AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**INFLUÊNCIA DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA NA LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DE SUCATA
ELETRÔNICA**

Edgar Djalma Campos Carneiro Dammann

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. Ricardo Mendes Leal Neto**

**São Paulo
2017**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**INFLUÊNCIA DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA NA LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DE SUCATA
ELETRÔNICA**

Edgar Djalma Campos Carneiro Dammann

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientador:
Prof. Dr. Ricardo Mendes Leal Neto

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2017

Fonte de Financiamento: CAPES

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

DAMMANN, E. D. C. C. . **INFLUÊNCIA DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA NA LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DE SUCATA ELETRÔNICA**. 2017. 65 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.
Disponível em: <www.teses.usp.br> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Dammann, Edgar Djalma Campos Carneiro
INFLUÊNCIA DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA NA LIXIVIAÇÃO ÁCIDA
DE SUCATA ELETRÔNICA / Edgar Djalma Campos Carneiro Dammann;
orientador Ricardo Mendes Leal Neto. -- São Paulo, 2017.
65 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2017.

1. Sucata Eletrônica. 2. Moagem de alta energia. 3.
Lixiviação ácida. 4. Reciclagem. I. Leal Neto, Ricardo Mendes,
orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Edgar Djalma Campos Carneiro Dammann

Título: Influência da moagem de alta energia na lixiviação ácida de sucata eletrônica.

**Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Mestre em Ciências.**

Data: ____/____/____

Banca examinadora

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela direção e força dispensada no período.

Aos meus Pais por todo apoio emocional, financeiro e psicológico nessa cruzada.

Agradeço também ao meu orientador Dr. Ricardo Mendes Leal Neto pela direção, atenção e dedicação responsáveis pela elaboração deste trabalho.

Ao centro de Ciências e Tecnologia de Materiais (CCTM/IPEN), em especial aos meus amigos do Laboratório de Materiais Intermetálicos (LMI – CCTM/IPEN).

Ao LAREX, nas pessoas da Profa. Dra. Denise Croce Romano Espinosa e da aluna Mariana Carvalho por toda o auxílio intelectual e por disponibilizar o laboratório para a realização de experimentos, sem os quais seria impossível terminar este trabalho.

Aos Dr. Eguiberto Galego e a Dra. Marilene Morelli Serna pelo auxílio prestado e conselhos dados.

Ao CQMA, na pessoa da Dra. Marycel Elena Barboza Cotrim, pelo esforço e empenho em realizar as análises vitais para a conclusão deste trabalho.

A M^a Jéssica Manfrim de Oliveira pela ajuda na revisão do trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pela concessão de bolsa de mestrado.

RESUMO

DAMMANN, E. D. C. C. ***Influência da moagem de alta energia na lixiviação ácida de sucata eletrônica.*** 2017. 28 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

A sucata eletrônica tem obtido crescente importância no cenário mundial de resíduos sólidos. Isso se deve não somente à sua toxicidade, mas também ao seu alto valor econômico, dado que as quantidades de metais presentes nas placas são expressivas (cerca de 36% em placas-mãe de computadores). A reciclagem da sucata eletrônica pode demandar uma ou mais etapas envolvendo a hidrometalurgia, em particular a lixiviação ácida, um dos processos economicamente viáveis.

A fim de se estudar a influência da cominuição prévia da sucata, via moagem de alta energia, na cinética e na capacidade da lixiviação ácida de alguns metais de interesse, placas-mãe de computadores da marca Dell, do ano de 2006, foram cominuídas segundo duas rotas. Na primeira delas, houve cominuição apenas com o moinho de facas, tradicionalmente utilizado nessa etapa. Na segunda, fragmentos provenientes da cominuição em moinho de facas foram adicionalmente cominuídos em moinho planetário. Foram estabelecidos procedimentos similares de digestão e lixiviação das amostras das duas rotas, assim como nos respectivos resíduos de lixiviação. Os licores foram caracterizados quimicamente por ICP-OES.

Concluiu-se que a cominuição adicional das placas-mãe em moinho planetário propiciou aumento substancial da cinética de reação e do rendimento da lixiviação do cobre, níquel e estanho, em razão do maior grau de cominuição atingido. Os rendimentos foram de 99,3 %, 98,9% e 93,6% no moinho planetário, contra 41,40 %, 60,2 % 83,9 % obtidos com o uso exclusivo do moinho de facas, respectivamente para o cobre, níquel e estanho.

Palavras-chave: Sucata eletrônica; Moagem de alta energia; Lixiviação ácida.

ABSTRACT

DAMMANN, E. D. C. C. **Influence of high-energy milling in acid lixiviation of e-waste**. 2017. 28 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

The e-waste has a growing importance in the global scenario of solid waste. This is due to its toxicity and high economical value. The high value is provided by the valuable metals content on e-waste, whose concentrations are expressive (about 36% in weight on printed circuit boards). Many times, the recycling is complicated, requiring one or more steps of hydrometallurgy, particularly acid lixiviation, one of the economical viable process.

In order to study the influence of previous comminution of e-waste by high energy milling, in chemical kinetic and in the acid leaching capacity of metals, Dell computer motherboards, from 2006, was comminuted in two different routes. In the first one, the motherboards were comminuted only in knife mill, a traditional way to comminute the e-waste. In the second route, the fragments that came from the knife mill were additionally comminuted in planetary mill. Similar procedures of digestion and leaching were established for both routes, as with the residues from both leaching. The leaching and digestion liquors were chemically characterized by ICP-OES.

It was concluded that the additional comminution of motherboards in planetary mill propitiated a substantial increase in reaction kinetic and in metal leaching yield, cooper, nickel and tin, in function of comminution grade. The yields were 99.3 %, 98.9 % and 93.6 % in planetary mill, versus 41.4 %, 60.2 % and 83.9 % obtained in knife mill alone, respectively to cooper, nickel and tin.

Key words: e-wast: Highg energy milling; Acid Leaching.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Faixas granulométricas das frações separadas após a cominuição em moinho planetário.....	45
---	----

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Colisão entre bolas e pó durante uma moagem de alta energia.....	16
Figura 2 – (a) Moinho do tipo agitador. (b) recipiente de moagem e bolas de carbeto de tungstênio, recipiente constituído de como, tampa, selo e presilha.....	18
Figura 3 – Vista superior de um recipiente de moagem em um moinho planetário durante o processo de moagem.....	18
Figura 4 – Moinho planetário aberto, com capacidade para quatro recipientes de moagem.....	19
Figura 5 – (a) Foto de um moinho atritor (b) Esquema defuncionamento de um moinho atritor	20
Figura 6 – Moinhos de bola comerciais utilizados na moagem de alta energia comercial.....	21
Figura 7 – Diagrama esquemático do forno utilizado pela Boliden AB para recuperação dos metais da sucata eletrônica por pirometalurgia.....	25
Figura 8 – Diagrama do processo de recuperação de metais piro/hidrometalúrgico da Umicor.....	26
Figura 9 A a D – Diagramas de Pourbaix do Cu, Fe Ag, Sn e Ni.....	29
Figura 10 – Fluxograma do procedimento seguido.....	34
Figura 11 – Moinho RONE modelo NFA2305: (a) vista geral; (b) Vista lateral; (c) Detalhe do interior; (d) detalhe da grade utilizada.....	36
Figura 12 – (a) Moinho planetário modelo Fritsch Pulverisette 6 (b) Conjunto de moagem utilizado. (I) Selo de teflon (II) Recipiente de aço revestido com carbeto de tungstênio (III) Tampa do recipiente de moagem (IV) Bolas de carbeto de tungstênio.....	37
Figura 13 – Fotografia dos balões de lixiviação com os condensadores de refluxo acoplados, termômetro inserido e solução de ácido sulfúrico já adicionada.....	41

Figura 14 – Balões de lixiviação durante o processo de lixiviação das placas-mãe cominuidas em moinho de facas (esquerda) e planetário (direita).....	42
Figura 15 – Morfologia das placas-mãe após a moagem em moinho de facas.....	44
Figura 16 – Evolução das frações grossa, média e fina em função do tempo de cominuição.	46
Figura 17 - Material retirado do moinho planetário: (a) fração grossa; (b) fração média; (c) fração fina.....	47
Figura 18 – Imagens de elétrons retroespalhados dos aglomerados de parítucas cominuídas provenientes da fração fina: (a) Aglomerado de partículas de material condutor e não condutor; (b) Detalhe de partícula metálica envolta em material não condutor; (c) e (d) Detalhe de (a) em maiores magnificações.....	49
Figura 19 – Análise termogravimétrica da fração fina cominuída no planetário por 4 h.....	51
Figura 20 – Evolução das concentrações de Cobre durante as lixiviações sem a presença de peróxido (esquerda) e com a presença de peróxido (direita).....	52
Figura 21 - Evolução das concentrações de Níquel durante as lixiviações sem peróxido (esquerda) e com peróxido (direita).....	53
Figura 22 – Evolução das concentrações de Ferro durante as lixiviações sem peróxido (esquerda) e com peróxido (direita).....	54
Figura 23 – Evolução do Sn das lixiviações sem a presença de peróxido (esquerda) e com a presença de peróxido (direita).....	55
Figura 24 - Evolução da Ag durante a lixiviação com a presença de peróxido.....	56

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	12
3 REVISÃO DA LITERATURA	12
3.1 Definição de sucata eletrônica.....	12
3.2 Processamento da sucata eletrônica	14
3.3 Processos de recuperação de metais da sucata eletrônica.	24
3.3.1 Processos pirometalúrgicos.....	24
3.3.2 Processos biometalúrgicos	27
3.3.3 Processos Hidrometalúrgicos.....	27
4 Materiais e Métodos	33
4.1 Desmantelamento dos computadores.....	35
4.2 Cominuição das placas-mãe	35
4.3 Digestão e lixiviação das frações cominuídas	38
4.3.2 Processo de digestão das amostras	39
4.3.3 Procedimento de lixiviação	40
4.4 Caracterização das amostras	43
5 Resultados e discussão	44
5.1 cominuição no moinho de facas.....	44
5.2 Cominuição no moinho Planetário	45
5.3 Digestão em água régia dos pós cominuídos	50
5.4 Análise termogravimétrica.....	50
5.5 Análises de ICP-OES.....	52
6 Conclusões	58

1 INTRODUÇÃO

A geração de equipamentos eletrônicos no mundo cresce a cada dia. Só em 2012 a geração de equipamentos eletroeletrônicos (EEE) foi de 58 milhões de toneladas [4]. Consequentemente a geração de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos também é crescente no mundo [1]. A produção de sucata eletrônica é tão grande que no mundo, no ano de 2014, foram geradas cerca de 41,8 milhões de toneladas, sendo que somente no Brasil a geração de sucata eletrônica foi de 1,41 milhões de toneladas, uma geração de aproximadamente 7 kg/hab [2]. Esse crescimento é impulsionado por uma série de fatores, como a inovação tecnológica, a crescente demanda dos consumidores por esse tipo de aparelhos, assim como pela geração de aparelhos com tempo de vida útil cada vez menor e o aumento da diversidade de aparelhos oferecidos pelo mercado.

