



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO**  
**CENTRO TECNOLÓGICO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E DESENVOLVIMENTO**  
**SUSTENTÁVEL**

**VINÍCIUS COELHO NÓBREGA DA MOTTA**

**EXTRAÇÃO DE COBRE DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO DE  
*TABLETS* POR LIXIVIAÇÃO ÁCIDA E PRECIPITAÇÃO SELETIVA**

VITÓRIA – ES  
2018



VINÍCIUS COELHO NÓBREGA DA MOTTA

**EXTRAÇÃO DE COBRE DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO DE  
TABLETS POR LIXIVIAÇÃO ÁCIDA E PRECIPITAÇÃO SELETIVA**

Dissertação de Mestrado do aluno **Vinícius Coelho Nóbrega da Motta**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável.

Orientadora: Profa. Dra. Luciana Harue Yamane

Coorientador: Prof. Dr. Renato Ribeiro Siman

VITÓRIA – ES  
2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)  
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)  
Bibliotecária: Elem Rodrigues de Oliveira – CRB-6 ES-000537/O

---

M921e Motta, Vinícius Coelho Nóbrega, 1988-  
Extração de cobre de placas de circuito impresso de tablets  
por lixiviação ácida e precipitação seletiva / Vinícius Coelho  
Nóbrega Motta. – 2018.  
80 f. : il.

Orientador: Luciana Harue Yamane.  
Coorientador: Renato Ribeiro Siman.  
Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia e  
Desenvolvimento Sustentável) – Universidade Federal do Espírito  
Santo, Centro Tecnológico.

1. Cobre. 2. Lixo eletrônico – Reaproveitamento. 3. Aparelhos  
e materiais elétricos - Catálogos. 4. Precipitação (Química). 5.  
Metais – Reaproveitamento. 6. Produtos reciclados. I. Yamane,  
Luciana Harue. II. Siman, Renato Ribeiro. III. Universidade Federal  
do Espírito Santo. Centro Tecnológico. IV. Título.

CDU: 628

---

Maria Marques Coelho, minha querida avó que sempre me lembrava “o que mais precisamos nesse mundo é amor.”. Descanse em paz.

Aloysio Nóbrega da Motta e Lucia Coelho Motta, meus amados pais.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por me conceder a vida, a vontade e a oportunidade de estudar, e me sustentar durante todo esse trajeto. Aos meus amados pais e irmãs e à minha esposa, por estarem sempre ao meu lado e me mostrarem seu amor e apoio incondicional. Aos meus amigos, minha segunda família, que acompanharam de perto todo o caminho percorrido e me apoiaram em todos os momentos. A todo o grupo de colaboradores da UFES, que me auxiliaram me ensinaram durante todo meu percurso. A FAPES, pela bolsa de mestrado concedida, a empresa EUROFINS e o LEA/LABPETRO e todos os colaboradores, pelo apoio técnico durante a pesquisa. Aos professores Luciana Harue Yamane e Renato Ribeiro Siman, pelo amparo e contribuições para o meu desenvolvimento acadêmico e intelectual.

“A persistência é o caminho do êxito”

Charles Chaplin

## RESUMO

Resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE) são definidos como equipamentos elétricos ou eletrônicos, que chegaram ao final de sua vida útil e/ou entram em desuso, ficando obsoletos. O constante aumento na geração de REEE é causado em função dos avanços tecnológicos, da obsolescência programada, do modelo de consumismo atual, dentre outros fatores. Os *tablets*, por terem sido lançados no mercado em 2010, se tornaram um tipo recente de REEE. No entanto, assim como *smartphones*, *laptops* e *desktops*, possuem uma placa de circuito impresso (PCI), que é o componente presente nos equipamentos eletroeletrônicos que concentram os metais de interesse econômico. No trabalho foi realizada uma caracterização física e química dos *tablets*. Também foram avaliadas as condições ótimas de extração de cobre, através da lixiviação ácida utilizando ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), bem como um balanço de massa para a precipitação seletiva do íon cobre II. A concentração dos metais foi determinada por espectroscopia de emissão atômica, com plasma acoplado indutivamente (ICP OES), sendo que o cobre foi determinado por espectrometria de absorção atômica por chama (AAS). A caracterização física e química das PCI resultou em 31% de polímeros, 33% de cerâmicos e 36% de metais, onde o cobre corresponde a 25,76% em massa. O percentual de extração de cobre, através da lixiviação ácida na condição ótima (razão sólido líquido de 46,7 e  $\text{HNO}_3$  na concentração de 2M) foi de 92,02%. Já na precipitação seletiva, utilizando sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), o percentual de precipitação foi de 99,56% do cobre lixiviado. Dessa forma, o *tablet* pode seguir as rotas de tratamento de reciclagem de *smartphones* e *notebooks*, devido à suas semelhanças físicas e químicas.

**Palavras-chave:** resíduos de equipamentos eletroeletrônicos; placas de circuito impresso; *tablets*; lixiviação ácida; precipitação seletiva.

## ABSTRACT

Waste electrical and electronic equipment (WEEE) are defined as electrical or electronic equipment, which have reached the end of their useful life and / or become outdated, becoming obsolete. The constant increase in the generation of WEEE is caused by technological advances, programmed obsolescence, the current consumerism model, among other factors. Tablets, as they were released in 2010, have become a recent type of WEEE. However, just like smartphones, laptops and desktops, they have a printed circuit board (PCB), which is the component in the electronics that concentrate the metals of economic interest. In the study, a physical and chemical characterization of the tablets was performed. The optimum copper extraction conditions were also evaluated through acid leaching using nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ), as well as a mass balance for the selective precipitation of copper II. The concentration of the metals was determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, (ICP OES), and copper was determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The physical and chemical characterization of ICP resulted in: 31% of polymers, 33% of ceramics and 36% of metals, where copper corresponds to 25.76%. The percentage of copper extraction, through acid leaching in the optimum condition (solid liquid ratio of 46.7 and  $\text{HNO}_3$  in 2M concentration) was 92.02%. In the selective precipitation, using hydrogen sulphide ( $\text{H}_2\text{S}$ ), the percentage of precipitation was 99.56% of the leached copper. In this way, the tablet can follow the recycling treatment routes of smartphones and notebooks, due to their physical and chemical similarities.

**Keywords:** waste electrical and electronic equipment; printed circuit boards; tablets; acid leaching; selective precipitation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Dados de venda de PCs, <i>notebooks</i> e <i>tablets</i> no período de 2011 a 2016 no Brasil .....	25
Figura 2 - Esquema de lixiviação de PCI utilizando LIX 984.....	33
Figura 3 - Fluxogramas de processamento hidrometalúrgico de resíduos de PCI, utilizando $H_2SO_4$ .....	35
Figura 4 - Fluxogramas de processamento hidrometalúrgico de resíduos de PCI, utilizando $HNO_3$ .....	36
Figura 5 - Diagrama de blocos do procedimento experimental.....	39
Figura 6 - <i>Tablets</i> antes e após redução de tamanho.....	41
Figura 7 - PCI após processo de cominuição .....	42
Figura 8 - Amostras de precipitação seletiva .....	49
Figura 9 - Esquema de borbulhamento.....	50
Figura 10 - Esquema representativo do balanço de massa .....	54
Figura 11 - Extração de cobre (%) variando a razão sólido/líquido e a concentração de ácido nítrico .....	58
Figura 12 - Extração de cobre (%) variando a a concentração de ácido nítrico para cada faixa de razão sólido/líquido.....	59
Figura 13 - Gráfico de Pareto das variáveis razão sólido/líquido e concentração molar de $HNO_3$ .....	61
Figura 14 - (a) e (b) Curva de interação entre variáveis para Fatorial Completo e delineamento composto central rotacional.....	63
Figura 15 - Curva de contorno para o modelo fatorial completo .....	64
Figura 16 - Curva de contorno para o modelo delineamento composto central rotacional .....	64
Figura 17 - <i>Boxplot</i> em função da razão sólido/líquido .....	65
Figura 18 - Esquema de eficiência global para extração e precipitação do cobre .....	68

## **LISTA DE GRÁFICOS**

Gráfico 1 - Composição das principais frações de uma PCI.....55

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação dos REEE segundo a União Europeia .....	21
Quadro 2 - Classificação dos de equipamentos elétricos e eletrônicos segundo a ABDI .....	21

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação dos países e suas gerações de resíduos.....	24
Tabela 2 - Composição média dos resíduos de equipamentos eletroeletrônicos .....	26
Tabela 3 - Processos hidrometalúrgico de extração de metais a partir de PCI .....	35
Tabela 4 - Valores utilizados no Delineamento Composto Central Rotacional para dois fatores para ácido nítrico.....	46
Tabela 5 - Valores utilizados no Fatorial Completo para dois fatores para ácido nítrico. ....	46
Tabela 6 - Ensaio do DCCR utilizando valores codificados e aplicados no teste para ácido nítrico .....	47
Tabela 7 - Ensaio do método fatorial completo utilizando valores codificados e aplicados no teste para ácido nítrico .....	47
Tabela 8 - Cálculos para tabela Anova para dois fatores .....	48
Tabela 9 - Composição gravimétrica do lote misto de <i>tablets</i> .....	52
Tabela 10 - Concentração média dos metais de PCI de <i>tablet</i> .....	55
Tabela 11 - Composição metálica de PCI impresso reportados por outros autores.....	56
Tabela 12 - Resultados utilizados no delineamento composto central rotacional para dois fatores para ácido nítrico .....	60
Tabela 13 - Anova para fatorial completo .....	61
Tabela 14 - Anova para delineamento composto central rotacional .....	62
Tabela 15 - Fatores estatisticamente significantes para Fatorial completo .....	62
Tabela 16 - Fatores estatisticamente significantes para delineamento composto central rotacional.....	62
Tabela 18 - Resultado da lixiviação da precipitação seletiva.....	66
Tabela 19 - Cobre precipitado (%) através da precipitação seletiva.....	67

