JIE, G.; YING-SHUN, L.; MAI-XI, L. Product characterization of waste printed circuit board by pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 83, n. 2, p. 185–189, nov. 2008.

KAHHAT, R. et al. Exploring e-waste management systems in the United States. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, n. 7, p. 955–964, maio 2008.

KASPER, A. C. et al. Printed wiring boards for mobile phones: characterization and recycling of copper. **Waste Management**, v. 31, p. 2536–2345, dez. 2011.

KELLEY, E. J. Introduction to base materials. In: COOMBS JR., C. F. (Ed.). . **Printed Circuit Handbook**. 6a. ed. New York: McGraw-Hill, 2008. p. 6.1–6.24.

- KIDDEE, P.; NAIDU, R.; WONG, M. H. Electronic waste management approaches: An overview. **Waste Management**, maio 2013.
- KIM, B. et al. A process for extracting precious metals from spent printed circuit boards and automobile catalysts. **JOM**, v. 56, p. 55–58, dez. 2004.
- KIM, E. et al. Leaching kinetics of copper from waste printed circuit boards by electro-generated chlorine in HCl solution. **Hydrometallurgy**, v. 107, p. 124–132, maio 2011.
- KINOSHITA, T. et al. Metal recovery from non-mounted printed wiring boards via hydrometallurgical processing. **Hydrometallurgy**, v. 69, n. 1-3, p. 73–79, abr. 2003.
- KOYAMA, K.; TANAKA, M.; LEE, J. Copper Leaching Behavior from Waste Printed Circuit Board in Ammoniacal Alkaline Solution. **Materials Transactions**, v. 47, n. 7, p. 1788–1792, 2006.
- KURZMAN, J. A.; MISCH, L. M.; SESHADRI, R. Chemistry of precious metal oxides relevant to heterogeneous catalysis. **Dalton transactions (Cambridge, England: 2003)**, v. 42, n. 41, p. 14653–67, 1 out. 2013.
- LA BROOY, S. R.; LINGE, H. G.; WALKER, G. S. Review of gold extraction from ores. **Minerals Engineering**, v. 7, n. 10, p. 1213–1241, 1994.
- LADOU, J. Printed circuit board industry. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 209, n. 3, p. 211–219, maio 2006.
- LASSEN, C.; LØKKE, S.; ANDERSEN, L. I. **Brominated Flame Retardants - Substance Flow Analysis and Assessment of Alternatives**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.indymedia.org/media/2009/07/926988.pdf>>.
- LEE, J.; SONG, H. T.; YOO, J.-M. Present status of the recycling of waste electrical and electronic equipment in Korea. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 50, n. 4, p. 380–397, jun. 2007.
- LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. 2.a. ed. New York: John Wiley & Sons, 1972. p. 578
- LI, J. et al. **Printed Circuit Board Recycling: A State-of-the-Art Survey** IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing. **Anais...**2004
- LI, J. et al. Recycle technology for recovering resources and products from waste printed circuit boards. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 6, p. 1995–2000, 15 mar. 2007.
- LI, J.; MILLER, J. D. Reaction kinetics of gold dissolution in acid thiourea solution using ferric sulfate as oxidant. **Hydrometallurgy**, v. 89, n. 3-4, p. 279–288, dez. 2007.
- LIU, X.; TANAKA, M.; MATSUI, Y. Generation amount prediction and material flow analysis of electronic waste: a case study in Beijing, China. **Waste Management & Research**, v. 24, p. 434–445, 2006.
- MACCALLUM, M.; EDGAR, A. **Concept of PCB Design - Unit 1: Introduction to PCB Technology**. Disponível em: <http://www.ami.ac.uk/courses/ami4809_pcd/unit_01/>. Acesso em: 28 nov. 2014.

MAGUYON, M. C. C. et al. Recovery of Copper from Spent Solid Printed-Circuit-Board (PCB) Wastes of a PCB Manufacturing Facility by Two-Step Sequential Acid Extraction and Electrochemical Deposition. **Journal of Environmental Science and Management**, v. 15, n. June, p. 17–27, 2012.