A geração crescente de resíduos está intimamente relacionada com a geração de resíduos que contém elementos tóxicos. A presença de metais nobres e tóxicos neste tipo de sucata impulsiona a demanda por processos de coleta e tratamento que respeitem o meio ambiente [3].

A presença dessas substâncias tóxicas na sucata eletrônica é problemática pois essas substâncias tóxicas podem ser liberadas a partir de processamentos inadequados (como incineração e utilização de mercúrio para obtenção de amálgamas) e contaminar lençóis freáticos e o solo [3].

A contaminação do solo e lençóis freáticos tem sido um problema estudado em diversos países, como China, Índia e Paquistão [23-26]

Além do apelo ecológico, a reciclagem da sucata eletrônica pode ser bastante lucrativa, dado ao alto valor da sucata pela sua concentração de metais preciosos [5-6].

Dentre a sucata eletrônica as placas de circuito impresso (PCI) têm destaque pela sua concentração de metais de alto valor comercial, chegando a 36 % em massa. Esta proporção de metais, presente nas PCIs é muito maior do que os valores encontrados em muitos minérios, sendo particularmente interessante explorá-las a fim de recuperar o metal presente nelas [3]. Entretanto a reciclagem das PCIs tende a ser complicada não só porque o metal está fortemente ligado ao substrato polimérico como também em razão dos elementos metálicos constituírem

ligas metálicas, sendo virtualmente impossível separá-los por meios físicos [12].

O processamento da sucata eletrônica se faz necessário tanto pela sua riqueza, proveniente da alta concentração de metais de alto valor comercial, como pela elevada toxicidade.

A toxicidade da sucata eletrônica tem como fonte não só os metais tóxicos [10] presentes na sucata como também compostos orgânicos adicionados às PCIs com o objetivo de retardar chamas, por exemplo [11].

A fim de realizar essa recuperação de metais das PCIs, várias técnicas têm sido utilizadas [12].

2 OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho é avaliar a influência da utilização da moagem de alta energia na lixiviação ácida de placas-mãe de computadores, visando a recuperação de alguns metais de interesse (Cu, Ni, Fe e, Sn). Para tal, serão comparados a cinética de lixiviação e a quantidade total de metais lixiviados entre duas rotas de cominuição, a saber: cominuição somente com moinho de facas, e cominuições sucessivas em moinho de facas e em moinho planetário.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Para se definir o processo pelo qual a sucata eletrônica será reciclada primeiro se faz necessário a definição do que é sucata eletrônica.

3.1 Definição de sucata eletrônica

Para melhor definir o que é sucata eletrônica, primeiro é necessário definir o que são equipamentos eletroeletrônicos. Segundo o relatório Solving the E-waste Problem (StEP), equipamentos eletroeletrônicos são itens de uso pessoal ou comercial que possuem circuitos eletrônicos ou bateria. Por outro lado, essa definição é muito vaga e não possibilitar classificar a sucata a fim de reciclá-la eficientemente [7,42].

Dado a falta de definições e leis apropriadas para a classificação dos equipamentos eletroeletrônicos, e consequentemente de suas sucatas também, a diretiva da União Europeia sobre a sucata de equipamentos eletroeletrônicos (2012/19/EU [8]) classifica todos os equipamentos eletroeletrônicos como pertencentes a sucata eletrônica, salvo a algumas lâmpadas e equipamentos industriais [7].

Nos Estados Unidos existem leis federais relativas a sucata eletrônica, entretanto não existe nenhuma definição legal do que seria a sucata eletrônica em âmbito federal, somente em alguns estados [7].

Ainda segundo StEP, “Sucata eletrônica é um termo usado para definir itens de todos os tipos de equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE) e suas partes que são descartadas pelo proprietário sem que haja intenção alguma de reuso” [7].

Apesar de a definição ser relativamente simples e abrangente ela se torna mais complexa pela necessidade de processos diferentes para diferentes tipos de sucatas. Pode-se dizer, por exemplo, que a reciclagem de motores é muito mais simples que a reciclagem de placas de circuito impresso. Isso porque é muito mais simples retirar o cobre presente nos motores e bobinas de cobre quando comparado com a retirada do cobre das trilhas de condução de circuitos impressos.

Por causa dessas diferenças, tanto no processo quanto na sucata que se pretende reciclar, é necessária a separação e adequação de processos específicos para cada tipo de sucata eletrônica.

Mesmo entre placas de circuito impresso existem grandes diferenças entre as composições das placas. Placas de memória RAM, por exemplo, possuem cerca de 19% em sua porção metálica, enquanto placas mãe apresentam uma proporção de aproximadamente 35% de metal em sua composição [9].

Essa diferença da quantidade de metais torna os processos de reciclagem de placas mãe e de memórias RAM substancialmente diferentes, dado que as proporções de reagentes utilizados para a extração dos metais serão diferentes em cada um dos casos [9].

Devido a essas diferenças torna-se muito importante conhecer a fundo o material a ser reciclado, assim como também a segregação e reciclagem em separado de cada tipo de sucata eletrônica.

3.2 Processamento da sucata eletrônica

Esse processo de reciclagem pode ser realizado de diversas formas diferentes, que podem ser divididas fundamentalmente entre pirometalurgia, hidrometalurgia, que serão discutidas individualmente, e a biometalurgia, que utiliza processos biológicos para recuperar os metais de interesse, geralmente através de bactérias, fungos ou algas que realizam a biolixiviação ou biossorção. [12].

Para realizar a reciclagem, não importando a rota escolhida, alguns processos são comuns, como a cominuição e separação [13].

3.2.1 Desmantelamento da sucata eletrônica

A separação e cominuição são processos físicos que visam separar componentes das placas de circuito impresso com o intuito de recuperar componentes ainda em funcionamento ou facilitar a segregação de elementos em específico de componentes em específico.

A sucata eletrônica é composta não somente de placas de circuito impresso, componentes eletrônicos e fios de cobre, mas também de carcaças metálicas ou poliméricas, telas de cristal líquido, componentes cerâmicos, dissipadores de calor e toda e qualquer parte pertencente aos equipamentos eletrônicos [27,28,4,3,2].

Para que seja mais simples a reciclagem o desmantelamento da sucata é imprescindível, dado que componentes não danificados podem ser reutilizados, a retirada de componentes que possuem metais ou substâncias tóxicas específicas pode tornar muito mais fácil a reciclagem dessa sucata, já que não será necessário lidar com esses componentes tóxicos como contaminantes da sucata e também porque existem componentes que podem apresentar um alto valor agregado nele, seja esse valor em decorrência de seu material ou pelo componente em si [14,19].

Um exemplo bem claro são os dissipadores de calor e fios de cobre. Os dissipadores não perdem a sua função após o término da vida útil do aparelho e os fios de cobre podem ser reciclados ou reaproveitados de forma muito mais fácil que o cobre presente em placas de circuito impresso, por exemplo [14,19].

Entretanto essa separação tem sido tradicionalmente feita de forma manual, tanto pelo fato da sucata apresentar uma variedade muito grande de componentes o que torna o planejamento e construção de equipamentos automáticos para o desmantelamento da sucata eletrônica complicado. Algumas

plantas de desmantelamento automático foram projetadas e construídas, entretanto os tipos de sucata eletrônica abordadas por essas plantas de desmantelamento são para o desmantelamento de monitores e teclados apenas [19].

3.2.2 Cominuição da sucata eletrônica

Após o desmantelamento da sucata eletrônica é necessário que a mesma seja cominuída. Essa etapa tem como objetivo principal a quebra da sucata eletrônica em partículas menores. Essa cominuição se faz necessária para possibilitar as reações químicas ou biológicas de recuperação assim como, no caso da pirometalurgia, possibilitar o melhor fluxo de ar, melhorando a queima da sucata. Além de melhorar a cinética dos processos de reciclagem, a cominuição tem como objetivo facilitar a separação da sucata eletrônica e melhorar as cinéticas de reação para que possa ser realizada uma recuperação apropriada e eficiente dos metais de interesse [12, 13].

Essa cominuição pode ser realizada em diversas etapas, segundo o tamanho de partícula que se deseja atingir, começando por moagem em moinhos do tipo facas, martelo ou até mesmo moinhos específicos para esse tipo de moagem.

A cominuição nesse tipo de moinhos é limitada, não sendo possível atingir tamanhos de partícula menores de 1 mm. Essa limitação ocorre por causa da limitação no diâmetro da grade que faz a separação entre o interior do compartimento de cominuição e o compartimento aonde o material é liberado após a cominuição [23].

Se for necessário um material com menor tamanho de partícula é necessário buscar outros meios de cominuição, outras formas de cominuição podem ser utilizadas, como moinhos de bolas e moinhos de alta energia.

3.2.4 Moagem de alta energia

A moagem de alta energia é uma técnica de processamento de pós em estado sólido que envolve um ciclo compreendido entre fraturas e soldagens repetidas de partículas realizada em moinhos de bolas de alta energia [22].

Essa é uma diferença fundamental entre a moagem de alta energia e as

outras moagens em moinhos de facas ou de martelos, onde existe um fluxo de material, sendo um sistema aberto. O fato do sistema ser fechado evita o escape de material, como também o desprendimento de gases tóxicos, ou pelo menos confina-os dentro do recipiente de moagem, permitindo melhor segurança de operação e um possível tratamento dos gases a fim de evitar a poluição [19].

Os três tipos principais de moinhos de alta energia utilizam-se dos mesmos princípios, entretanto de diferentes formas de realizar a moagem do material [20].

Pode-se dizer que os dois princípios que a moagem de alta energia utiliza em seu processo de cominuição são o atrito e o impacto [20].

Cada tipo de moinho de alta energia utiliza uma combinação de ambos, podendo priorizar o atrito ou o impacto.

A moagem de alta energia funciona através da colisão de esferas, que podem ser de diversos tipos de materiais. Durante a colisão partículas ficam entre as duas bolas, proporcionando assim o contato e impacto de partículas com as bolas, como mostrado na Figura 1

Figura 1 – Colisão entre bolas e pó durante uma moagem de alta energia [20].

Como pode-se ver na Figura 1, devido ao fato do material a ser moído estar localizado entre as bolas durante a colisão, o material a ser moído sofre um impacto entre duas bolas, assim como ocorre em um choque entre uma esfera e a parede do recipiente de moagem [20].

Esse impacto tende a particular o material e promover, no caso da moagem entre metais, a sucessiva fratura e soldagem a frio, o que pode levar a formação de ligas e compostos intermetálicos. Esse processo é conhecido por elaboração mecânica (*mechanical alloying*) [20].