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	Tiosulfato de amônia
°C	Grau Celsius
$\mu\text{m}$	Micrômetro
ABDI	Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial
Al	Alumínio
Au	Ouro
Ba	Bário
cm	Centímetros
Cu	Cobre
CuS	Sulfeto de cobre
$C_v$	Coeficiente de variação.
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
EEE	Equipamentos Elétricos e Eletrônicos
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica de Chama
FAPES	Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo
Fe	Ferro
g	Grama
GL	Grau de liberdade
h	Horas
$\text{H}_2\text{O}_2$	Peróxido de Hidrogênio
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Ácido Sulfúrico
HCl	Ácido Clorídrico
$\text{HNO}_3$	Ácido Nítrico
ICP OES	Espectrômetro de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado
Kg	Quilograma
LACAR	Laboratório de Caracterização Ambiental de Resíduos
LD	Limite de Detecção
LEA	Laboratório de espectrometria atômica
LEMAC	Laboratório de Ensaios de Materiais da Construção Civil
M	Molaridade
mL	Mililitro
mm	milímetros

Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tiosulfato de sódio
Ni	Níquel
Pb	Chumbo
PCI	Placa de Circuito Impresso
REEE	Resíduo Equipamentos Elétricos e Eletrônicos
RoHS	<i>Restriction of Hazardous Substances</i>
RSM	Resíduos sólidos municipais
S/L	Razão Sólido Líquido
SMA	Secretaria de Meio Ambiente
Sn	Estanho
SQ	Soma dos Quadrados
Sr	Estrôncio
UFES	Universidade Federal do Espírito Santo
UNU	Universidade das Nações Unidas
WEEE	<i>Waste of electric and electronic equipment</i>
Zn	Zinco
M	Média

## LISTA DE SÍMBOLOS

$C_{Cu}$	Concentração de Cobre na amostra ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
$M_{\text{amostra}}$	Massa da amostra (g)
$M_{\text{cerâmicos}}$	Massa de material cerâmico (g)
$M_{\text{CNL}}$	Média das massas de cobre não lixiviado (g)
$M_{\text{CP}}$	Média das massas precipitadas de cobre (g)
$M_{\text{CS}}$	Média das massas em solução de cobre (g)
$M_{\text{E}}$	Média das massas de entrada (g)
$M_i$	Massa Inicial da amostra (g)
$M_{\text{metal}}$	Massa de metais na amostra (g)
$M_{\text{sólidos voláteis}}$	Massa de sólidos volatilizados (g)
$P_C$	Percentual de cobre (%)
$P_{Cu}$	Percentual de cobre da caracterização (%)
$P_{CuE}$	Percentual de cobre extraído (%)
$V_a$	Volume do balão volumétrico (mL)
$\sigma$	Desvio Padrão

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>20</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>21</b>
3.1	RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS E ELETRÔNICOS .....	21
3.2	GERAÇÃO DE RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS E ELETRÔNICOS.....	23
3.3	COMPOSIÇÃO DOS RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS E ELETRÔNICOS .....	26
3.4	PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO .....	27
<b>3.4.1</b>	<b>Composição metálica de placas de circuito impresso.....</b>	<b>28</b>
3.5	RECUPERAÇÃO DE METAIS A PARTIR DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO .....	29
<b>3.5.1</b>	<b>Pré-tratamento mecânico.....</b>	<b>30</b>
<b>3.5.2</b>	<b>Processos Pirometalúrgicos .....</b>	<b>30</b>
<b>3.5.3</b>	<b>Processos Hidrometalúrgicos.....</b>	<b>31</b>
<b>3.5.4</b>	<b>Cobre .....</b>	<b>36</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>38</b>
4.1	APRESENTAÇÃO .....	38
4.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	38
<b>4.2.1</b>	<b><i>Etapa 1 - Caracterização das placas de circuito impresso dos tablets.....</i></b>	<b>40</b>
	Fase 1: Coleta, desmontagem e composição gravimétrica dos <i>tablets</i> .....	40
	Fase 2: Pré-tratamento mecânico das placas de circuito impresso de <i>tablets</i> .....	41
	Fase 3: Caracterização das PCI de <i>tablets</i> processadas mecanicamente .....	42

4.2.2	<b>Etapa 2 - Influência da razão sólido/líquido e da concentração de ácido nítrico sobre a lixiviação do cobre de placas de circuito impresso de <i>tablets</i>.</b> .....	44
4.2.3	<b>Modelos matemáticos dos fatores de influência na extração de cobre.</b> .....	46
4.2.4	<b>Etapa 3 - Viabilidade técnica da recuperação do cobre por precipitação seletiva.</b> .....	48
4.3	PARÂMETROS ANALÍTICOS DE MONITORAMENTO.....	51
4.3.1	<b>Determinação da extração de cobre por balanço material</b> .....	51
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	52
5.1	ETAPA 1 - CARACTERIZAÇÃO DAS PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO DE <i>TABLETS</i> .....	52
5.2	ETAPA 2 - INFLUÊNCIA DA RAZÃO SÓLIDO/LÍQUIDO E DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO SOBRE A LIXIVIAÇÃO DO COBRE DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO DE <i>TABLETS</i> . .....	57
5.2.1	<b>Modelos matemáticos dos fatores de influência na extração de cobre</b> .....	60
5.3	ETAPA 3 - VIABILIDADE TÉCNICA DA RECUPERAÇÃO DO COBRE POR PRECIPITAÇÃO SELETIVA.....	65
6	<b>CONCLUSÕES</b> .....	69
7	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	70
	<b>APÊNDICE A - TABELA DE PERCENTUAL DE EXTRAÇÃO</b> .....	83



# 1 INTRODUÇÃO

O consumo de equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE) é crescente, e isso se deve a diversos fatores, dentre eles: as constantes inovações tecnológicas, o comportamento consumista da sociedade, a globalização aliada à dependência tecnológica, o crescimento populacional, o aumento do poder aquisitivo e a obsolescência programada (OLIVEIRA; BERNADES; GERBASE, 2012; BALDÉ *et al.*, 2015). Acompanhando esta tendência de crescimento estão os Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (REEE), que podem ser definidos como todo tipo de equipamento eletroeletrônico danificado, obsoleto ou que tenha chegado ao fim de sua vida útil (WANG *et al.*, 2009; GHOSH *et al.*, 2015; MOHEE *et al.*, 2015).

Relatório divulgado pela Universidade das Nações Unidas (UNU) reportou que em 2014 foram gerados 41,8 milhões de toneladas de REEE em escala global. Desse total, 3 milhões de toneladas referem-se a equipamentos de Tecnologia Informação e Comunicação (TIC), tais como *notebooks*, *tablets* e *smartphones*. Para 2018, Baldé *et al.* (2015) aponta projeções de crescimento de aproximadamente 20% na geração de REEE, podendo alcançar 50 milhões de toneladas do resíduo no mundo.

Entretanto, projeções de geração de REEE podem estar defasadas, uma vez que 60% das pessoas normalmente guardam telefones celulares bem como outros equipamentos eletrônicos que estão fora de uso em suas casas (PANAMBUNAN-FERSE; BREITER, 2013). Sendo assim, os dados de geração apresentados podem ser ainda maiores, uma vez que esses equipamentos não foram contabilizados.

Dentre os equipamentos de TIC, percebe-se que *tablets* vêm tomando o mercado de *notebooks* e *desktops* devido a características como acesso facilitado à internet, além de uma tela que permite leitura em tamanho adequado com boa resolução para demais fins. De 2010 a 2014 a venda desses dispositivos móveis cresceu 800%, descrevendo uma expectativa na mesma proporção para a geração de resíduos oriundos de *tablets* nos próximos anos (ABINEE, 2015; IDC, 2015). Dado o potencial de contaminação que esses REEE imprimem ao meio ambiente, discussões no âmbito técnico e político vem tomando lugar nas discussões sobre o tratamento e disposição final dos REEE (EGUCHI *et al.* 2013; YANG *et al.*, 2015).

Embora os REEE incluam uma ampla variedade de equipamentos, desde geladeira até um telefone celular, todos possuem de maneira geral uma placa de circuito impresso (PCI) (VEIT; BERNADES, 2007). Da mesma forma que os REEE, as PCI têm composição heterogênea, contendo basicamente polímeros, materiais cerâmicos e metais (VEIT, SANT'ANA; MOURA, 2013). Dentre os metais, o cobre é aquele encontrado em maior quantidade, podendo alcançar 20% em massa da PCI (WANG *et al.*, 2009).

Para recuperar os metais presentes nas PCI são utilizados tradicionalmente processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos (YAMANE, 2012; BIRLOAGA *et al.*, 2013; DEVECCI *et al.*, 2010; OH *et al.*, 2003; KINOSHITA *et al.*, 2003; MECUCCI e SCOTT, 2002). Enquanto os processos hidrometalúrgicos utilizam ácidos ou bases para solubilizar metais como cobre, zinco, alumínio e estanho (TENÓRIO *et al.*, 2015), os processos pirometalúrgicos utilizam tratamento térmico para a fusão, total ou parcial, dos metais em diferentes graus de pureza (PIDONE, 2011).

Nas rotas hidrometalúrgicas, após os processos de lixiviação dos metais presentes nas PCI, se faz necessário a separação/precipitação seletiva para recuperação dos metais de interesse econômico ou ambiental (LEWIS, 2010; MOKONE; VAN e LEWIS, 2010; NEGREA *et al.* 2008). Para a precipitação seletiva dos metais em meio aquoso multielementar, é necessário controle de temperatura, pH e adição de agentes precipitantes (LEWIS, 2010; LISTER, WANG, ARDERKO, 2014). Os métodos utilizados podem variar desde aqueles mais simples, porém com pouca seletividade, até processos mais complexos, com maior seletividade (LEWIS, 2010; MOKONE, VAN ;e LEWIS, 2010).