MALHOTRA, S. C. TRENDS AND OPPORTUNITIES IN ELECTRONIC SCRAP RECLAMATION. **Conservation & Recycling**, v. 8, n. 3/4, p. 327–333, 1985.

MARGARIDO, F. et al. Kinetics of acid leaching refining of an industrial Fe-Si alloy. **Hydrometallurgy**, v. 34, n. 1, p. 1–11, set. 1993.

MARTINHO, G. et al. Composition of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE) by direct sampling. **Waste management**, v. 32, p. 1213–1217, jun. 2012.

MARTINS, J. P.; MARGARIDO, F. The cracking shrinking model for solid-fluid reactions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 44, p. 156–169, 1996.

MECUCCI, A.; SCOTT, K. Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 77, n. 4, p. 449–457, 2002.

MELO, P. R. DE S.; RIOS, E. C. D.; GUTIERREZ, R. M. V. Placas de circuito impresso: mercado atual e perspectivas. **BNDES Setorial**, v. 14, p. 113–136, 2001.

MEMON, M. A. **WEEE / E-waste Management Capacity Building Activities by IETC** Regional Workshop on WEEE / E-Waste Management. **Anais...** Osaka, Japan: 2010 Disponível em: <http://www.unep.or.jp/ietc/SPC/news-jul10/UNEP_IETC_Ewaste_July2010.pdf>

MENAD, N.; BJÖRKMAN, B.; ALLAIN, E. G. Combustion of plastics contained in electric and electronic scrap. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 24, n. 1, p. 65–85, out. 1998.

METALPRICES.COM. **MetalPrices.com**. Disponível em: <www.metalprices.com>. Acesso em: 6 nov. 2014.

MOOKHERJEE, S.; RAY, H. S.; MUKHERJEE, A. Isothermal Reduction of Iron Ore Fines Surrounded by Coal or Char Fines. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 13, n. 5, p. 229–235, 1986.

MORAES, V. T. DE. **Recuperação de Metais a partir do Processamento de Placas de Circuito Impressos de Celulares Obsoletos**. [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), 2011.

MORIN, D. et al. BioMinE – Integrated project for the development of biotechnology for metal-bearing materials in Europe. **Hydrometallurgy**, v. 83, n. 1-4, p. 69–76, set. 2006.

MOURÃO, M. B. **Análise do processo de redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto-redutoras**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 1988.

MURUGAN, R. V. et al. Milling and separation of the multi-component printed circuit board materials and the analysis of elutriation based on a single particle model. **Powder Technology**, v. 183, n. 2, p. 169–176, abr. 2008.

NAKAHARA, H. Types of printed wiring boards. In: COOMBS JR, C. F. (Ed.). . **Printed Circuit Handbook**. 6a. ed. New York: McGraw-Hill, 2008. p. 5.1–5.14.

NNOROM, I. C.; OSIBANJO, O. Overview of electronic waste (e-waste) management practices and legislations , and their poor applications in the developing countries. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, p. 843–858, 2008.

OISHI, T. et al. Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions. **Hydrometallurgy**, v. 89, p. 82–88, 2007.

OLIVEIRA, P. C. F. DE. **Valorização de Placas de Circuito Impresso por Hidrometalurgia**. [s.l.] Instituto Superior Técnico de Lisboa, 2012.

ONGONDO, F. O.; WILLIAMS, I. D.; CHERRETT, T. J. How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 31, n. 4, p. 714–30, abr. 2011.

PARK, J. Y.; LEVENSPIEL, O. THE CRACKLING CORE MODEL FOR THE THE REACTION OF SOLID PARTICLES. **Chemical Engineering Science**, v. 30, n. 5, p. 1207–1214, 1975.

PARK, Y. J.; FRAY, D. J. Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 1152–1158, 30 maio 2009.

PILONE, D.; KELSALL, G. H. Prediction and measurement of multi-metal electrodeposition rates and efficiencies in aqueous acidic chloride media. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 18, p. 3802–3808, maio 2006.