Por outro lado, o impacto não é o único mecanismo que promove a cominuição durante o processo de moagem de alta energia. Outro mecanismo muito importante para o processo de cominuição é o atrito existente entre as bolas e entre as bolas e as paredes do recipiente de moagem [20].

Esses mecanismos são responsáveis pelo processo de moagem de alta energia, entretanto não são os únicos parâmetros que interferem na moagem de alta energia. Outros fatores que interferem no processo de moagem de alta energia são o tipo do moinho, a razão de preenchimento do recipiente de moagem, a velocidade de rotação do moinho, o tempo de moagem, a relação bola:pó, o tipo de recipiente de moagem, tamanho e material das bolas utilizadas, a atmosfera de moagem, uso de agentes controladores de processos (ACPs) e a temperatura de moagem [20].

Os tipos de moinhos mais comuns são o agitador, o planetário e o atritor. Em cada um desses os mecanismos de ação do moinho são diferentes, possuindo uma componente de atrito e uma componente de impacto.

O moinho agitador é constituído de uma carcaça metálica, que tem como objetivo de proteger o utilizador do moinho, um motor, um diferencial, que transforma a rotação do motor em um movimento de agitação em forma de 8 deitado ou infinito, e um suporte aonde o recipiente de moagem é acoplado.

Esse suporte é agitado energicamente, num curso de aproximadamente dez a vinte centímetros. Esse movimento é repetido por volta de mil e duzentas vezes por minuto.

A limitação do moinho agitador está no tamanho de amostra que ele comporta, tipicamente de dez a vinte gramas de amostra por moagem, o que praticamente restringe seu uso ao laboratório.

A energia de moagem é muito alta e o mecanismo que mais influencia a moagem é o impacto, sendo a componente do atrito muito pequena.

Uma imagem de um moinho do tipo agitador pode ser vista na Figura 2.

Figura 2 – (a) Moinho do tipo agitador. (b) recipiente de moagem e bolas de carbeto de tungstênio, recipiente constituído de corpo, tampa, selo e presilha.

O moinho planetário é constituído de uma carcaça de material polimérico, um disco metálico de suporte especial que comporta suportes metálicos aonde podem ser posicionados os recipientes de moagem já carregados com o material a ser moído e as bolas.

Os suportes são posicionados o mais próximo da borda possível, permitindo aos recipientes realizarem um movimento de translação, enquanto os suportes realizam movimentos de rotação (por isso o nome planetário). Este movimento, tanto de rotação quanto de translação possibilita as bolas percorrer uma parte do conjunto de moagem e após isso se chocarem com o outro lado do recipiente de moagem, como mostrado na Figura 3.

Figura 3 – Vista superior de um recipiente de moagem em um moinho planetário durante o processo de moagem [20].

A Figura 3 evidencia que, dada a natureza do movimento do copo e das bolas, os processos responsáveis pela moagem no moinho planetário são em parte de atrito e em parte de impacto.

Diferentemente do moinho agitador, o moinho planetário possui a capacidade de processar uma quantidade de amostra maior, cerca de 50 a 200g de amostra, dependendo da densidade, tornando assim um moinho mais viável para realizar moagens com quantidades maiores de materiais, mesmo este ainda não sendo suficiente para ser utilizado em escala industrial.

Uma foto de um moinho planetário pode ser vista na Figura 4

Figura 4 – Moinho planetário aberto, com capacidade para quatro recipientes de moagem.

O moinho planetário, além de permitir o controle das características de moagem pertinentes ao conteúdo do copo, permite controlar características do moinho, como rotação e sentido de rotação, assim como números de ciclos e a pausa entre eles.

O controle desses parâmetros faz com que o moinho planetário seja mais versátil e permita controlar melhor os parâmetros de moagem [20].

O moinho atritor é constituído por um motor, um recipiente de moagem e um rotor.

O moinho funciona através do rotor, ligado por uma haste ao motor, que rotaciona um eixo com braços dentro do recipiente de moagem, estático, e faz com que as bolas e o material a ser moído se movimentem. O preenchimento do moinho atritor é muito maior, quando comparado com os outros moinhos, o que permite o carregamento de 500 g até 40 kg de material [20].

Um moinho atritor e seu funcionamento podem ser vistos na Figura 5.

Figura 5 – (a) Foto de um moinho atritor (b) Esquema de funcionamento de um moinho atritor.

Ao rotacionarem, os braços movimentam as bolas impulsionando-as para cima e para os lados, causando um esforço de atrito e um esforço de impacto, porém muito menor, quando comparado aos outros tipos de moinhos de alta energia.

A baixa quantidade de amostra moída, até 40 kg no moinho atritor, inviabiliza a utilização de moinhos de alta energia na indústria, entretanto esta não descarta completamente o processo de moinhos de bolas, especialmente no processo de cominuição [20].

Os moinhos de bolas utilizados na indústria operam através de tambores que giram horizontalmente, sendo o material e as bolas depositados dentro desse tambor. Uma foto de um moinho deste tipo pode ser vista na Figura 6.

Figura 6 – Moinhos de bola comerciais utilizados na moagem de alta energia comercial [20].

Devido a rotação do moinho, as bolas sobem suas paredes até certo ponto, após o que caem por gravidade, gerando o impacto necessário para que o material possa ser cominuído.

O funcionamento do moinho planetário e deste tipo de moinho são semelhantes, diferenciando se apenas no tipo de força que realiza o movimento de “chicote”, proporcionando o choque das bolas com a parede do recipiente de moagem. Nos moinhos comerciais a gravidade provê energia potencial a bola, que, em sua queda, transforma essa energia potencial gravitacional em energia cinética possibilitando o impacto. Nos moinhos do tipo planetário esta energia provem da inercia e da mudança de direção do movimento das bolas dentro do copo graças aos movimentos de rotação e translação do recipiente de moagem [46].

Outro fator importante na moagem de alta energia é a razão de preenchimento do recipiente de moagem. Isso porque quanto mais espaço as bolas tem para acelerar e gerar impacto, mais energia esse impacto transferirá para a amostra e conseqüentemente menor característica. Por outro lado, o número de colisões também é importante, dado que quanto mais colisões mais energia será transferida para a amostra [22].

Por essa razão, diferentes moinhos operam com diferentes razões de preenchimento. Enquanto os moinhos planetário e agitador geralmente operam com no máximo 50% do recipiente preenchido com bolas e materiais, o moinho atritor opera com 75 a 80% do preenchimento máximo [20,21].

A velocidade de rotação também terá direta influência na velocidade de impacto das bolas com o material. Logo a velocidade de rotação do moinho terá um importante papel na quantidade de energia que será transferida para a amostra [22].

Pode-se dizer, em termos gerais, que quanto maior a velocidade de rotação do moinho maior será a velocidade de colisão das bolas. Entretanto, especialmente nos casos dos moinhos comerciais e planetários, pode existir uma velocidade aonde as bolas parem de colidir e passem a ter um movimento uniforme ao entorno do recipiente de moagem [45].

Esse movimento das bolas circulando o recipiente de moagem de forma harmônica leva a perda de energia de moagem e a grande diminuição da frequência de impactos das bolas no material, tornando a moagem menos eficiente, mesmo que em rotações superiores [22].

Outro fator extremamente importante é o tempo de moagem. Isso porque quanto maior o tempo maior será o número de impactos entre as bolas, logo maior será a energia mecânica transferida para a amostra [44].

Além do tempo, a relação entre a quantidade de amostra a ser cominuída e a quantidade de bolas é muito importante, chamada de relação Bola:Pó. A relação Bola:Pó relaciona de forma indireta, de fato, o número de colisões que ocorrerão por unidade de peso, sendo então possível modificar a energia por peso do processo de cominuição apenas modificando esta relação. Quanto maior for essa relação maior será a quantidade de impactos, ou de energia de impacto, por unidade de peso da amostra [44].

O tamanho das bolas utilizados também é uma variável importante. Isso porque quanto menores forem as bolas utilizadas, maior será o número de impactos, entretanto esses impactos serão menos energéticos [47].

Ao aumentar o tamanho das bolas diminui-se o número de impactos, entretanto aumenta-se a energia de cada impacto [45].

Essa variação de energia de impacto e número de impactos depende do objetivo de cada cominuição e deve ser analisado em cada situação.

Geralmente quanto mais enérgico for o impacto, maior será a deformação ou quebra do material. Por outro lado, se não for necessária uma energia de impacto tão alta, aumentar o número de colisões é apreciável para diminuir o tempo de cominuição.

Aliado a relação Bola:Pó está o material das bolas e do recipiente de moagem. Para aumentar a energia de moagem pode-se aumentar a densidade das bolas, utilizando-se bolas de carbetto de tungstênio por exemplo, o que poderia aumentar a relação Bola:Pó sem aumentar a razão de preenchimento do recipiente de moagem [46].

Pode-se colocar ainda algum agente controlador de processo, a fim de limitar ou reduzir a temperatura, energia ou soldagem entre as partículas de moagem.

Dado que o impacto durante o processo de moagem causa e severa deformação plástica no material metálico, assim como a soldagem a frio do mesmo, especialmente se o metal em questão for dúctil, é apreciável poder controlar a soldagem a frio para permitir que o processo de moagem de alta energia realmente ocorra, dado que o processo de moagem de alta energia é dependente de soldagens a frio e subsequentes fraturas [47].

Esses processos de fratura e soldagem devem ser equilibrados para que a moagem de alta energia seja efetiva, evitando que o material se deposite nas bolas ou no recipiente de moagem [22].

Para que estes processos possam ser controlados é necessário adicionar um agente controlador de processo, sendo que esse pode ser um lubrificante, um surfactante ou uma combinação de ambos [45].

Esses agentes controladores de processo geralmente são constituídos de um líquido sendo este orgânico, como por exemplo ciclohexano, etanol, benzeno ou ácido esteárico; sendo que sua proporção, em relação ao pó a ser moído varia de 1 a 5%. [20]. É possível ainda utilizar uma mistura de substâncias, de forma a

obter uma solução com um agente lubrificante e um surfactante, evitando a soldagem a frio e minimizando a temperatura de impacto das bolas [22].

A função desses agentes é diminuir a energia cinética de colisão, através da resistência do fluido, ou formar uma camada que dificulte ou impeça a soldagem de partículas, tanto pela lubrificação quanto pela ação química na superfície do material por ação do surfactante [45].

A temperatura de moagem também influencia a moagem de alta energia. Isso porque, por ser muito dependente da difusão, a temperatura exerce um papel fundamental, tanto no processo de solda a frio como também no processo de fratura [44].

Com o controle dessas variáveis se pode trabalhar o processo de moagem, a fim de proporcionar as melhores condições para cada amostra, dado as condições de moagem para cada amostra podem ser diferentes [47].