Diferentemente ao grau de conhecimento descrito na literatura acerca da caracterização física e química de *desktops*, *notebooks* e *smartphones*, bem como dos processos empregados para recuperação de metais destes dispositivos eletrônicos, pouco se conhece sobre *tablets*. Desta forma, o gerenciamento adequado do resíduo gerado a partir do descarte desse equipamento apresenta-se como uma incógnita. Dessa forma, a presente pesquisa buscará não só descrever a caracterização química e física desse dispositivo, como também aplicará processos conhecidos de lixiviação ácida e precipitação seletiva na tentativa de recuperar o cobre presente em PCI desse tipo de equipamento.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho foi estudar a recuperação do cobre a partir de PCI de *tablets* obsoletos através da lixiviação com ácido nítrico e precipitação seletiva.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral do trabalho tem-se os seguintes objetivos específicos:

- Determinar a composição gravimétrica de *tablets* obsoletos;
- Caracterizar as PCI de *tablets* obsoletos;
- Avaliar a influência da razão sólido líquido e da concentração de ácido nítrico sobre a lixiviação do cobre de PCI de *tablets*;
- Verificar a viabilidade técnica da recuperação do cobre lixiviado pelo método da precipitação seletiva utilizando  $H_2S$ .

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS E ELETRÔNICOS

Equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE) podem ser definidos como os equipamentos que utilizam fonte de energia elétrica ou campos eletromagnéticos, e quando os mesmos atingem o fim de sua vida útil são considerados resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE) (FIGUEIREIDO, 2009). Na União Europeia foi implementada a diretiva 2002/96/CE, conhecida como WEEE (sigla em inglês de *waste of electric and electronic equipment*), que classifica o REEE em dez categorias, como segue no Quadro 1.

Quadro 1 - Classificação dos REEE segundo a União Europeia

Número	Categoria
1	Grandes eletrodomésticos
2	Pequenos eletrodomésticos
3	Equipamentos de informática e de telecomunicação
4	Equipamentos de consumo
5	Equipamentos de iluminação
6	Ferramentas elétricas e eletrônicas
7	Brinquedos e equipamentos de desporto e lazer
8	Aparelhos médicos
9	Instrumentos de monitorização e controle
10	Distribuidores automáticos

Fonte: UNIÃO EUROPEIA (2003b).

Como o Quadro 1 é amplo e genérico, fez-se necessário uma classificação adequada para os REEE. Em 2012, a Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI) classificou os EEE em quatro categorias, como apresenta no Quadro 2 (ABDI, 2012).

Quadro 2 - Classificação dos de equipamentos elétricos e eletrônicos segundo a ABDI

Classificação	Equipamentos elétricos e eletrônicos
Linha azul	Batedeiras, liquidificadores, ferros elétricos, furadeiras, secadores de cabelo, espremedores de frutas, aspiradores de pó, cafeteiras.
Linha verde	Computadores <i>desktop</i> e <i>laptops</i> , acessórios de informática, <i>tablets</i> e telefones celulares.
Linha Marrom	Monitores e televisores de tubo, plasma, LCD e LED, aparelhos de DVD e VHS, equipamentos de áudio, filmadoras.
Linha Branca	Refrigeradores e congeladores, fogões, lavadoras de roupa e louça, secadoras, condicionadores de ar.

Fonte: ABDI (2012).

Conforme pode ser visto no Quadro 2, os equipamentos eletroeletrônicos são separados de acordo com seu porte, semelhanças de produção e partes internas (composição), além de considerar também a vida útil média (MAZON *et al.*, 2012). Atualmente, os EEE provenientes da linha verde, que incluem *tablets*, *notebooks*, *smartphones*, *desktops*, e acessórios de informática, tem elevado volume de vendas (ABINEE, 2015).

Os *tablets* tornaram-se mundialmente conhecidos com o lançamento do Ipad em 2010, pela companhia Apple (LUT, 2014). Atualmente, os tablets podem ser diferenciados pelo seu sistema operacional, sendo que os mais conhecidos são: iOS (Apple), Windows, Android Linux e Firefox OS. Devido às suas características, os *tablets* vêm disputando o mercado com *notebooks* e *smartphones*, e gradualmente terão maior presença nos REEE (PINGEL *et al.*, 2012). Avanços tecnológicos têm encurtado o ciclo de vida útil destes equipamentos provocando uma rápida troca dos mesmos (UMAIR, 2015; WANG *et al.*, 2013).

Estudos são reportados na literatura sobre o tempo médio de vida útil de *notebooks*, que possuem cerca de cinco anos (BALDÉ *et al.* 2015; PARAJULY; HABIB; LIU, 2016), enquanto os *smartphones* possuem aproximadamente 3,1 anos (IDEC E MARKET ANALYSES, 2013; PARAJULY; HABIB; LIU, 2016), podendo-se estimar que a vida útil de um *tablet* é de 3 a 5 anos. Dessa maneira, os métodos de reciclagem dos mesmos devem ser estudados, a fim de melhorar o desempenho do processo e reduzir os custos envolvidos (FIGUEIREIDO, 2009).

A fim de regulamentar o gerenciamento dos REEE, leis foram implementadas em nível internacional e nacional propondo metas, diretrizes e penalizações. Alguns países possuem leis e diretrizes sobre o gerenciamento do REEE e estabelecem princípios como a logística reversa, responsabilidade estendida do produtor e responsabilidade compartilhada (JAPÃO, 2001; UNIÃO EUROPEIA, 2003b; BRASIL, 2010).

O primeiro exemplo é o Japão, onde desde 2001 está em vigor a *Home Appliances Recycling Law*, cuja lei obriga os produtores e vendedores de eletrodomésticos a recolhê-los após estarem obsoletos e/ou danificados. Com isso o princípio da responsabilidade estendida, com o foco de reduzir o volume de resíduos sólidos urbanos é aplicado (JAPÃO, 2001). Sendo assim, os produtores são obrigados a reciclar tais produtos e os consumidores devem pagar uma taxa de descarte para a

destinação dos mesmos, tais como: TVs, ares condicionados, máquinas de lavar e geladeiras (JAPÃO, 2001).

Já na União Europeia foi criada a diretiva 2002/96/CE, que teve como objetivo minimizar a geração de REEE através da reutilização e da reciclagem. Além de definir taxas de coleta dos REEE de  $4\text{kg.hab}^{-1}\text{.ano}^{-1}$  até o ano de 2006 (UNIÃO EUROPEIA, 2003b). Também na União Europeia foi criada a diretiva 2002/95/CE conhecida com RoHS (*Restriction of Hazardous Substances*), que restringiu o uso de substâncias perigosas, como cádmio, mercúrio, chumbo e outros, em EEE (UNIÃO EUROPEIA, 2003).

No Brasil a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS) trata do gerenciamento dos resíduos sólidos, da gestão integrada e a responsabilidade dos produtores. O artigo 33, inciso VI, da Lei nº 12.305/2010 estabelece que deve ser implementado um sistema de logística reversa para os REEE. Porém, até hoje não foi criado de forma efetiva, ficando os REEE precariamente definidos, comparado a outros países, da mesma forma a quem é atribuída a sua responsabilidade (ABDI, 2012).

No Espírito Santo, a Lei Estadual nº 9.941/2012 obriga a criação de pontos de coleta seletiva para os produtos e componentes eletroeletrônicos, em todos os estabelecimentos que comercializam, representam ou fabricam produtos eletroeletrônicos no Estado. Também determina que as empresas devem implantar a logística reversa, sendo o único estado que estabelece uma meta de reciclagem de  $0,5\text{ kg.hab}^{-1}\text{.ano}^{-1}$  chegando a  $2\text{ kg.hab}^{-1}\text{.ano}^{-1}$  em 2050 (ESPÍRITO SANTO, 2012).

### 3.2 GERAÇÃO DE RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS E ELETRÔNICOS

A geração de REEE segue uma tendência de aumento a cada ano, e isso se deve às constantes inovações dos EEE no mercado. Juntamente com padrão de consumo exagerado, o curto tempo de vida útil desses equipamentos contribui para o crescimento desse tipo de resíduo em alguns países como China, Japão e Índia (FIGUEIREIDO, 2009; JADHAO *et al.*, 2015). Segundo Abinee (2015), a estimativa de geração de REEE é baseada na quantidade de resíduo coletado.

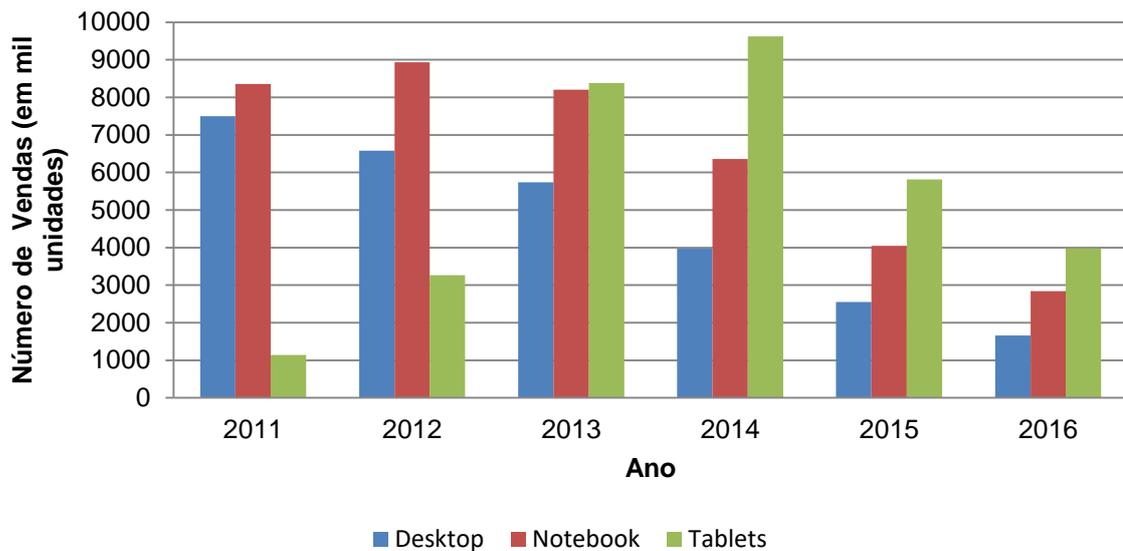
Diferentemente desses países, no Brasil a estimativa de geração de REE é feita pelo número de produtos vendidos formalmente no mercado, estendendo-se para os REEE provenientes da linha verde (*tablets, notebooks, smartphones, desktops* e acessórios de informática). A estimativa realizada através dos dados de venda é imprecisa, pois pode apresentar erros tanto no volume de REEE quanto no momento de geração (ABINEE, 2015). A Tabela 1 mostra o crescimento dos REEE com o passar dos anos, em uma comparação feita entre os anos de 2012 a 2014.