PINHEIRO, E. L. et al. **PGIREEE - Plano de Gerenciamento Integrado de Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos**. Belo Horizonte: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.minassemlixoes.org.br/wp-content/uploads/2010/11/Eleetroeletronicos.pdf>>.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. 2nd Editio ed. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974. p. 644

PUCKETT, J. et al. **The Digital Dump: Exporting Re-use and Abuse to Africa**. Seattle: [s.n.]. Disponível em: <<http://ban.org/library/TheDigitalDump.pdf>>.

QU, W. et al. Exposure to polybrominated diphenyl ethers among workers at an electronic waste dismantling region in Guangdong, China. **Environment international**, v. 33, n. 8, p. 1029–34, nov. 2007.

RAO, S. R. Metal Recycling. In: **Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2006. p. 167–268.

ROBINSON, B. H. E-waste: an assessment of global production and environmental impacts. **The Science of the total environment**, v. 408, n. 2, p. 183–91, 20 dez. 2009.

SAND, W. et al. (Bio)chemistry of bacterial leaching — direct vs. indirect bioleaching. **Hydrometallurgy**, v. 59, n. 2-3, p. 159–175, 2001.

SCHARNHORST, W. et al. The end of life treatment of second generation mobile phone networks: Strategies to reduce the environmental impact. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 25, n. 5, p. 540–566, jul. 2005.

- SCHMIDT, C. W. Unfair Trade - e-Waste in Africa. **Environmental Health Perspectives**, v. 114, n. 4, p. A232–A235, 2006.
- SCHWARZER, S. et al. E-waste, the hidden side of IT equipment's manufacturing and use. **UNEP Environmental Alert Bulletin**, v. 5, 2005.
- SCHWETZ, B. A. et al. Toxicology of Chlorinated Dibenzon-p-dioxins. **Environmental Health Perspectives**, n. September, p. 87–99, 1973.
- SEPÚLVEDA, A. et al. A review of the environmental fate and effects of hazardous substances released from electrical and electronic equipments during recycling: Examples from China and India. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 30, n. 1, p. 28–41, jan. 2010.
- SHENG, P. P.; ETSELL, T. H. Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia. **Waste Management & Research**, v. 25, n. 4, p. 380–383, 1 ago. 2007.
- SILVAS, F. P. C. **Utilização de hidrometalurgia e biohidrometalurgia para reciclagem de placas de circuito impresso**. [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2014.
- SOHN, H. Y. Chemical reaction engineering in the chemical processing of metals and inorganic materials. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 2, p. 185–199, mar. 2003.
- STEUBING, B. et al. Assessing computer waste generation in Chile using material flow analysis. **Waste Management**, v. 30, p. 473–482, mar. 2010.
- STHIANNOPKAO, S.; WONG, M. H. Handling e-waste in developed and developing countries: initiatives, practices, and consequences. **The Science of the total environment**, v. 463-464, p. 1147–53, 1 out. 2013.
- SUGANUMA, K. Advances in lead-free electronics soldering. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 5, n. 1, p. 55–64, jan. 2001.
- SUM, E. Y. L. The Recovery of Metals from Electronic Scrap. **JOM**, v. 43, p. 53–61, 1991.
- SVOBODA, J.; FUJITA, T. Recent developments in magnetic methods of material separation. **Minerals Engineering**, v. 16, n. 9, p. 785–792, set. 2003.
- TAN, Z. et al. Size distribution of wet crushed waste printed circuit boards. **Mining Science and Technology (China)**, v. 21, p. 359–363, maio 2011.
- TURNER, M.; CALLAGHAN, D. UK to finally implement the WEEE Directive. **Computer Law & Security Report**, v. 23, p. 73–76, 2007.
- U.S. CONGRESS. Introduction and Summary. In: **Copper: Technology and Competitiveness**. Washington, D.C.: Office of Technology Assessment, 1988. p. 5–33.
- UNEP. **Recycling - From E-waste to Resources**, 2009. Disponível em: <http://www.unep.org/pdf/pressreleases/E-waste_publication_screen_finalversion-sml.pdf>