Essa variação na condição de moagem se deve ao fato de cada amostra se comportar de uma forma diferente. Enquanto metais muito dúcteis necessitam de agentes controladores de processo (ACPs) para evitar que o processo de soldagem, metais mais duros ou cerâmicos geralmente não necessitam de ACPs para suas respectivas moagens [45].

Outro fator importante a se considerar na escolha nos parâmetros de moagem é se a atmosfera ou o ACP poderá interferir com a amostra, de forma a reagir, produzindo compostos indesejados [22].

3.3 Processos de recuperação de metais da sucata eletrônica.

Após a cominuição a sucata eletrônica deve ser processada de alguma forma, a fim de recuperar os metais que a constituem. Esses processos podem ser separados em três classes, sendo elas a pirometalúrgica, a biometalúrgica e a hidrometalúrgica [12].

3.3.1 Processos pirometalúrgicos

Os processos pirometalúrgicos são caracterizados pelo uso de calor, aquecimento, e a queima da sucata eletrônica [12].

O aquecimento, sob atmosfera oxidante, permite a queima dos componentes poliméricos das placas de circuito eletrônico. Ao entrar em combustão a parte

polimérica provê mais energia térmica para o meio, aquecendo ainda mais, permitindo que os metais presentes na sucata eletrônica se fundam [12].

Além dos metais que se fundem, uma grande parcela desses metais se oxida, formando uma camada de escória rica em cima do banho de metal.

Essa escória é formada não só pela fração cerâmica das placas de circuito impresso, mas também por uma fração de metais que se oxidam no processo [12].

Na prática a reciclagem da sucata eletrônica acaba não sendo tão simples quanto a queima-la em um forno e retirar o banho de metal líquido. Para que uma sucata com proporções mais baixas de cobre possa ser efetivamente reciclada é necessário que esta passe por mais processos, como mostra a Figura 7.

Figura 7 – Diagrama esquemático do forno utilizado pela Boliden AB para recuperação dos metais da sucata eletrônica por pirometalurgia [12].

É importante ressaltar que nesse processo a reciclagem da sucata eletrônica é apenas parte do processo de obtenção de cobre. A planta originalmente trata da redução do cobre, entretanto a sucata eletrônica é adicionada em diferentes etapas do processo, de acordo com a quantidade de cobre presente em cada sucata [12].

Sucatas que apresentam uma maior quantidade de cobre podem ser adicionadas diretamente na etapa de conversão, mas sucatas eletrônicas com menores teores de cobre devem ser adicionadas no forno de Kaldo [12].

Além do processo exemplificado, outros processos têm sido estudados, como o processo usado pela umicore, que usa um sistema híbrido. Esse sistema associa a pirometalurgia com a hidrometalurgia a fim de realizar um processo limpo, ecológico e eficiente, como pode ser visto na Figura 8 [37].

Figura 8 – Diagrama do processo de recuperação de metais piro/hidrometalúrgico da Umicor [37].

O processo utilizado pela UMICOR foi desenvolvido a fim de proporcionar uma maior eficiência de refino, mesmo tendo uma heterogeneidade significativa na matéria prima. Por isso o sistema utilizado visa a flexibilidade, e custo benefício no processamento de materiais provindos de diversas fontes. O material processado pode provir de sucatas, lamas anódicas ou outros subprodutos ou coprodutos de processamento metalúrgico [38].

No caso específico das sucatas eletrônicas, após a chegada elas são trituradas em pedaços e amostradas para se determinar a composição específica do lote. Isso é importante porque através dessa determinação pode-se determinar a melhor rota de processamento [38].

Esse processo de obtenção de metais é chamado de Operações de Metais Base (ou Base Metals Operations – BMO), e tem como principais etapas unitárias a queima em forno, lixiviação do cobre, eletrodeposição e refino de metais nobres [37].

É interessante perceber que, apesar de existir uma planta de pirometalurgia eficiente, existe a necessidade de uma planta de hidrometalurgia, a fim de separar metais como cobre, níquel, prata, platina e paládio. [38]

3.3.2 Processos biometalúrgicos

Os processos biometalúrgicos para a recuperação dos metais da sucata eletrônica são relativamente novos, tendo seu estudo iniciado nas últimas duas décadas [12].

A biometalurgia apresenta duas áreas principais, a Biolixiviação e a Biossorção [12].

A biolixiviação, oxida o metal, solubilizando ele. Essa solubilização pode ocorrer através de vários mecanismos, como oxidação bacteriana, que transforma o metal em sulfato e mecanismos que transformam o metal em sulfeto, sendo esse por vez insolúvel. Esses processos podem acontecer diretamente ou indiretamente [12].

A biossorção é um processo físico químico passivo onde íons metálicos presentes na solução interagem com a superfície carregada de microorganismos empregados. Isso possibilita o uso de microorganismos vivos ou mortos. Para tanto podem ser utilizadas bactérias, fungos ou algas, por exemplo, para acumular metais preciosos ou metais tóxicos [12].

A biossorção apresenta a vantagem de exigir pequenos volumes de agentes químicos ou biológicos e ter alta eficiência na desintoxicação de efluentes [12].

3.3.3 Processos Hidrometalúrgicos

Os processos hidrometalúrgicos são caracterizados por abranger processos que envolvem reações em estado aquoso, onde o metal dos circuitos eletrônicos é ionizado para ser recuperado posteriormente.

Por ocorrer em meio aquoso, os diagramas de pourbaix são importantes para se determinar as condições de trabalho.

Os diagramas de Pourbaix são uma representação gráfica da estabilidade de diversas espécies iônicas de acordo com a dedução das equações de Nernst. Essa representação gráfica pode ser entendida como um diagrama de

fases comum, com a diferença que seus eixos não apresentam concentrações de elementos, temperatura ou pressão, como os mais usuais, mas sim potencial e pH da solução [40].

Isso faz com que seja possível determinar qual espécie química será mais estável em determinado pH e potencial.

O diagrama apresenta duas linhas que o cruzam diagonalmente, dividindo o diagrama em três partes. A parte superior ocorre a oxidação a O_2 e na inferior a redução a H_2 , sendo a faixa do meio a de estabilidade da água [36].

Via de regra, os elementos apresentam três áreas principais, sendo essas as áreas de imunidade, passivação e corrosão.

Na área de imunidade elemento não reage com o meio, não é atacado. Na área de passivação ocorre a reação do elemento com o meio, entretanto esta reação produz uma camada de óxido ou hidróxido que recobre o elemento, protegendo ele. A área de corrosão o elemento reage com o meio e sofre corrosão.

Apesar de ser bem útil no planejamento de experimentos e na previsão de como o meio influenciará o elemento estudado, o diagrama de Pourbaix apresenta as limitações de ser teórico e termodinâmico, considerando sistemas em equilíbrio e trabalhando apenas com sistemas em meio aquoso [41].

Em condições práticas o sistema quase nunca estará em equilíbrio e existirão diferentes condições para diferentes temperaturas.

É possível controlar tanto o pH quanto o potencial da solução. Para controlar o pH pode-se adicionar bases para aumentar o pH ou ácidos para diminuirlo.

Para modificar o potencial da solução pode-se adicionar um agente oxidante forte para aumentar o potencial ou um agente redutor para diminuir o potencial.

Exemplos de diagramas de Pourbaix podem ser vistos na Figura 9.

Figura 9a– Diagrama de Pourbaix do Cu [36]

Figura 9b – Diagrama de Pourbaix do Fe [36]

Figura 9c – Diagrama de Pourbaix da Ag [36]

Figura 9d – Diagrama de Pourbaix do Sn [36]

Figura 9e – Diagrama de Pourbaix do Ni [36]

Como fica evidente nos diagramas as faixas de pH e potencial nas quais as corrosões dos metais ocorrem, sendo possível realizar lixiviações de múltiplas etapas, utilizando-se até mesmo os mesmos ácidos, mudando a faixa de potencial, a fim de promover a solubilização do metal de interesse [41].

Entretanto os processos em hidrometalurgia abrangem não somente a lixiviação dos metais, as também os processos de recuperação. Os principais tipos de lixiviação e os principais processos de recuperação são:

3.3.3.1 *Processos de lixiviação*

Os processos de lixiviação têm, em grande parte, o objetivo de recuperar metais nobres, tais como prata e ouro. Entretanto processos de lixiviação também podem ser utilizados para recuperar outros metais como cobre e estanho.

Para tanto é necessário que diferentes reagentes sejam utilizados. Para a recuperação de ouro, por exemplo, existe a tradicional extração por cianeto [43]. Esta, entretanto, apesar de ser muito eficiente na extração do ouro, apresenta risco de contaminação de solo e água dada a sua toxicidade. O cianeto produz o complexo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. Este complexo solúvel pode ser facilmente separado da sucata [1, 12].

No intuito de diminuir o uso do cianeto na recuperação de ouro, outros reagentes para lixiviação têm sido testados. Dentre eles se destaca o tiosulfato e a tiouréia e persulfato de amônia [12, 49, 50].

O tiosulfato apresenta uma toxicidade muito menor que o cianeto, sendo a extração do ouro catalisada pelo complexo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Por ser utilizado no próprio processo de lixiviação, o cobre deixa de ser um grande problema na lixiviação do ouro, quando comparado com a lixiviação por cianeto, entretanto o consumo de reagentes e a dificuldade de recuperação do ouro tornam o processo ainda inviável comercialmente [39].

Outra opção ao uso do cianeto para a lixiviação do ouro é a tiouréia. Apesar de menos tóxica e promissora na lixiviação de ouro e prata e apresentar uma eficácia que chega a 99% na lixiviação do ouro, a lixiviação por tiouréia ainda não é vastamente utilizada na indústria. Isso acontece em virtude de três principais fatores: porque o processo é mais caro do que a utilização de cianeto, porque o consumo de tiouréia é relativamente alto, dado que ela se oxida rapidamente em

solução e também porque ainda são necessários aprimoramentos na etapa final de recuperação de ouro [12, 16, 40].

Esses fatores tornam a lixiviação por tiouréia possível, mas ainda complicada em âmbito industrial.

Para a recuperação de outros metais a lixiviação ácida desempenha um papel fundamental na hidrometalurgia.

Os primeiros estudos utilizando lixiviação foram realizados através de sucessivas lixiviações ácidas, principalmente o ácido nítrico e água régia. O ácido nítrico tem como função solubilizar todos os metais de base, enquanto a água régia tem como função atacar os metais nobres e solubilizá-los para futura recuperação [29, 48].

Desta forma seria possível retirar todos os metais da sucata eletrônica e recuperá-los posteriormente através de precipitações seletivas ou eletroquímica [30].

Entretanto a viabilidade econômica de sistemas que utilizam ácido nítrico e água régia concentrados se tornam inviáveis dada a corrosividade da solução e aos gases corrosivos e tóxicos desprendidos durante o processo [29].

A fim de evitar o uso de tais substâncias em alta concentração, métodos alternativos de lixiviação foram estudados.