Tabela 1 - Comparação dos países e suas gerações de resíduos

País	RSM geração (kg/per capita) em 2000	REEE geração (kg/per capita) em 2014	REEE geração (milhões de toneladas) em 2012	REEE geração (milhões de toneladas) em 2014
USA	760	22,1	7,1	7,07
China	444	4,4	6,0	6,03
Japão	410	17,3	2,2	2,20
Alemanha	618	21,6	1,8	1,95
Rússia	330	8,7	1,2	1,23
Brasil	365	7,0	1,4	1,41
Reino Unido	560	23,5	1,5	1,51
França	510	22,1	1,4	1,42
Austrália	690	20,0	0,6	0,47
África do Sul	730	6,6	0,3	0,35
Mundo	234	5,4	37,3	41,8

Fonte: Tradução de Tansel (2017). Legenda: RSM - Resíduos sólidos municipais.

Pode ser comparada também na Tabela 1, a diferença na geração de REEE dos países desenvolvidos para os países em desenvolvimento. Atualmente, REEE provenientes da linha verde, como *tablets, notebooks, smartphones, desktops* e acessórios de informática tem aumentado consideravelmente seu volume. Percebe-se pela interpretação da Figura 1 o aumento no Brasil do consumo de alguns EEE da linha verde mensurados desde 2011.

Figura 1 - Dados de venda de PCs, *notebooks* e *tablets* no período de 2011 a 2016 no Brasil

Fonte: Adaptado de ABINEE (2017) e IDC (2015).

Pode-se observar na Figura 1 um crescimento do mercado de *tablets* e a diminuição no mercado de *desktops* e *notebooks*. Tal fato se atribui à busca por equipamentos portáteis com acesso à *internet*. Pesquisas descrevem também que o tamanho da tela pode influenciar a escolha no momento da compra, uma vez que uma tela maior comparada a um *smartphone* facilita a leitura (ABINEE, 2017; IDC, 2015; SARATH *et al.*, 2015).

Assim, como outros EEE quando chegam ao fim da sua vida útil (após serem esgotadas as tentativas de reparo ou entrarem em obsolescência) os *tablets* também são descartados tornando-se REEE. WANG *et al.* (2009) descrevem que o tempo de vida útil de *notebooks* e *desktops* é de 5 a 8 anos. Por outro lado, outras fontes enfatizam que de o tempo de vida útil para celulares e *smartphones* é de 3,1 anos (IDEC; MARKET ANALYSES, 2013; PARAJULY; HABIB; LIU, 2016). Uma problemática dos REEE, é que estes podem conter elementos tóxicos ao meio ambiente e afetar o homem de forma direta ou indireta (FIGUEIREIDO, 2009).

Ao fim da sua vida útil, os EEE podem seguir para etapas de reciclagem e para isso é fundamental que a composição seja conhecida (AMARAL, 2015; TERAZONO, 20015).

### 3.3 COMPOSIÇÃO DOS RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS E ELETRÔNICOS

Apesar dos REEE possuírem composição heterogênea, os mesmos são compostos basicamente por polímeros, cerâmicos e metais. Os REEE podem ser diferenciados em subdivisões. Essas subdivisões ajudam no processo de reciclagem, por exemplo, geladeiras passam por processos de reciclagem diferentes de *smartphones*, mas de forma geral ambos são REEE (ABDI, 2012).

A Tabela 2 foi criada a partir de dados de diversos EEE, tais como geladeira, televisores de tubo, fogões e os equipamentos da linha verde, como *tablets*, *notebooks* e *smartphones*. Entretanto, o peso da linha verde em relação aos outros equipamentos pode ser menor, já que não se sabe a proporção de cada EEE na pesquisa, a quantidade de metais de interesse tem seu valor percentual classificado como “outros”, juntamente com os demais materiais. Dessa forma, para se fazer uma caracterização que incorpore metais de interesse como ouro e prata, a mesma deve ser feita por linha ou até mesmo por equipamento.

Wilkinson *et al.* (2012) realizaram uma estimativa da composição de diversos REEE que pode ser observada na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição média dos resíduos de equipamentos eletroeletrônicos

<b>Material</b>	<b>Composição (%p/p)</b>
Ferro e aço	42,32
Alumínio	19,81
Polímeros	27,53
Cobre	8,92
Estanho	0,48
Níquel	0,04
Cromo	0,02
Prata	0,01
Vidro	0,32
Não inflamáveis	0,04
Outros	0,38
<b>Total</b>	<b>100,00</b>

Fonte: Adaptado de Wilkinson *et al.* (2012).

Quanto aos polímeros, estes estão presentes na carcaça do EEE e/ou nas PCI. Atualmente há uma tendência de mercado para a utilização de polímeros termoplásticos, devido a suas características como: baixo custo, fácil moldagem, facilidade em processamento e sobre tudo, reciclagem (AMARAL, 2015). Nas PCI os polímeros podem ser utilizados como retardante de chama, como por exemplo, para as placas do tipo *Flame Resistant* (FR). Sabe-se também que algumas substâncias

utilizadas para esse fim têm suas concentrações com níveis determinados para atender a legislação (MORARES, 2011).

O material cerâmico é comumente proveniente de capacitores cerâmicos e vidros. As PCI apresentam em sua composição óxidos como silício, alumina, mica e titanato de bário, que tem por objetivo a dissipação de calor (KELLEY E. J, 2008).

Por fim, a concentração metálica varia de acordo com a categoria de REEE. Seguindo Wilkinson (2012), na mesma categoria, a composição pode variar dependendo do modelo e do ano de fabricação para um mesmo resíduo. A reciclagem do ferro/aço e alumínio, que apresentam altos valores percentuais nos REEE, é facilitada por técnicas como eletromagnetismo para o ferro e utilização de separadores de corrente Eddy, para metais não ferrosos como alumínio (MORAES, 2011).

Também observado na Tabela 2, o REEE pode conter componentes tóxicos, tais como chumbo, mercúrio, cromo e cádmio, que, se descartados inadequadamente, podem contaminar o meio ambiente e oferecer riscos à saúde (SANTOS, 2012).

### 3.4 PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO

As PCI são componentes presentes em quase todos os EEE (HALL; WILLIAMS, 2006). Veit (2001) reporta que as PCI podem ser divididas em três partes básicas: a primeira compõe o substrato não condutor; a segunda compõe o circuito de condutores impressos dentro ou sobre o substrato; e a terceira compõe os componentes montados.

Normalmente a parte do substrato não condutor das PCI é formada por fibra de vidro reforçada com resina epóxi, podendo ser do tipo FR-2 ou FR-4 (MELO, RIOS; GUTIERREZ, 2001). Já os componentes montados, tais como *chips*, resistores, capacitores, conectores, entre outros, possuem em suas composições materiais como metais e polímeros (PETTER, VEIT; BERNADES, 2015, ZHANG; FORSSBERG, 1999).

Li *et al.* (2004) afirmam que pode-se encontrar em PCI quase todos os metais presentes em uma tabela periódica. Porém isso inclui os metais que apresentam

toxicidade. Os metais preciosos, como ouro e prata, são utilizados devido às suas características de condutividade térmica e elétrica, e podem ser uma oportunidade de negócio, o que estimula estudos visando a reciclagem de REEE (VEIT, 2001).

Apesar das diferenças entre os tipos de PCI FR-2 (Resina fenólica com carga de papel) e FR-4 (Resina epóxi reforçada com tecido de fibra de vidro) encontradas em EEE, estas normalmente são compostas de 50%p.p de materiais cerâmicos (vidros e óxidos), 20%p.p de polímeros e 30%p.p de metais (PETTER, 2012).

Cucchiella *et al.* (2015) e Reuter *et al.* (2013) estimaram um volume de 20 a 50 milhões de toneladas anuais de REEE ao redor do mundo, sendo 1,2 a 3 milhões apenas de PCI. Pela proporção apresentada, os autores descrevem que da composição dos REEE, aproximadamente 6% em peso deve-se a PCI. Dessa forma, resgatando as informações apresentadas sobre produção em 2014 de REEE no mundo, percebe-se que o Brasil produziu 84,6 mil toneladas de PCI (aproximadamente 3% da produção mundial), ocupando a 7ª posição mundial na geração desse tipo de dispositivo.

Cucchiella *et al.* (2015) afirmam que, dos REEE, os *tablets* e os *notebooks* são os que possuem PCI com maior valor agregado, se comparado com PCI de outros REEE, pois estes apresentam, em sua produção, metais com maior valor de mercado. No Brasil, as PCI são comumente descartadas em aterros sanitários sem tratamento para recuperação dos metais (BIZZO, FIGUEIREIRO; ANDRADE, 2014).

### **3.4.1 Composição metálica de placas de circuito impresso**

As PCI podem variar sua composição de acordo com o REEE. Seus valores percentuais mudam de acordo com o tipo de resíduo, apresentando diversos valores percentuais dessa forma, as faixas de valores encontradas na literatura são reportadas simplificada, da seguinte forma: 35~6,5% cobre, 4~1% estanho, 20~1,4% ferro, 10~0,3% níquel, 5,5~0,8% chumbo, 14~2% alumínio, 1~0,15% zinco (VEIT, 2005; YAMANE, 2011; SHLUEP *et al.* 2009; KHALIQ *et al.*, 2014). O fato é que o cobre é o metal de maior ocorrência percentual na maioria dos trabalhos reportados na literatura sobre PCI de REEE. Vale ressaltar que esse valor é

aproximadamente 25 vezes maior que o encontrado em um minério de cobre (TAO; DONGWEI, 2014).

Dos metais preciosos o ouro e prata são recorrentes em diversas PCI de REEE, mas não apresentam valores maiores que 1%. Yamane (2012) afirma que, mesmo com este valor, os REEE podem ser uma fonte secundária desses metais.