- USGS. **Copper.** Disponível em: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/copper/mcs-2014-coppe.pdf>>. Acesso em: 9 nov. 2014.
- VAN ROSSEM, C.; TOJO, N.; LINDHQUIST, T. **Extended producer responsibility: An examination of its impact on innovation and greening products.** [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.greenpeace.org/international/PageFiles/24472/epr.pdf>>.
- VEIT, H. M. et al. Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap. **Waste Management**, v. 25, n. 1, p. 67–74, 2005.
- VEIT, H. M. et al. Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy. **Journal of Hazardous Materials**, v. B137, n. 3, p. 1704–1709, 11 out. 2006.
- VEIT, H. M.; PEREIRA, C. DE C.; BERNARDES, A. M. Using mechanical processing in recycling printed wiring boards. **JOM**, v. 54, n. 6, p. 45–47, jun. 2002.
- VILAPLANA, F.; KARLSSON, S. Quality Concepts for the Improved Use of Recycled Polymeric Materials: A Review. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 293, n. 4, p. 274–297, 14 abr. 2008.
- VOGEL, A. I. **Vogel's Textbook of Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis.** 5.a. ed. London: Longman Group Limited, 1979. p. 605
- WALTHER, G. et al. Implementation of the WEEE-directive — economic effects and improvement potentials for reuse and recycling in Germany. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 47, n. 5-8, p. 461–474, 14 ago. 2009.
- WECC. **WECC Global PCB Production Report For 2011.** [s.l.: s.n.].
- WIDMER, R. et al. Global perspectives on e-waste. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 25, n. 5, p. 436–458, jul. 2005.
- WILLIAMS, P. T. **Waste Treatment and Disposal.** 2.a. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2005. p. 380
- WONG, M. H. et al. Export of toxic chemicals - a review of the case of uncontrolled electronic-waste recycling. **Environmental pollution**, v. 149, n. 2, p. 131–40, set. 2007.
- YAGI, S.; KUNII, D. **Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds** 5th Symposium (International) on Combustion. **Anais...** New York: 1955
- YAMANE, L. H. et al. Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. **Waste Management**, v. 31, p. 2553–2558, dez. 2011.
- YAMANE, L. H. **Recuperação de Metais de Placas de Circuito Impresso de Computadores Obsoletos Através de Processo Biohidrometalúrgico.** [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), 2012.
- YAMANE, L. H.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Biolixiviação de cobre de sucata eletrônica. **Revista Escola de Minas**, v. 64, n. 3, p. 327–333, 2011.
- YANG, H.; LIU, J.; YANG, J. Leaching copper from shredded particles of waste printed circuit boards. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, p. 393–400, 15 mar. 2011.

- YANG, J.; WU, Y.; LI, J. Recovery of ultrafine copper particles from metal components of waste printed circuit boards. **Hydrometallurgy**, v. 121-124, p. 1–6, jun. 2012.
- YAZICI, E. Y.; DEVECI, H. Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in H₂SO₄–CuSO₄–NaCl solutions. **Hydrometallurgy**, v. 139, p. 30–38, jul. 2013.
- YOO, J.-M. et al. Enrichment of the metallic components from waste printed circuit boards by a mechanical separation process using a stamp mill. **Waste Management**, v. 29, p. 1132–137, mar. 2009.
- ZHANG, S.; FORSSBERG, E. Mechanical separation-oriented characterization of electronic scrap. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 21, n. 4, p. 247–269, dez. 1997.
- ZHANG, Y. et al. Current Status on Leaching Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards. **Procedia Environmental Sciences**, v. 16, p. 560–568, jan. 2012.
- ZHOU, Y.; QIU, K. A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards. **Journal of hazardous materials**, v. 175, n. 1-3, p. 823–8, 15 mar. 2010.
- ZHU, P. et al. Leaching behavior of copper powders from waste printed circuit board by electrogenerated chlorine and aeration. **Minerals & Metallurgical Processing**, v. 2, n. May, p. 79–84, 2013.
- ZOETEMAN, B. C. J.; KRIKKE, H. R.; VENSELAAR, J. Handling WEEE waste flows: on the effectiveness of producer responsibility in a globalizing world. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 47, n. 5-8, p. 415–436, 31 out. 2009.