Para elementos metálicos mais reativos, como cobre, zinco, ferro e estanho, foi desenvolvida a lixiviação ácida, com a utilização de ácidos menos corrosivos. Elementos mais nobres; como ouro, paládio e platina; podem ser lixiviados outros reagentes, capazes de complexá-los em solução [12, 29, 30].

Diversos autores têm estudado a lixiviação ácida com ácido sulfúrico [29]. Entretanto o uso somente de ácido sulfúrico não é suficiente para a lixiviação de metais mais nobres. Para tanto diversos tipos de oxidantes ou íons são adicionados em solução para melhorar a capacidade de lixiviação do ácido sulfúrico.

Oh *et al.* [31] realizaram um processo em duas etapas. A primeira com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio como agente oxidante. As concentrações utilizadas foram entre 0,25 molar e 2 molar para o ácido sulfúrico e 0,05 molar e 0,2 molar para o peróxido de hidrogênio. As temperaturas utilizadas foram entre 65 °C e 85 °C.

A segunda etapa foi realizada para a lixiviação seletiva do Au e Ag, sendo realizada com tiouréia de amônio, ácido sulfúrico e hidróxido de amônio [31].

A eficiência do processo foi de 100% para Cu e Zn, 95% para Fe, Ni e Al na lixiviação por H_2SO_4 .

Silvas *et al.* [32] descreveram seu processo também com o uso de duas etapas de lixiviação, porém ambas com ácido sulfúrico. A diferença entre as etapas de lixiviação está no fato da primeira ser realizada somente com ácido sulfúrico 1 molar, enquanto a segunda foi realizada com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio como agente oxidante. O peróxido é adicionado periodicamente, ao invés de ser colocado em solução no começo da reação, numa temperatura de 75 °C.

A eficiência do processo foi de 100% para o Cu, e um fator de recuperação de 98,46% para a fração metálica.

Birloaga *et al.* [33], por sua vez, realizaram testes com H_2SO_4 em meio oxidante, sendo este o peróxido de hidrogênio, variando as concentrações de peróxido e de ácido e a temperatura.

A máxima extração de Cu foi de 76,12%, obtida em uma condição de concentração de ácido 2 molar, temperatura de 30 °C e 20 mL de peróxido.

Ainda é possível ver outros oxidantes sendo utilizados para possibilitar o ataque químico do ácido sulfúrico a sucata eletrônica. Yazici *et al.* [34], por exemplo, utilizam CuSO_4 e NaCl como agentes oxidantes, obtendo um índice de recuperação de até 99,4%.

Outros autores buscaram outros métodos de aproximação, como Calgaro *et al.*, que utilizaram CO_2 supercrítico combinado com H_2SO_4 e H_2O_2 como agente oxidante. Observou-se uma recuperação de aproximadamente 89 % [35].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo de moagem e lixiviação contou-se com a doação de quinze computadores obsoletos e fora de uso. Dentre eles, foram selecionados doze, da marca Dell, datados de 2006, dotados de placas-mãe e processadores semelhantes.

Para realizar a lixiviação ácida foram tomadas amostras de ambas etapas de cominuição, a fim de compara-las

Um fluxograma do processo realizado pode ser visto na Figura 10.

Figura 10 – Fluxograma do procedimento seguido

4.1 Desmantelamento dos computadores

Inicialmente os gabinetes foram abertos, prosseguindo-se à retirada dos discos rígidos e outros drivers, como os de CD e de disquete. Em seguida, foram retirados os dissipadores, as placas de rede, outras placas do tipo PCI e a fonte. As placas mãe foram as últimas a ser retiradas do gabinete.

Das placas mãe foram então subtraídos o processador, as memórias RAM, e também peças de aço, como o soquete do processador e o painel traseiro, com o objetivo de evitar a degradação das facas do moinho utilizado posteriormente.

4.2 Cominuição das placas-mãe

4.2.1 Cominuição em moinho de facas

A cominuição das placas-mãe eletrônica teve início com a fratura manual de 8 placas-mãe, totalizando 2,00 kg de placas, em quatro a seis pedaços menores, a fim de viabilizar sua introdução no moinho de facas.

O moinho é de fabricação nacional (Rone - modelo NFA 2305) e está ilustrado na Figura 11.

Figura 11 –Moinho RONE modelo NFA2305: (a) vista geral; (b) Vista lateral; (c) Detalhe do interior; (d) detalhe da grade utilizada.

A grade utilizada para a moagem das placas-mãe eletrônica possuía aberturas de 6 mm de diâmetro. Os pedaços de placas foram introduzidos aos poucos no moinho em funcionamento. À medida que o material cominuído passava pela grelha, mais placas eram adicionadas. A moagem foi finalizada com o encerramento da passagem de material pela grelha.

4.2.2 Cominuição no moinho planetário

Após o processo de cominuição no moinho de facas, parte do material passante pela grade de 6 mm, foi processado no moinho planetário. O moinho planetário utilizado foi da marca Fritsch modelo PULVERISETTE 6. Dada a natureza abrasiva da amostra optou-se por utilizar um recipiente de moagem revestido com carbeto de tungstênio, assim como bolas do mesmo material (20 mm de diâmetro). A escolha de bolas de carbeto de tungstênio são justificadas dada a densidade do WC. Esta densidade proporciona uma maior energia de impacto, quando comparada com as bolas de aço, necessária para a cominuição satisfatória das amostras. Isto foi confirmado através de experimentos realizados previamente.

Na Figura 12 podem ser vistos o moinho, o recipiente e as bolas de moagem utilizados.

(a)

(b)

Figura 12 – (a) Moinho planetário modelo Fritsch Pulverisette 6 (b) Conjunto de moagem utilizado. (I) Selo de teflon (II) Recipiente de aço revestido com carbeto de tungstênio (III) Tampa do recipiente de moagem (IV) Bolas de carbeto de tungstênio.

Amostras de 50 g foram carregadas nos recipientes de moagem, contendo 10 bolas (massa de 600 g), de forma que a razão bola:pó foi 12:1. Esta razão bola:pó foi escolhida por ser tradicionalmente utilizada no laboratório. O recipiente possui um anel de teflon para vedação e seu fechamento ocorreu no próprio moinho, dotado de um dispositivo de trava.

Para esta etapa de cominuição foi utilizado uma atmosfera não controlada, ou seja, o ar ambiente. O controle de temperatura utilizado foi a refrigeração do próprio moinho.

Nenhum agente controlador de processo foi empregado uma vez que o material a ser cominuído não apresentava características dúcteis bem como a fração polimérica das placas-mãe servir como um agente controlador de processos intrínseco.

Diferentes amostras foram cominuídas em tempos de 15 min, 30 min, 60 min, 120 min e 240 min, com pausas de 15 min a cada 15 min de moagem, com reverso e rotação de 450 rpm.

Após cada cominuição, as amostras foram separadas em três frações de tamanho por peneiramento manual e pesadas a fim de realizar o controle de massa e constatar a evolução da moagem conforme o tempo. Foi utilizada uma peneira de 10 mesh (abertura de 2 mm) e outra de 60 mesh (abertura de 0,250 mm). Dessa forma, obteve-se uma fração denominada grossa (retida na peneira de 10 mesh), uma fração média (passante pela peneira de 10 mesh, mas retida na peneira de 60 mesh), e uma fração fina (passante pela peneira de 60 mesh).

As três frações foram submetidas à digestão ácida a fim de determinar a fração metálica de cada uma por meio da comparação entre as massas antes e depois da digestão. Uma amostra da fração fina foi encaminhada para análise termogravimétrica para se determinar a fração polimérica.

4.3 Digestão e lixiviação das frações cominuídas

4.3.1 Preparação das soluções ácidas

As digestões para análise foram realizadas em água régia concentrada (12,7 M) e ácido nítrico concentrado (16 M). A preparação da solução de água régia consistiu em adicionar três partes de ácido clorídrico para uma parte de ácido nítrico, sendo esta solução utilizada logo após a preparação.

O ácido nítrico utilizado não necessitou preparação pois este foi utilizado na mesma concentração encontrada no frasco.

Para as lixiviações ácidas foram preparados 4 litros de uma solução de ácido sulfúrico 2 M em água deionizada.

4.3.2 Processo de digestão das amostras

As amostras foram digeridas em água régia concentrada por um período de 12 horas. Após este período as amostras foram filtradas e lavadas e seu resíduo digerido novamente em ácido nítrico concentrado por mais 12 horas. Em ambas as digestões se utilizou excesso de ácido, numa proporção líquido:sólido de 10 mL:1 g.

Após o período de digestão em ácido nítrico as amostras foram lavadas novamente com água e colocadas para secar em estufa a 60 °C. por 24 horas, sendo pesadas logo em seguida.

A digestão dessas amostras cominuidas se fez necessária para determinar a quantidade de ácido que seria necessário utilizar durante as lixiviações ácidas.

Este mesmo processo de digestão foi utilizado novamente nos resíduos das amostras de lixiviação, a fim de determinar a quantidade de metal retirada em cada procedimento de lixiviação.

4.3.3 Procedimento de lixiviação

Para o procedimento de lixiviação foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Dois balões de lixiviação de 5 L (fundo chato) com 5 bocas esmerilhadas, sendo 4 menores satélites a uma quinta maior
- Duas placas de aquecimento com agitador magnético
- Papel alumínio
- Dois termômetro
- Quatro Condensadores de refluxo
- Sistema de água refrigerada
- Dois peixinhos para agitador magnético (grande)
- Dois funis de filtração
- Dois funis de Büchner
- Papeis de filtro
- Bomba de vácuo

Os reagentes utilizados na lixiviação foram

- Quatro litros de solução de ácido sulfúrico 2 M,
- Dois litros de álcool etílico absoluto
- Dois litros de peróxido de hidrogênio a 120 volumes.

Cada balão de lixiviação foi montado sobre uma chapa de aquecimento recoberta com papel alumínio. Pela abertura grande foi introduzido 1 L de solução de ácido sulfúrico, sendo esta abertura fechada logo em seguida por uma tampa de vidro esmerilhada. Em duas das bocas menores de cada um dos balões foram acoplados dois condensadores de refluxo. Numa terceira boca foi introduzido um termômetro até que este estivesse a aproximadamente 1 cm do fundo do balão, submerso na solução. A quarta boca pequena foi simplesmente tampada.

Uma fotografia da montagem dos balões de lixiviação pode ser vista na Figura 13.

Figura 13 – Fotografia dos balões de lixiviação com os condensadores de refluxo acoplados, termômetro inserido e solução de ácido sulfúrico já adicionada.

Após a montagem, a solução de ácido sulfúrico foi aquecida até a temperatura de 90 °C, sob agitação, e somente então as amostras foram adicionadas em cada balão.