### 3.5 RECUPERAÇÃO DE METAIS A PARTIR DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO

Os processos de reciclagem visando a recuperação de metais a partir de placas de circuito impresso podem ser classificados como formais e informais, sendo que na reciclagem informal, pesquisas relatam a liberação de compostos tóxicos nocivos aos trabalhadores e comunidades envolvidas, além do meio ambiente (SCRUGGS; NIMPUNO; MOORE, 2016, UMAIR 2015). A prática informal, feita por pessoas e/ou empresas, tem aumentado em países como China, Índia e Nigéria. Como essa prática não possui normas técnicas tem-se uma baixa eficiência, por falta de conhecimento por parte da pessoa que realiza o processo (WILLIAMS *et al.*, 2008).

Já na reciclagem formal pode ser realizada por terceiros ou pela própria prefeitura, como por exemplo, a SMA (Secretaria de Meio Ambiente) do estado de São Paulo que criou o programa e-lixo e realizou a distribuição de pontos de coleta para resíduo eletrônico (BRASIL, 2012). Esse tipo de reciclagem exige uma pessoa capacitada para sua operação, a qual deve seguir normas técnicas apropriadas para a realização do serviço.

Sabe-se também que a PCI pode ser utilizada como fonte secundária de metais. Porém, para que isso se torne viável do ponto de vista econômico e tecnológico, são necessárias pesquisas que envolvam a recuperação desses metais de forma eficiente, ainda com técnicas que apresentem menor impacto ao meio ambiente do que as técnicas existentes, como cianetação (UNIÃO EUROPEIA, 2003).

Tradicionalmente, a reciclagem de REEE envolve processos hidrometalúrgicos e pirometalúrgicos, além de um pré-tratamento mecânico (YAMANE *et al.*, 2011).

### 3.5.1 Pré-tratamento mecânico

O pré-tratamento mecânico tem por objetivo separar as PCI de acordo com o material e podem ser utilizados processos de desmantelamento e cominuição (VEIT, 2001).

Um dos processos mais utilizados é a cominuição. Esta aumenta a área de contato e pode liberar alguns componentes metálicos, facilitando o ataque químico ou biológico nas etapas subsequentes (RODRIGUES *et al.*, 2015). Moraes (2011) e Yamane *et al.* (2011) reportam que partículas menores do que 4mm possibilitam uma extração acima de 85% dos metais.

O processo de desmantelamento de *tablets* obsoletos, assim como de outros REEE's, muitas vezes é realizado antes de chegar a centros de reciclagem. Nestes locais, alguns componentes ou partes podem ser removidas, reutilizadas ou recicladas. Também são reparadas, casos em que as peças são utilizadas para reparo de outros EEE (SANTOS, 2012). Esse processo pode ser trabalhoso, devido o adesivo que mantém as partes do produto interligadas, já que é feito manualmente (RISSATO *et al.*, 2014).

### 3.5.2 Processos Pirometalúrgicos

Os processos pirometalúrgicos de PCI são o processamento em altas temperaturas (acima de 500°C), propício para remover materiais sólidos orgânicos (geralmente polímeros) para os processos subsequentes (FISHER, 2006). Os processos pirometalúrgicos mais utilizados na recuperação de metais em REEE são a incineração, pirólise e fusão. Todos têm por objetivo concentrar os metais de interesse (HOFFMANN,1992 Apud ZANG; CUI, 2008).

Do ponto de vista operacional, Veit (2005) afirma uma facilidade para extração química de metais preciosos a partir de resíduo de pirometalurgia de REEE. Tais processos geralmente não necessitam de pré-tratamento para liberação de seus componentes.

Uma das desvantagens desse processo é a demanda energética para atingir temperaturas acima de 800°C nos fornos para a fundição dos metais (SYED, 2012; PETTER, 2012). Moraes (2011) afirma também como desvantagem a geração de furanos e dioxinas, por meio dos polímeros que compõe as PCI.

Devido a isso, Liew (2008) afirma que plantas industriais utilizando processos pirometalúrgicos promovem um ambiente de trabalho insalubre. O autor, também cita que processos hidrometalúrgicos tem menor geração de poeira e gases de efeito estufa. Por fim, cita que os rejeitos são menores em quantidade, em um processo hidrometalúrgico e que os mesmos podem ser reciclados.

### 3.5.3 Processos Hidrometalúrgicos

Processos hidrometalúrgicos utilizam ácidos ou bases para solubilizar os metais contidos em minério e/ou REEE, sendo um processo que ocorre em temperaturas de 10°C a 300°C na interface entre o sólido e o líquido (VEIT, 2001; MORAES, 2011). O processo é influenciado pela temperatura, pressão quando trabalhado em meio gasoso, concentração dos reagentes e o pH de reação (OLIVEIRA, 2010).

Tenório *et al.* (2015) afirmam que os metais mais solúveis são o cobre, zinco, alumínio e estanho e sua solubilidade está ligada ao solvente utilizado. Os solventes mais utilizados são a água-régia, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorídrico e ácidos a base de cianeto, tendo como exemplo o cianeto de sódio. Segundo os autores a sua escolha dependerá da solubilidade e do custo operacional.

O uso de reagentes alternativos ao cianeto, podem ser encontrados nos estudos de Petter *et al.* (2014). Os autores citam a utilização de tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) e tiosulfato de amônia ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). Da mesma forma, Cui e Zhang (2008) demonstram que é possível extrair ouro utilizando tiouréia, com uma mesma faixa de extração do que quando utilizado métodos de cianetação e com até 1/9 vezes menos tempo de extração. Segundo os autores, sua vantagem em relação a métodos tradicionais de lixiviação (uso da água-régia e cianetação) para solubilização de metais com baixa reatividade como ouro, é a utilização de misturas ácidas menos concentradas. Essas misturas demonstram recuperação acima de 90% sem utilizar compostos de cianeto (DÍAZ; GONZÁLEZ; LAPIDUS, 2008).

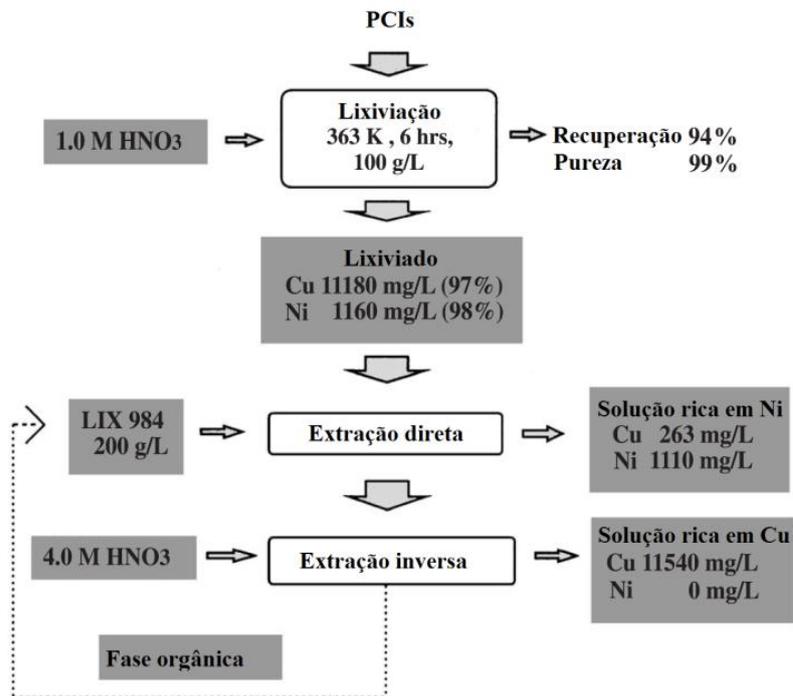
Outros fatores importantes para escolha do solvente são a taxa de recuperação e seu custo operacional. Em alguns casos, são necessários tanques de reação apropriados para que os mesmos não sofram corrosão pelos ácidos utilizados, tornando o processo mais oneroso (HILSON; MONHEMIUS, 2006; MASOOD *et al.*, 2014; GHOSH *et al.*, 2015).

A partir de misturas ácidas ou reagentes alternativos ao cianeto, os resíduos de extração apresentam uma toxicidade menor ao meio ambiente. Por outro lado, alguns reagentes podem não ser tão efetivos para a dissolução dos metais de interesse, diminuindo assim a efetividade do processo (CUI; ZHANG, 2008).

Habbache *et al.* (2009) e Shabani *et al.* (2012) realizaram testes utilizando ácido cítrico, em comparação com outros ácidos inorgânicos, focando na extração de cobre. Já Choi *et al.* (2004) identificou um aumento de 37% para cerca de 80% durante a biolixiviação após utilização de ácido cítrico. A vantagem de se utilizar esse ácido é que, apesar de ser um agente químico, este tem origem orgânica e é encontrado na natureza. Outra vantagem técnica ao se trabalhar com ácido cítrico é que se comparado com alguns ácidos inorgânicos, o mesmo consegue uma extração acima de 80% em 30 minutos, comparado a horas de extração para ácidos inorgânicos. Para que isso ocorra o ácido deve ser aquecido a temperaturas entre 80-90 °C, o que não difere muito das temperaturas utilizadas nos trabalhos anteriores para ácidos inorgânicos (MECUCCI; SCOTT, 2002, KINOSHITA *et al.*, 2003, OH *et al.*, 2003, LI *et al.*, 2010, TENÓRIO *et al.*, 2015).

Existem alguns estudos que desenvolveram técnicas de extração seletiva de metais como cobre, estanho, alumínio, chumbo, zinco, níquel e ferro nas PCI (TENÓRIO *et al.*, 2015). Kinoshita *et al.* (2003) utilizam um solvente orgânico comercial, que pode ser recuperado e reutilizado, que serve para extrair seletivamente cobre, níquel e ouro de PCI. O esquema de separação da PCI pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 - Esquema de lixiviação de PCI utilizando LIX 984



Fonte: Kinoshita *et al.* (2003).

O processo de extração da PCI apresentado na Figura 2 consiste em três etapas: primeiramente tem-se uma lixiviação ácida com  $\text{HNO}_3$ , obtendo-se uma recuperação de aproximadamente 94% do ácido utilizado. O lixiviado contendo cobre e níquel é adicionado ao extrator orgânico comercial que passa por uma extração direta. Nesse momento o resultado é uma solução rica em níquel. Em uma segunda etapa, ocorre uma extração inversa onde o remanescente da extração direta é uma solução rica em cobre. O resíduo proveniente da extração inversa, fase orgânica, pode ser reutilizada no início do processo de extração direta.

Birloaga *et al.* (2013), utilizaram PCI que foram divididas em duas amostras: a primeira PCI contendo os processadores acoplados e a segunda sem os processadores. As PCI foram trituradas até atingirem tamanho menor que 3mm. Em seguida foram lixiviadas com uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,0; 1,5 e 2,0M juntamente com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , por um período de 3 horas e as temperaturas utilizadas foram de 30, 40 e 50 °C. Ao término foram extraídos 46,25% de cobre, 51,08 de zinco e 21,06 de estanho das PCI sem os processadores e 11,46% de cobre, 31,78 de zinco e 26,37 de estanho.

Devecci *et al.* (2010), utilizaram PCI provenientes de planta industrial de produção de TV. As mesmas foram trituradas até atingirem tamanho menor que 3,5mm. Em

seguida foram lixiviadas com uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,45M e 1,65M juntamente com  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,2 e 0,8M, por um período de 4 horas, com amostras sendo retiradas em certos intervalos (0,25; 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0h). As temperaturas utilizadas foram de 32 e 68°C. Ao término foram extraídos 98,2% de cobre, sendo este o único metal analisado.

Oh *et al.* (2003), utilizaram PCI provenientes de computadores e as mesmas foram trituradas até atingirem tamanho menor que 0,85mm aproximadamente. Em seguida foram lixiviadas com uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M juntamente com  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 0,2M, por um período de 12 horas e a temperatura utilizada foi de 85 °C. Ao término foram extraídos 100% de cobre e zinco, em 8 horas de ensaio. Enquanto o ferro, níquel e alumínio tiveram extração de 95% e o tempo de reação foi de 12h.

Kinoshita *et al.* (2003), utilizaram PCI diversas, que foram cortadas em pedaços de 10x20x2mm aproximadamente. Em seguida foram lixiviadas com uma solução de  $\text{HNO}_3$  1M, e a razão S/L variou entre os valores de 20, 50 e 100. O tempo de ensaio foi de 6 e 24 horas e a temperatura utilizada foi de 23, 50, 80 e 90 °C. Ao término foram extraídos valores acima de 90% de cobre e níquel, em 6 horas de ensaio. Para se obter uma extração de cobre e níquel acima de 95%, o tempo de reação foi de 24h.

Mecussi e Scott. (2002), utilizaram PCI diversas e as mesmas foram trituradas até atingirem tamanho menor que 2,5mm aproximadamente. Em seguida foram lixiviadas com uma solução de  $\text{HNO}_3$  1-6M, por um período de 6 horas e as temperaturas utilizadas foram de 23 e 80 °C. Ao término foram extraídos valores acima 95% de cobre e chumbo, em 6 horas de ensaio. A Tabela 3 sumariza os trabalhos científicos citados anteriormente.

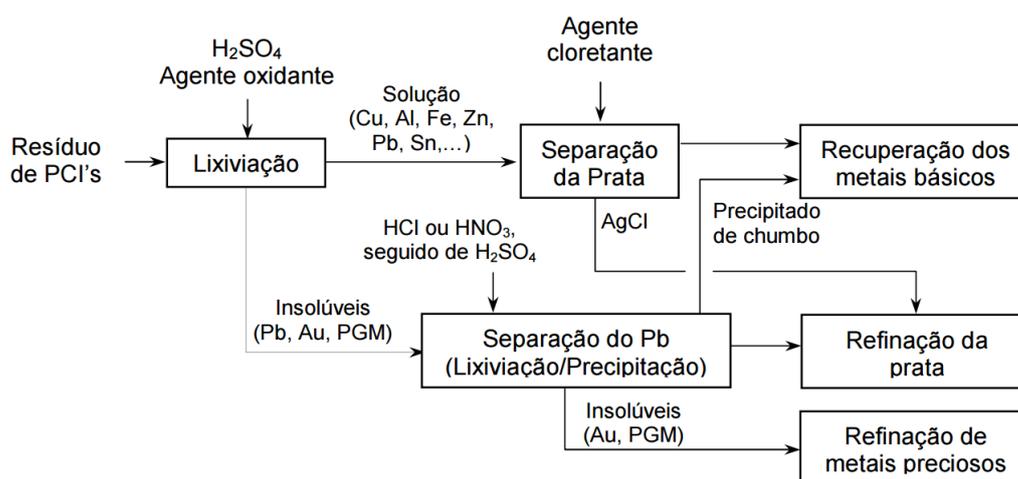
Analisando os quatro primeiros métodos da Tabela 3, percebe-se que o aumento da temperatura, tempo de reação e a redução do tamanho da partícula fornecem taxas de extração maiores. Já nos dois últimos estudos da Tabela 3, percebe-se que a concentração de  $\text{HNO}_3$  e o tamanho da partícula influenciaram no percentual de extração. Os casos podem ser observados em grupos, mas de modo geral não há uma ligação direta que relacione as variáveis, utilizando as mesmas bases nos ensaios, com o rendimento do processo (TENÓRIO *et al.*, 2015).

Tabela 3 - Processos hidrometalúrgico de extração de metais a partir de PCI

Material	Tamanho da partícula	Meio lixiviante	Condição experimental	Extração (%p/p)	Referências
PCI	<3mm	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50 °C; 3 h; 1,48 pH; [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] 2M; 20mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /100mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	46,25 Cu; 5,65 Fe; 21,06 Sn; 51,08 Zn	BIRLOAGA <i>et al.</i> (2013)
Resíduo de PCI	<3mm	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50 °C; 3 h; 1,52 pH; [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] 2M; 20mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / 100 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11,46 Cu; 62,16 Fe; 26,37 Sn; 31,78 Zn	BIRLOAGA <i>et al.</i> (2013)
PCI de TVs	<3,35mm	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	68 °C; 4 h; [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]1,6M	98,2 Cu	DEVECCI <i>et al.</i> (2010)
PCI	<1mm	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	85 °C; 12 h; [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] 2M [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 0,2M	100 de Cu e Zn; 95 de Fe, Ni,e Al	OH <i>et al.</i> (2003)
Resíduo de PCI	Pedaços de 10x20x2mm	HNO <sub>3</sub>	80 °C; 24 h; [HNO <sub>3</sub> ] 1M	Acima de 90 para Cu e Ni	KINOSHITA <i>et al.</i> (2003)
PCI	≈2,5mm	HNO <sub>3</sub>	80 °C; 6 h; [HNO <sub>3</sub> ] 6 M	Acima de 95 para Pb e Cu	MECUCCI e SCOTT (2002)

Fonte: Adaptado a partir de TENÓRIO *et al.* (2015).

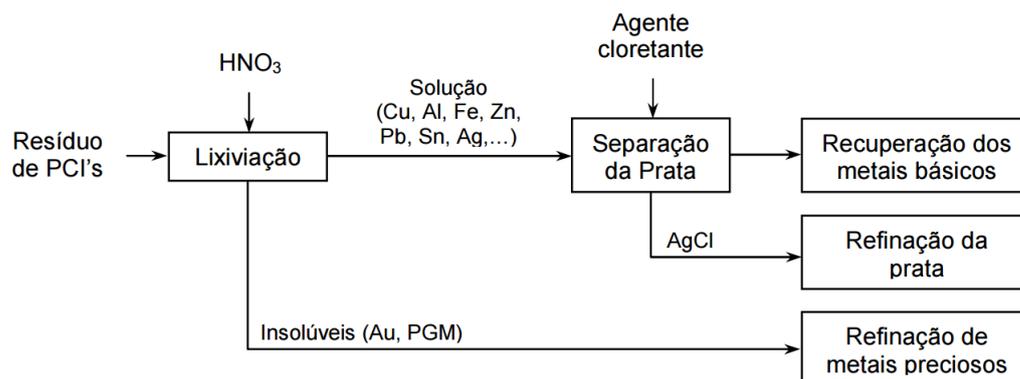
Industrialmente os métodos de extração são processados de acordo com as Figura 3 e Figura 4 que mostram os processos de lixiviação ácida com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub>, respectivamente.

Figura 3 - Fluxogramas de processamento hidrometalúrgico de resíduos de PCI, utilizando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Fonte: Oliveira (2012). Legenda: Grupo da platina PGM (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru).

Conforme apresentado na Figura 3, o processo de solubilização seletiva dos metais demonstra como os mesmos podem ser extraídos até a remoção final dos metais preciosos.

Figura 4 - Fluxogramas de processamento hidrometalúrgico de resíduos de PCI, utilizando  $\text{HNO}_3$



Fonte: Oliveira (2012). Legenda: Grupo da platina PGM (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru).

Conforme apresentado na Figura 4, o processo utilizando  $\text{HNO}_3$  pode ser considerado mais simplificado, se comparado com o processo de extração utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . No entanto, ambos podem ser utilizados para a recuperação de metais preciosos sob diferentes condições de operação (OLIVEIRA, 2012).

Devido à característica oxidante do  $\text{HNO}_3$  sua utilização como agente lixiviante não necessita de um agente oxidante auxiliar como o  $\text{H}_2\text{O}_2$  o que não ocorre quando se trabalha com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que necessita de um oxidante auxiliar para que o processo ocorra de forma eficiente, do ponto de vista da velocidade de reação (OLIVEIRA, 2012).

### 3.5.4 Cobre

O cobre é comumente utilizado em cabos e fios, contatos elétricos, em revestimento multicamadas de PCI e entre outros, a fim de possibilitar a passagem de corrente elétrica (KHTRIWAL, KRAEUCHI, WIDMER, 2009; LAMBERT *et al.*, 2015). Sua forma natural tem ocorrência em minérios de sulfeto de cobre e ferro, tais como: calcopirita, bornita, calcocita, e outros óxidos como malaquita e azurita (MORARES, 2011).