No primeiro balão foi adicionada uma amostra da placa mãe cominuída em moinho de facas e no segundo balão foi adicionada uma amostra de placa mãe cominuída em moinho de facas e em moinho planetário. A fração utilizada foi a fração fina (menor que 60 mesh), cominuída no planetário por 240 min.

Após inserir as amostras nos respectivos balões de lixiviação, contendo a solução de ácido sulfúrico, formou-se uma grande quantidade de espuma, recobrindo tanto as paredes do balão quanto o termômetro. Para a limpeza borrifou-se etanol, que propiciou também uma diminuição da tensão superficial da solução, molhando a amostra. solução.

As amostras foram lixiviadas por oito horas, sendo a temperatura mantida entre 92 °C e 95 °C, sob agitação constante. A cada hora foi recolhida uma alíquota de 10 mL de cada uma das lixiviações, para acompanhamento da cinética de reação. Estas alíquotas foram armazenadas em recipientes de vidro cobertos com papel alumínio, a fim de se evitar qualquer tipo de reação indesejada ou precipitação após o processo de lixiviação.

Uma imagem dos balões de lixiviação durante o processo de lixiviação pode ser vista na Figura 14.

Figura 14 – Balões de lixiviação durante o processo de lixiviação das placas-mãe cominuidas em moinho de facas (esquerda) e planetário (direita).

Pode-se perceber na Figura 14 que parte das amostras ainda está aderida à parede do balão de lixiviação. Caso não seja utilizado etanol para a limpeza das paredes, a leitura torna-se praticamente impossível.

Ao termino desta primeira lixiviação as amostras foram filtradas, lavadas e secadas em estufa a 60 °C por 24 horas. Os balões de lixiviação, já limpos, foram montados novamente, seguindo exatamente a mesma montagem da lixiviação anterior. e foram adicionados um litro.

Uma segunda lixiviação foi realizada com 1L de solução de ácido sulfúrico a 2 M, porém agora com a adição de 15 mL de peróxido de hidrogênio 120 volumes a cada 15 minutos. Tal procedimento teve como objetivo propiciar uma operação em meio oxidante, o que altera o potencial da solução, permitindo a lixiviação do cobre e outros metais que não seriam lixiviados pela solução em meio não oxidante.

Após o aquecimento da solução foram adicionados os resíduos da primeira lixiviação e se aguardou a homogeneização da amostra com a solução ácida. Novamente as paredes foram limpas com etanol e então os primeiros 15 mL de peróxido de hidrogênio foram adicionados, o que se repetiu a cada 15 minutos a fim de manter o meio de lixiviação oxidante.

Alíquotas de cada licor foi recolhida a cada hora a fim de acompanhar a cinética de reação, e armazenadas como anteriormente.

4.4 Caracterização das amostras

Uma amostra da fração fina do pó das placas-mãe recolhido após a cominuição por 4 h no moinho planetário foi encaminhado para análise termogravimétrica a fim de determinar sua porcentagem de material orgânico, ou polimérico. A amostra foi aquecida até 900 °C com uma taxa de 10 °C/min sob fluxo de ar sintético (atmosfera oxidante).

Uma amostra da fração fina retirada após 4 h de cominuição no moinho planetário foi analisada no microscópio eletrônico de varredura (MEV) para verificar a morfologia e distribuição das frações metálicas, poliméricas e cerâmicas na amostra.

Os licores de digestão e de lixiviação foram analisados por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-EOS) para a determinação dos elementos Cu, Fe, Pb, Sn e Al.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 cominuição no moinho de facas

Nos fragmentos resultantes da cominuição das placas-mãe no moinho de facas, utilizando grelha de 6 mm, pode-se perceber que os componentes contidos nas placas foram cominuidos com sucesso (Figura 15).

Figura 15 – Morfologia das placas-mãe após a moagem em moinho de facas.

Dos 2 kg de placas-mãe cominuídas, foram recolhidos 1,9 kg de fragmentos passantes pela grelha. 70 g não passaram pela grelha e 30 g foram perdidos. A retenção de 70 g de material na grelha ocorreu em razão de seu pequeno volume, que dificulta o arraste e posicionamento entre as facas e a grelha. A perda de 30 g foi causada pelo escape de material e pela eventual abertura da trava de segurança, que exigia limpeza e abertura do moinho antes do prosseguimento da operação.

Os fragmentos obtidos com a cominuição em moinho de facas foram submetidos a uma segunda etapa de cominuição, em moinho de alta energia do tipo planetário. A cominuição em moinho de facas é importante para a eficiência da cominuição em moinho planetário, dependente do tamanho inicial dos fragmentos.

5.2 Cominuição no moinho Planetário

Após a cominuição em moinho de facas, parte dos fragmentos foram submetidos a uma segunda etapa de cominuição em moinho de alta energia do tipo planetário. Após cada etapa de moagem também foi percebida uma pressão positiva (escape de gás) ao se abrir o recipiente de moagem, o que sugere decomposição de algum composto orgânico (por aquecimento e/ou reação com o ar atmosférico), com liberação de voláteis.

O material recolhido do recipiente do moinho planetário foi classificado em três frações (grossa, média e fina), de acordo com a faixa granulométrica, conforme indicado na Tabela 1. A evolução da cominuição conforme o tempo pode ser vista na Figura 16.

Tabela 1 – Faixas granulométricas das frações separadas após a cominuição em moinho planetário.

Designação	Abertura da peneira de retenção	Abertura da peneira passante
grossa	18 mesh (1 mm)	¼ pol. (6,35mm)
média	60 mesh (0,250 mm)	18 mesh (1 mm)
fina	0 (Fundo)	60 mesh (0,250 mm)

Figura 16 – Evolução das frações grossa, média e fina em função do tempo de cominuição.

Os resultados da Figura 16 evidenciam que quanto maior o tempo de moagem, maior será a proporção da fração fina, ou seja, mais fino será o material recolhido após a moagem, como esperado. As frações grossa e média seguem a mesma tendência. Isso ocorre porque o material polimérico da placa serve como agente controlador de processo, evitando ou diminuindo assim a soldagem dos fragmentos metálicos e favorecendo sua fratura, o que acarreta no aumento da fração mais fina.

Se por um lado foi possível atingir mais de 90 % em peso da fração fina após 4 horas, as frações média e grossa totalizaram juntas cerca de 76 % do material após 30 minutos de cominuição no moinho planetário...

Ainda é possível ver que houve uma pequena perda no processo de moagem de alta energia, oriunda da retirada da amostra do recipiente e do peneiramento posterior e não em decorrência da moagem em si.

O aspecto das três frações após a cominuição em moinho planetário pode ser visto na Figura 17.

Figura 17 – Material retirado do moinho planetário: (a) fração grossa; (b) fração média; (c) fração fina.

A fração grossa (Figura 17a) não apresenta alterações significativas em relação ao material de partida (moinho de facas). Entretanto é possível perceber que o processo de cominuição no moinho planetário se inicia nas bordas dos fragmentos, mais propensas à ruptura causada pelo impacto das bolas de carbeto de tungstênio.

A fração média mostrou-se constituída principalmente de fragmentos achatados, ou “flakes” (Figura 17b). Tal formato é indicativo de um estágio mais avançado de moagem, sobretudo dos metais presentes nas placas-mãe. A ductilidade de tais metais faz com que haja apreciável deformação plástica antes de ruptura, originando os “flakes”. Uma vez deformados e encruados, os fragmentos se rompem, gerando um pó relativamente fino, como apresentado na Figura 17c.

A fração fina apresenta uma coloração bem escura, característica que sugere uma elevada área de superfície específica. Além da coloração escura pode-se notar que existem pequenos pontos brilhantes na amostra, oriundos das partes metálicas.

A fração fina apresentou uma dificuldade muito grande de ser molhada, constatada nas vezes em que foi necessário realizar algum processo em meio aquoso, o que foi contornado com a adição uma pequena quantidade de etanol..

A fração fina foi analisada no microscópio eletrônico de varredura (MEV), a fim de se verificar a forma das partículas resultantes e o grau de dispersão do metal no pó das placas-mãe.

A análise no MEV mostra que a cominuição resultou em um material relativamente uniforme e finamente particulado como mostrado na Figura 18

Figura 18 – Imagens de elétrons retroespalhados dos aglomerados de partículas cominuídas provenientes da fração fina: (a) Aglomerado de partículas de material condutor e não condutor; (b) Detalhe de partícula metálica envolta em material não condutor; (c) e (d) Detalhe de (a) em maiores magnificações.

É possível notar algumas partes de fibras nas micrografias. As partículas metálicas apresentam forma irregular, mas dispersão homogênea. Pode-se notar também que existe muita superfície metálica exposta, o que deve permitir, em teoria, uma maior reatividade da amostra, o que pode significar uma maior cinética química.

5.3 Digestão em água régia dos pós cominuidos

A fração metálica total na placa-mãe, determinada através da digestão por 24 h da placa cominuída em moinho de facas sob agitação em água régia e ácido nítrico, foi de 36 %.

Após a digestão em água régia e ácido nítrico determinou-se quantidade de metal presente nas frações média e fina em 52% e 33%, respectivamente. Isto é um indício de que na fração média estão partículas metálicas deformadas plasticamente, mas que ainda não sofreram ruptura severa. As partículas mais finamente rompidas estão na fração fina.

5.4 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica da fração fina da amostra cominuída no moinho planetário por 4 hs demonstra que a fração volátil é de aproximadamente 42% como mostrado na Figura 19.

Figura 19 – Análise termogravimétrica da fração fina cominuída no planetário por 4 h.

É evidente que existem duas etapas distintas de perda de massa. A primeira é mais intensa (cerca de 30%) e ocorre de maneira mais rápida, ou seja, com intervalo de temperatura mais estreito. Essa curva representa a pirolise do material e a formação de carvão [42]. A segunda é mais branda (12%) e se estende por cerca de 250°C. Essa curva representa a perda de massa pela combustão do carvão formado. O pequeno ganho de massa presente após 600 °C pode ser atribuído à oxidação da fração metálica presente na amostra.

A perda de massa decorrente da digestão da amostra em água régia foi de 36 %, sendo possível determinar as frações polimérica (voláteis), metálica e cerâmica da amostra de circuito eletrônico, sendo essas 42 %, 36 % e 22 % respectivamente.

5.5 Análises Químicas de ICP-OES

As análises de ICP – OES do licor lixiviado permitiram avaliar a evolução da concentração do Cu, Fe, Ni, Sn e Ag durante o processo de lixiviação em ácido sulfúrico sem peróxido, e com a presença de peróxido. A evolução da concentração de cobre é mostrada na Figura 20.