Veit (2001) afirma que a reciclagem de REE possibilita uma economia de energia, já que no processo primário o metal é extraído do minério que contém cerca de 1 a 2 % de cobre. No processo secundário o metal é extraído a partir de técnicas apropriadas ao tipo de resíduo, mas devido à concentração do metal no REEE ser

frequentemente maior que no minério, o consumo de energia é menor (MORARES,2011; VEIT, 2001, KHTRIWAL, KRAEUCHI, WIDMER, 2009).

Moraes (2011) alega que o cobre é um metal base para a fabricação de PCI, além de ser um dos principais impulsionadores do mercado de reciclagem de REEE e as principais formas de extração desse metal são os processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos. Dessa forma, esses processos são frequentemente focos de pesquisas, que estudam tanto REEE diversificados como as variáveis que influenciam nos processos.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 APRESENTAÇÃO

O projeto contou com o apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES), pelo projeto de “GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS”, Processo FAPES nº 68781369/2014 e da empresa Eurofins, sediada na Alemanha.

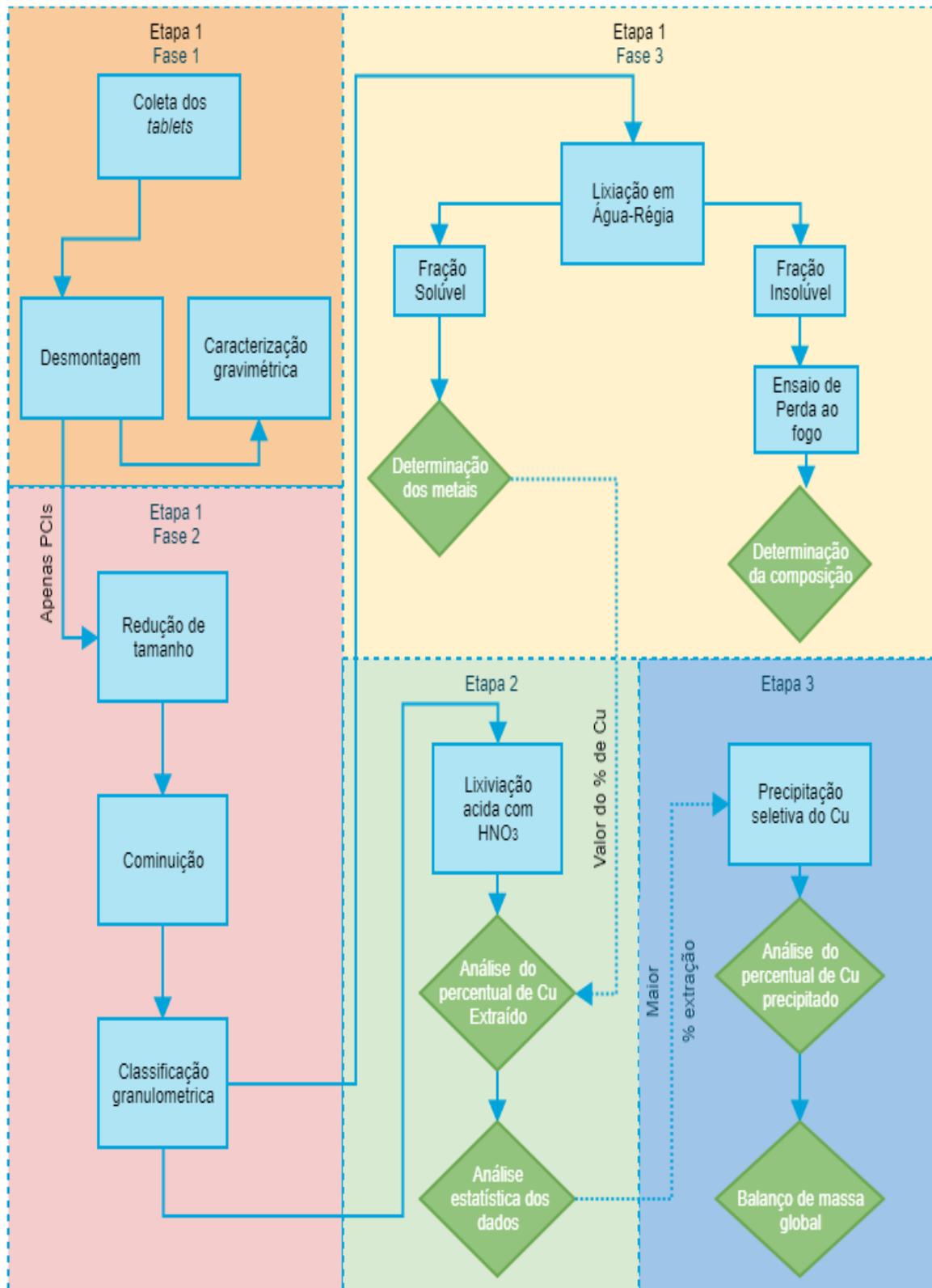
A professora Luciana Harue Yamane orientadora dessa pesquisa tem participação ativa em tratamento de REEE desde 2010, onde participou de um estudo para adaptação bacteriana ao resíduo eletrônico. Desde então, vem publicando artigos e participando de projetos de pesquisa nas seguintes áreas: Gerenciamento de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos; Caracterização ambiental de equipamentos eletroeletrônicos; Reciclagem de Equipamentos Eletroeletrônicos entre outros da mesma área.

### 4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental foi realizado em 3 Etapas, sendo a Etapa 1 subdividida em 3 fases, conforme ilustra o diagrama de blocos da Figura 5.

Como pode ser visto na Figura 5, de maneira resumida, na primeira etapa durante a Fase 1 foi realizada a coleta dos *tablets* seguida de sua desmontagem para que estes pudessem ser caracterizados com base em suas características físicas. Na Fase 2 procedeu-se o pré-tratamento das PCI, primeiramente, com o auxílio de uma guilhotina manual para adequar o tamanho seguido da cominuição em moinho de pratos vibratórios. A cominuição permite que os metais contidos nas PCI fiquem expostos para a etapa de lixiviação.

Figura 5 - Diagrama de blocos do procedimento experimental



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em seguida, as PCI cominuídas foram classificadas granulometricamente e quarteadas para garantir a homogeneidade das amostras utilizadas nas etapas seguintes. A Fase 3 envolveu a caracterização das PCI cominuídas, a qual foi realizada através da lixiviação com água-régia e perda ao fogo.

Na Etapa 2 foram avaliadas as condições ótimas de extração do cobre das PCI de *tablets* através da lixiviação ácida variando-se a concentração e a razão sólido líquido (S/L) do ácido nítrico.

Por fim, na Etapa 3 foi avaliada a precipitação seletiva do cobre lixiviado, na etapa anterior, após a repetição do ensaio com maior percentual de extração e por fim um balanço de massa global para o sistema foi realizado.

O detalhamento de cada etapa é apresentado a seguir.

#### **4.2.1 Etapa 1 - Caracterização das placas de circuito impresso dos *tablets***

Fase 1: Coleta, desmontagem e composição gravimétrica dos *tablets*

Para a realização da presente pesquisa foram obtidos 25 *tablets* no período de agosto/2015 a junho/2016 em assistências técnicas de equipamentos eletroeletrônicos e via comércio eletrônico.

Os *tablets* coletados foram desmontados manualmente no Laboratório de Caracterização Ambiental de Resíduos (LACAR), com auxílio de ferramentas e os seguintes componentes foram separados e pesados em uma balança analítica da marca Quimis, modelo Q-500L210C:

- Baterias, que devem receber tratamento diferenciado;
- PCI;
- Telas de tamanhos variados (7,1" até 9");
- Carcaça metálica e/ou plástica;
- Carregadores e cabos.

A partir da pesagem dos componentes os resultados foram tratados para obtenção de uma composição gravimétrica dos *tablets*. As PCI de *tablets* integras previamente separadas foram utilizadas na Fase 2.

## Fase 2: Pré-tratamento mecânico das placas de circuito impresso de *tablets*

O pré-tratamento envolveu o processamento mecânico das PCI de *tablets* através da redução de tamanho e cominuição. Essa fase foi realizada no Laboratório de Ensaio de Materiais da Construção Civil (LEMAC) e LACAR.

Para a redução do tamanho das PCI foi utilizada uma guilhotina manual da marca Metalúrgica Schultz. Para tal, as PCI foram cortadas em tamanhos de aproximadamente 1x1cm ( Figura 6). Este tamanho foi necessário para que a amostra se adequasse à abertura do moinho de pratos vibratórios para cominuição. Foi utilizada uma folha de papel pardo para auxiliar durante o processo de corte das placas, para que as lascas não fossem perdidas, e assim todo pó gerado fosse contabilizado e utilizado para as etapas de caracterização.

Figura 6 - *Tablets* antes e após redução de tamanho



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a cominuição foi utilizado o moinho de pratos vibratórios adicionando-se PCI previamente guilhotinadas mantendo em vibração até que a amostra fosse totalmente cominuída. Yang *et al.* (2015) reportam maior extração de prata utilizando material triturado ao invés de apenas cortado. Segundo os autores o fato de o material estar cominuído proporciona um ataque do agente lixiviante diretamente sobre ele. O cobre presente entre as camadas da PCI, caso seja cominuído, tem sua extração facilitada, visto que o agente lixiviante possui uma maior área de contato com o material.

A PCI cominuída foi então separada por granulometria utilizando uma peneira de pratos vibratórios, da marca Granutest, com abertura de 1,2mm, por cerca de 3 minutos ou até que todo o material fosse depositado no fundo. Todo material (lascas

de metais/pedaços de cabos) que por ventura não foi triturado, retornaram ao processo de cominuição. Por fim, o material no fundo da peneira ( Figura 7) foi pesado obtendo-se cerca de 800g de PCI cominuída. A fração de fundo da peneira com diâmetro menor que 1,2mm foi quarteada até obter-se 64 amostras, com cerca de 12,5g cada.

Figura 7 - PCI após processo de cominuição



Fonte: Elaborado pelo autor.