Figura 20 – Evolução das concentrações de Cobre durante as lixiviações sem a presença de peróxido (esquerda) e com a presença de peróxido (direita)

O cobre foi lixiviado tanto na lixiviação sem peróxido quanto na lixiviação com peróxido, entretanto a quantidade lixiviada durante a lixiviação sem peróxido foi substancialmente menor. Uma análise do diagrama de Pourbaix do cobre indica que, em condições normais, o cobre não seria lixiviado pela solução ácida sem a presença do peróxido. A pequena porcentagem lixiviada durante a lixiviação sem peróxido indica que a lixiviação que ocorreu foi devido a dissolução de oxigênio na solução ácida, o que causa o aumento do potencial da solução e consequentemente a lixiviação do cobre.

A Figura 20 ainda demonstra que a quantidade de cobre lixiviado durante a reação sem peróxido chega a ser quase cinco vezes maior na lixiviação das placas cominuidas em moinho planetário do que nas placas cominuidas apenas em moinho de facas. Essa diferença ocorre devido a grande diferença de área superficial decorrente dos diferentes processos de cominuição. Essa área superficial não influencia apenas a quantidade de metal lixiviado, mas também a velocidade na qual esse metal é lixiviado, pois em apenas duas horas pode-se ver que a amostra cominuida no moinho planetário apresenta uma concentração maior

do que a máxima concentração atingida pela amostra cominuída apenas no moinho de facas.

A lixiviação com a presença de peróxido confirma a tendência notada na lixiviação sem peróxido. A amostra cominuída em moinho planetário apresenta uma quantidade máxima de material retirado aproximadamente de uma vez e meia quantidade lixiviada na amostra cominuída apenas em moinho de facas, sendo que a cinética de reação, para a amostra cominuída em moinho planetário, é bem maior do que na amostra cominuída no moinho de facas. Pode-se notar que em apenas uma hora a porcentagem de cobre lixiviado na amostra cominuída em moinho planetário foi superior a máxima porcentagem atingida pela amostra cominuída no moinho de facas, sendo que esta porcentagem precisou de cinco horas para ser atingida.

Apesar da quantidade lixiviada da amostra cominuída em moinho planetário ser bem maior do que a quantidade lixiviada da amostra cominuída no moinho de facas, ambas apresentam o mesmo perfil de evolução da quantidade de metal lixiviado.

A evolução das porcentagens de níquel lixiviado são apresentadas na Figura 21.

Figura 21 – Evolução das concentrações de Níquel durante as lixiviações sem peróxido (esquerda) e com peróxido (direita)

O níquel apresenta um comportamento diferente do cobre. Durante a lixiviação sem a presença de peróxido uma quantidade substancialmente maior de metal foi lixiviado da sucata, quando comparado a lixiviação do cobre (As

concentrações de Ni na amostra lixiviada sem peróxido não são tão baixas como no caso do Cu (0,45% no cobre contra aproximadamente 20% no níquel).

Essa diferença pode ser explicada pelo diagrama de Pourbaix, aonde a zona de corrosão do níquel é maior do que a do cobre, exigindo um potencial menor para que a corrosão ocorra.

Assim como no caso do cobre, o níquel apresenta um desempenho melhor na amostra cominuída em moinho planetário quando comparado com o a amostra cominuída no moinho de facas em ambas lixiviações.

Na lixiviação sem presença de peróxido a quantidade lixiviada na amostra do planetário cerca de cinco vezes maior do que a quantidade lixiviada na amostra cominuída no moinho de facas. Na lixiviação com peróxido a diferença foi menor, entretanto numericamente maior, sendo de aproximadamente 99% para a amostra cominuída em moinho planetário e 64% para a amostra cominuída no moinho de facas.

Assim como na lixiviação do cobre, a evolução da lixiviação do níquel apresenta uma velocidade de reação muito maior para o material cominuído no moinho planetário. Essa diferença provavelmente se deve a maior área superficial nesse material.

A Figura 20 mostra a evolução da lixiviação do Fe com o tempo para lixiviações sem e com peróxido.

Figura 22 – Evolução das concentrações de Ferro durante as lixiviações sem peróxido (esquerda) e com peróxido (direita)

O ferro foi quase totalmente lixiviado na amostra cominuida no planetário durante a lixiviação sem peróxido. A evolução da concentração de ferro solúvel na lixiviação sem peróxido foi semelhante, apresentando uma evolução parecida, mesmo que deslocada.

Nota-se que a porcentagem de ferro lixiviado sem peróxido na amostra cominuida no planetário atingiu cerca de 91%, enquanto a amostra cominuida no moinho de facas atingiu cerca de 75%.

Essa diferença foi diminuída durante a lixiviação com a presença de peróxido, chegando a 93%, na amostra cominuida no planetário, contra 91%, na amostra cominuida no moinho de facas.

Ao contrário do cobre e do níquel, o ferro apresenta uma faixa de oxidação muito maior no diagrama de Pourbaix, sofrendo corrosão em situações de menor potencial da solução e maior pH, o que justifica a lixiviação do ferro em solução sem a presença de peróxido.

O fato de o ferro ter sido majoritariamente lixiviado durante a lixiviação com peróxido, no caso da amostra cominuida no moinho de facas, se deve ao fato de existir mais ferro disponível durante a lixiviação.

A evolução do estanho durante as lixiviações é apresentada na Figura 23.

Figura 23 – Evolução do Sn das lixiviações sem a presença de peróxido (esquerda) e com a presença de peróxido (direita)

O estanho apresenta um comportamento muito distinto para as duas amostras cominuidas. Enquanto a amostra cominuida no moinho planetário teve

uma evolução relativamente rápida durante a lixiviação sem peróxido, atingindo 88% no final da lixiviação, a amostra cominuída no moinho de facas apresenta uma evolução até 22%, praticamente estável após a primeira hora.

Durante a lixiviação com a presença de peróxido não houve evolução significativa na concentração do estanho lixiviado, tanto na amostra cominuída em moinho de facas como na amostra cominuída em moinho planetário. Ambas se mantiveram praticamente estáveis, com pequenos avanços. Após a lixiviação em meio oxidante da amostra cominuída em moinho de facas apresentou um incremento de aproximadamente 10%, chegando a um total de 32% do total, enquanto a amostra cominuída no planetário apresentou um incremento de aproximadamente 7%, chegando a 95% de estanho lixiviado.

A prata, durante a lixiviação sem peróxido, não foi lixiviada, dado que não foi possível detectar prata na amostra. Esse resultado já era esperado, dado que é necessário um potencial relativamente alto (0,25 V) para propiciar a ionização, e, conseqüentemente, lixiviação da prata.

Entretanto, para a lixiviação com peróxido, houve uma evolução na quantidade de prata lixiviada, como mostrado na Figura 24.

Figura 24 – Evolução da Ag durante a lixiviação com a presença de peróxido.

O processo de cominuição no moinho planetário se mostra mais propício à lixiviação da prata, tendo um rendimento máximo de 95% na amostra cominuída no planetário, contra 55% no caso da amostra cominuída no moinho de facas.

Essa diferença ocorre pela diferença de granulometria, que altera a área superficial.

Em todos os casos analisados a cominuição no moinho planetário propiciou uma maior quantidade e maior quantidade de material lixiviado.

A única discrepância, nesse sentido, é a lixiviação do ferro na presença de peróxido. Entretanto essa discrepância pode ser explicada pela maior disponibilidade de ferro na sucata após a lixiviação sem peróxido.

6 CONCLUSÃO

A cominuição no moinho planetário foi efetiva em diminuir o tamanho de partícula das placas-mãe abaixo de 60 mesh, especialmente após 4 horas, quando a fração em massa de material fino chegou a 92%.

A cominuição das placas-mãe no moinho planetário propiciou aumento substancial da cinética de reação da lixiviação dos metais. Esse aumento foi constatado pelo fato das concentrações de metais se elevarem muito mais rapidamente nas amostras cominuídas no moinho planetário em relação às cominuídas no moinho de facas. A diferença foi substancial, uma vez que as concentrações atingidas na amostra cominuída em moinho planetário após três horas foi atingida pela amostra cominuída no moinho de facas, após seis a oito horas.

A quantidade de metal lixiviado nas placas-mãe cominuídas no moinho planetário foi substancialmente maior. Isso fica evidente quando se compara as eficiências de retirada da fração metálica das amostras cominuídas em moinho de facas e planetário. Esses valores foram de 99,3 % na amostra cominuída no planetário contra 41,40 % para a amostra cominuída no moinho de facas para o Cu; 98,9 % contra 60,2 % para o Ni e de 93,6 % contra 83,9 % para o Sn.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] TUNCUK, A.; STAZI, V.; AKCIL, A.; YAZICI, E. Y. DEVECI, H. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: hydrometallurgy in recycling. **Miner. Eng.**, v. 25, p. 28-37, 2012.
- [2] BALDÉ, C.P.; WANG, F.; WONG, J; KUEHR, R.; HUISMAN, J. The global e-waste monitor – 2014, United Nations University, **IAS – SCYCLE**, Bonn, Germany, 2015. Disponível em: <<https://i.unu.edu/media/unu.edu/news/52624/UNU-1stGlobal-E-Waste-Monitor-2014-small.pdf>>. Acesso em: XX mês (3 primeiras letras). Ano.
- [3] StEP (Solving the E-waste Problem) - UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMM & UNITED NATIONS UNIVERSITY. Recycling – from e-waste to resources. **Solving the E-Waste Problem (StEP) Report**. Berlim: UNEP-UNU, 2009. Disponível em: <http://www.ewasteguide.info/files/UNEP_2009_eW2R.PDF>. Acesso em: 16 mês Nov. Ano.2017
- [4] BALDÉ, C.P.; KUEHR, R.; BLUMENTHAL, K.; FONDEUR GILL, S.; KERN, M.; MICHELI, P.; MAGPANTAY, E.; HUISMAN, J. E-waste statistics: Guidelines on classifications, reporting and indicators. United Nations University, **IAS - SCYCLE**, Bonn, Germany, 2015. Disponível em: <>. Acesso em: 16 mês Nov. Ano.2017
- [5] LUNDGREN, K. **The global impact of e-waste**: Addressing the challenge. Genebra: ILO, 2012. Disponível em: <http://www.ilo.org/wcmsp5/groups/public/---ed_dialogue/---sector/documents/publication/wcms_196105.pdf>. Acesso em: 16 mês Nov. Ano.2017
- [24] INTERNATIONAL Labour Office, Special Action Programme to Combat Forced Labour (SAP-FL). **ILO global estimate of forced labour**: results and methodology. Genebra: ILO, 2012. Disponível em: <http://apflnet.ilo.org/resources/ilo-global-estimate-of-forced-labour-2012-results-and-methodology/at_download/file1>. Acesso em: 16 mês Nov. Ano.2017.
- [6] BIRLOAGA, I.; DE MICHELIS I.; FERELLA, F.; BUZATU, M.; VEGLIÒ, F. Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery, **Waste Manag.**, v. 33, p. 935-941, 2013.
- [7] SOLVING the E-Waste Problem (StEP) White Paper. One Global Definition of E-waste. Disponível em: <<http://www.step->

initiative.org/files/step_documents/StEP_WP_One%20Global%20Definition%20of%20E-waste_20140603_amended.pdf>. Acesso em: 16 mês Nov. Ano.2017.

[8] DIRETIVA 2012/19/UE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 4 de julho de 2012 relativa aos resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE) (reformulação) (Texto relevante para efeitos do EEE), **Jornal Oficial da União Europeia**, v. 197, p. 38-71, 2012. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32012L0019&from=EN>>. Acesso em: 16 mês Nov. Ano.2017.

[9] CALDAS, M. P, K. **Síntese de nanopartículas de prata a partir da reciclagem de placas de circuito impresso**. 2017. 154 p. Tese (Doutorado em Ciências), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-20072017-151234/en.php>>. Acesso em: 16 mês Nov. Ano.2017

[10] LEUNG, A. O. W.; DUZGOREN-AYDIN, N. S.; CHEUNG, K. C.; WONG, M. H. Heavy Metals Concentrations of Surface Dust from e-Waste Recycling and Its Human Health Implications in Southeast China. **Environ. Sci. Technol.**, v. 42, p. 2674-2680, 2008.

[11] CHAN, J. K. Y.; XING, G. H.; XU, Y.; LIANG, Y.; CHEN, L. X.; WU, S. C.; WONG, C. K. C.; LEUNG, C. K. M.; WONG, M. H. Body Loadings and Health Risk Assessment of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans at an Intensive Electronic Waste Recycling Site in China. **Environ. Sci. Technol.**, v. 41, p. 7668-7674, 2007.

[12] CUI, J.; ZHANG, L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. **Jour. of Hazar. Mat.**, v. 158, p. 228-256, 2008.

[13] FERREIRA JUNIOR, O. L. **Processos de separação de materiais metálicos e não metálicos na reciclagem de resíduos de placas de circuito impresso de microcomputadores**. 2013. 108 p. Dissertação (Mestrado em Ciências), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-19112013-141922/pt-br.php>>. Acesso em: 16 mês Nov. Ano.2017

[14] KASPER, A. C.; Berselli, G. B. T.; Freitas, B. D.; Tenorio, J. A. S.; Bernardes, A. M.; Veit, H. M. Printed wiring boards for mobile phones: Characterization and recycling of copper. **Waste Manag.**, v. 31, p. 2536-2545, 2011.

[15] JADHAV, U. U.; HOCHENG, H. A review of recovery of metals from industrial waste. **Jour. of Achiev. and Manufac. Eng.**, v. 54, n. 2, p. 159-167, 2012.

[16] KAVANAGH, P. F.; Foley, B. F.; McLoughlin, J.; Owens, P; Curran, S. A.; McNamee, C.; Mullins, K. Leaching and Recovering of gold by use of acidotioreation on copper-mine wastes: Laboratory and pilot-plant tests and process modelling. **Hydromet.**, v. 94, p. 441-461, 1994.

[17] FLEMING, C. A. Hydrometallurgy of precious metals recovery. **Hydrometal.**, v. 30, p. 127-172, 1992.

[18] FLEMING, C. A.; MCMULLEN, J.; THOMAS, K. G. Recent Advances in the development of an alternative to the cyanidation process: Tiosulfate leaching and resin in pulp. **Miner. Metall. Process**, v. 20, p. 1-9, 2003.

[19] CUI, J.; FORSSBERG, E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. **Journ. of Hazard. Mater.**, v. B99 p. 243-263, 2003

[20] SURYNARAYANA, C.; Mechanical alloying and milling. **Prog. In Mat. Sci.** v. 46 p. 1-184, 2001

[21] LU, L.; LAI, M. O.; Mechanical Alloying, **Springer US**, 1998

[22] FALCÃO, R. B.; DAMMANN, E. D. C. C.; ROCHA, C. J.; LEAL NETO, R. M. An Investigation on the Mechanical Alloying of TiFe Compound by High-Energy Ball Milling. **Mat. Sci. Forum** v. 660-661 p. 329-334, 2010

[23] CUI, J. FORSSBERG, E.; Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. **Journ. Of Hazard. Mat.** V. B99 p. 243-263, 2003

[24] CHAN, J. K. Y.; XING G. H.; XU, Y; LIANG, Y. CHEN, L. X. WU, S. C. WONG, C. K. C.; LEUNG C. K. M.; WONG, M. H. Body Loadings and Health Risk Assessment of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans at an Intensive Electronic Waste Recycling Site in China. **Environ. Sci. Technol.** v. 41, p. 7668-7674, 2007

[25] ZHANG, K.; SCHNOOR, J. L.; ZENG, E. Y. E-Waste Recycling: Where Does It Go from Here? **Envir. Sci. & Tech.** v. 46 p. 10861-10867, 2012

[26] LEUNG, A. O. W.; DUZGOREN-AYADIN, N. S.; CHEUNG, K. C. WONG, M. H. Heavy Metals Concentrations of Surface Dust from e-Waste Recycling and Its Human Health Implications in Southeast China. **Environ. Sci. Technol.** v. 42, p. 2674-2680, 2008

[27] INTERNATIONAL Labour Office, Special Action Programme to Combat Forced Labour (SAP-FL). **ILO global estimate of forced labour**: results and

methodology. Geneva: ILO, 2012. Disponível em:
http://apflnet.ilo.org/resources/ilo-global-estimate-of-forced-labour-2012-results-and-methodology/at_download/file1>. Acesso em: 20 ago. 2017.

[28] Baldé, C.P., Forti V., Gray, V., Kuehr, R., Stegmann, P. : The Global E-waste Monitor – 2017, United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna. Disponível em <http://www.itu.int/en/ITU-D/Climate-Change/Documents/GEM%202017/Global-E-waste%20Monitor%202017%20.pdf>
 Acesso em 07/12/2017

[29] KAYA, M. Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes. **Waste Mang.** V. 57 p. 64-90 2016

[30] AKCIL, A.; ERUST, C.; GAHAN, C. S.; OZGUN, M.; SAHIN, M.; TUNCUK, A.; Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixiviants – A review. *Waste Manag.* DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.017> 2015

[31] OH, C. J.; LEE, S. O.; Selective leaching of valuable metals from waste printed circuit boards. **Jour. Of the air & waste manang. Assoc.** v 53 p. 897-902, 2003

[32] SILVAS, F. P. C.; CORREA, M. M. J.; CALDAS, M. P. K.; DE MORAES, V. T.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S.; Printed circuit board recycling: Physical processing and cooper extraction by selective leaching. **Waste manag.** V. 46 p. 503-510 2015

[33] BIROGA, I.; MICHELIS, I. D.; FERELLA, F.; BUZATU, M.; VEGLIÒ, F.; Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery. **Waste manag.** V. 33 p. 935-941 2013

[34] YAZICI, E. Y.; DEVECI, H.; Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in H₂SO₄-CuSO₄-NaCl solutions. **Hydrometal.** v. 139 p. 30-38 2013

[35] CALGARO, C. O.; SCHLEMMER, D. F.; DA SILVA, M. D. C. R.; MAZIERO, E.V.; TANABE; Fast Copper extraction from printed circuit boards using supercritical carbon dioxide. **Was. Manag.** V. 45 p. 289-297 2015

[36] TAKENO, N.; Geological Survey of Japan Open File Report No.419; Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases. **National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Research Center for Deep Geological Environments.** 2015

[37] HAGELÜKEN, C.; Recycling of Electronic Scrap at Umicore's Integrated Metals Smelter and Refinery. **Erzmetall** v. 59, p. 152–161. 2006

[38] HAGELÜKEN, C. Recycling of Electronic Scrap at Umicore. Precious Metals Refining. **Acta Metall. Slovaca.** 12. 111-120 2006

- [39] KESKINEN, S. Comparison of cyanide and thiosulphate leaching for gold production (a literature review), 2013. Disponível em: <https://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/94208/Comparison%20of%20Cyanide%20and%20Thiosulphate%20Leaching%20for%20Gold%20Production.pdf?sequence=2> Acesso em 25/07/2018
- [40] DAS, S.; Evaluation of wet digestfor quantification of metal content in eletronic **Scrap. Mat. Res.** V.6 p. 64 2017
- [41] GENTIL, V.; Corrosão, **5 edição LTC.** 1996
- [42] QUANA. C.; LIB, A.; GAO, N. Combustion and Pyrolysis of Electronic Waste: Thermogravimetric Analysis and Kinetic Model. **Proc, Envir. Sci.** V. 18 P. 776-782. 2013
- [43] DAI, X.; SIMONS, A.; BREUER, P. A review of copper cyanide recovery technologies for the cyanidation of copper containing gold ores. **Miner. Eng.** V 25 p. 1-13
- [44] FALCÃO, R.B.; DAMMANN, E.D.C.C.; ROCHA, C.J.; DURAZZO, M.; ICHIKAWA, R.U.; MARTINEZ, L.G.; BOTTA, W.J.; LEAL NETO, R.M. An alternative route to produce easily activated nanocrystalline TiFe powder **Intern. Jour. of Hydrogen En.** V. 43 I. 33 2018
- [45] FALCÃO, R.B.; DAMMANN, E.D.C.C.; ROCHA, C.J.; ICHIKAWA, R.U.; DURAZZO, M.; MARTINEZ, L.G; LEAL NETO, R.M Synthesis of TiFe Compound from Ball Milled TiH₂ and Fe Powders Mixtures **Mat. Sci. For.** Vol 802 p. 61-65 2014
- [46] MANIKANDAN, A.; SUBRAMANIANAND, K.S.; PANDIAN, K. Effect of high energy ball milling on particle size and surface area of adsorbents for efficient loading of fertilizer **An Asian Jour. of Soil Sci.** V. 8 I. 2 p. 249-254 2013.
- [47] NEPAPUSHEV, A. A.; KIRAKOSYAN, K. G.; MOSKOVSKIKH, D. O.; KHARATYAN, S. L.; ROGACHEV, A. S.; MUKASYAN, A. S. Influence of High-Energy Ball Milling on Reaction Kinetics in the Ni–Al System: An Electrothermographic Study **Intern. Jour. of Self Prop. High Temp. Synt.**, Vol. 24, No. 1, pp. 21–28 2015
- [48] DIAS, P.; JAVIMCZIK, S.; BENEVIT, M.; VEIT, H.; BERNARDES, A. M.; Recycling WEEE: Extraction and concentration of silver from waste crystalline silicon photovoltaic modules. **Was. Manag.** V. 57 p. 220–225 2016
- [49] ALZATE, A.; LÓPEZ, M. E.; SERNA, C.; Recovery of gold from waste electrical and electronic equipment (WEEE) using ammonium persulfate. **Was Manag.** v. 57 p. 113–120 2016
- [50] GROSSE, A. C.; DICINOSKI, G. W.; SHAW, M. J.; HADDAD, P. R.; Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors (a review). **Hidrometal.** V. 69 p. 1-21 2003