### Fase 3: Caracterização das PCI de *tablets* processadas mecanicamente

Finalmente, a caracterização das PCI de *tablets* cominuídas foi realizada a fim de determinar a concentração dos metais, principalmente à do cobre. Essa etapa foi realizada no LEMAC/LACAR da UFES e no laboratório da empresa Eurofins, na Alemanha, durante o período de setembro/2016 a outubro/2016.

A caracterização se deu por lixiviação em água régia onde foram utilizadas duas metodologias diferentes, sendo a primeira realizada no LEMAC/LACAR com o intuito de quantificar o percentual de metais totais, polímeros e cerâmicos, já a segunda focou na quantificação da parcela representada pelos metais totais, de forma individual.

Na primeira, a lixiviação foi realizada empregando-se três amostras do material quarteado selecionadas randomicamente. Para tal, foi utilizada solução água régia na proporção (%v/v) de 1 HNO<sub>3</sub>/3 HCl nas respectivas concentrações 37,5 e 69% (SHENG; ETSELL, 2007). Para a etapa de caracterização foram empregadas a razão S/L de 1g de amostra para 20mL de água régia, conforme estudos realizados por Park e Fray, (2009); Yamane *et al.*, (2011) e Petter, Veit e Bernades, (2015). A solução de água régia foi vertida em um béquer de 500mL de capacidade nominal, onde a amostra foi adicionada lentamente com agitação manual do béquer para evitar formação de espuma e possível transbordo. Um vidro de relógio foi colocado sobre o béquer a fim de minimizar a evaporação dos ácidos. O tempo de contato foi de 24h em temperatura ambiente.

Após 24h, a solução foi filtrada em um sistema de filtração simples com filtro faixa preta (porosidade 7µm) para um balão volumétrico de 500mL de capacidade nominal. Água ultrapura foi utilizada para amostrar todo o material adendo ao béquer ou ao papel, tomando o cuidado para o volume não ultrapassar os 500mL.

Para o ensaio de perda ao fogo, realizado no LEMAC, o papel de filtro contendo a parte insolúvel da PCI foi seco em uma estufa da marca Logen, modelo Scientific por 12h, a uma temperatura de 60-80°C. E em seguida foi pesado e disposto em cápsulas de porcelana com peso aferido. As cápsulas seguiram para uma mufla, modelo Eletro therm, marca Linn, por 1h a 800°C. Após o resfriamento da mufla, as cápsulas de porcelana foram pesadas e a diferença do peso inicial e final (fração cerâmica) indicou a fração insolúvel de sólidos voláteis contidas nas PCI cominuídas.

A quantidade de metais foi obtida com os valores da lixiviação de acordo com a equação (1).

$$M_{\text{metal}} = M_{\text{amostra}} - M_{\text{cerâmicos}} - M_{\text{polímero}} \quad (1)$$

$M_{\text{metal}}$  = Massa de metais na amostra (g);

$M_{\text{amostra}}$  = Massa da amostra (g);

$M_{\text{cerâmicos}}$  = Massa de material cerâmico (g);

$M_{\text{polímeros}}$  = Massa de polímeros (g).

Com o valor do balanço de massa foi possível calcular a concentração de metais, polímeros e cerâmicos. O valor dos metais foi utilizado como dado inicial para a criação da curva de calibração utilizada nos padrões de detecção dos metais no ICP OES na empresa Eurofins.

Na segunda, a qual foi realizada na empresa Eurofins, na Alemanha, outras 3 amostras foram tratadas para abertura total da amostra, para fins de comparação utilizando um procedimento diferente, sendo o mesmo adotado dentro da empresa para caracterização de resíduos sólidos. Num frasco de 25 mL de capacidade nominal foi adicionada cerca de 1g de amostra, que foi solubilizada com 16mL de HNO<sub>3</sub> a 69% de concentração, juntamente com 3,3mL de HCl a 30% de concentração. Com o auxílio de um equipamento de micro-ondas, Anton Paar/ASTM, a 250°C e 120 Bar por 1 hora e ao término a amostra foi avolumada para 25mL.

Para a determinação quantitativa dos metais presentes nas PCI de *tablets*, em especial do cobre, as lixívias foram analisadas em espectrômetro de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP OES), da marca PerkinElmer, modelo OPTIMA 800. Sendo estas análises realizadas na empresa Eurofins.

A prata não foi analisada, pois o procedimento de extração utiliza HCl e de acordo as normas experimentais de extração de metais da empresa Eurofins este elemento não é analisado, já que sua extração não é totalmente completa apresentando um resultado errôneo.

Finalizada a caracterização das PCI de *tablets*, obteve-se a concentração inicial de cobre nas amostras, dando início a Etapa 2, que foi realizada no LACAR.

#### **4.2.2 Etapa 2 - Influência da razão sólido/líquido e da concentração de ácido nítrico sobre a lixiviação do cobre de placas de circuito impresso de *tablets***

Os ensaios de lixiviação ácida com HNO<sub>3</sub> foram conduzidos nas seguintes concentrações: 1,0; 2,0; 3,5; 5,0 e 6,0M. Os ensaios foram realizados em triplicata e tiveram duração de 6h. A razão S/L foi de 10,0; 19,3; 33,0; 46,7, e 56,0 (g/mL). As faixas de variação da concentração de HNO<sub>3</sub>, além da razão S/L foram adaptadas de MECUCCI; SCOTT (2002).

Um controle, sob as mesmas condições, porém sem a adição de PCI cominuída, foi conduzido em paralelo em todos os ensaios. Isto é o branco de preparo que tem o intuito de identificar alterações na água ultra pura utilizada no dia do ensaio.

Para cada ensaio foram utilizadas aproximadamente 4 gramas de amostras de PCI e a solução de HNO<sub>3</sub> foi adicionada ao *Erlenmeyer* de 250mL de capacidade nominal nos volumes (40,0; 77,2; 132,0; 186,8 e 224,0mL), de acordo com a razão S/L, em um banho termostático a temperatura de 60°C sem agitação. Um equipamento de condensação foi acoplado a cada frasco para evitar perder reagentes por evaporação dos (conforme metodologia descrita por MECUCCI; SCOTT, 2002).

Ao fim do ensaio, as soluções lixiviadas foram avolumadas, e em seguida filtradas em um filtro faixa preta (tamanho dos poros 7µm). A solução foi filtrada uma segunda vez, onde foi utilizado um filtro faixa azul (poros de 2µm) para tubos falcon de 50mL. As alíquotas da lixívia foram analisadas por espectrometria de absorção atômica de chama (AAS de modelo Zeenit 700 da Analytik Jena), no Laboratório de Espectrometria Atômica (LEA) na UFES/LABPETRO.

Os resultados de percentual de cobre extraídos foram obtidos utilizando o valor do percentual de cobre da caracterização igual a 25,77% de acordo com a equação (2).

$$P_{Cu}E = 100 - \left[ \frac{(M_i * P_{Cu} - C_{Cu} * V_a)}{M_i * P_{Cu}} \right] * 100 \quad (2)$$

$P_{Cu}E$  = Percentual de cobre extraído (%);

$C_{Cu}$  = Concentração de Cobre na amostra (g/L);

$M_i$  = Massa Inicial da amostra (g);

$P_{Cu}$  = Percentual de cobre da caracterização (%);

$V_a$  = Volume do balão volumétrico (L).

### 4.2.3 Modelos matemáticos dos fatores de influência na extração de cobre

A avaliação dos fatores que mais influenciaram na extração, assim como a identificação dos valores de máxima extração, foram analisados estatisticamente através do método fatorial completo e adicionalmente, com o método de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).

O método fatorial completo faz todas as possíveis interações entre as variáveis uma a uma. Dessa forma, tem-se um resultado de uma visão geral do processo e de suas variáveis, na forma de superfícies de respostas e gráficos de interações entre elas. Porém, como esse método utiliza uma regra de criação para os ensaios de forma exponencial, o número de ensaios pode se tornar demasiado, caso se trabalhe com diversas variáveis (RODRIGUES; LEMMA, 2014)

Ao utilizar o DCCR, pode-se diminuir o número de ensaios e, da mesma forma que o fatorial completo, gerar superfícies de resposta, quantificar os efeitos dos fatores independentes e suas interações, que podem ser estatisticamente significativos, dependendo do resultado e também otimizar o processo de extração de cobre em função das variáveis testadas (JODA, 2012; PEREIRA, 2017).

O planejamento/delineamento experimental segundo o DCCR e fatorial completo sugerem que as variáveis testadas (concentração  $\text{HNO}_3$  e razão S/L) sejam experimentadas segundo a Tabela 4 e 5.

Tabela 4 - Valores utilizados no Delineamento Composto Central Rotacional para dois fatores para ácido nítrico.

Variáveis Independentes	Níveis				
	-1,41	-1	0	1	1,41
[ $\text{HNO}_3$ ](mol)	1,0	2,0	3,5	5,0	6,0
[S/L](g/mL)	10,0	19,3	33	46,7	56,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5 - Valores utilizados no Fatorial Completo para dois fatores para ácido nítrico.

Variáveis Independentes	Níveis				
	-2	-1	0	1	2
[ $\text{HNO}_3$ ](mol)	1,0	2,0	3,5	5,0	6,0
[S/L](g/mL)	10,0	19,3	33,0	46,7	56,0

Fonte: Elaborado pelo autor

Assim, seguindo o número de ensaios determinados para DCCR e fatorial completo, ambos com 2 fatores, tem-se as Tabela 6 e 7.

Tabela 6 - Ensaios do DCCR utilizando valores codificados e aplicados no teste para ácido nítrico

Ensaios	Valores Codificados		Valores Aplicados	
	[HNO <sub>3</sub> ](mol)	[S/L](g/mL)	[HNO <sub>3</sub> ](mol)	[S/L](g/mL)
1	-1	-1	2,0	19,3
2	1	-1	5,0	19,3
3	-1	1	2,0	46,7
4	1	1	5,0	46,7
5	-1,41	0	1,0	33,0
6	1,41	0	6,0	33,0
7	0	-1,41	3,5	10,0
8	0	1,41	3,5	56,0
9	0	0	3,5	33,0
10	0	0	3,5	33,0
11	0	0	3,5	33,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 7 - Ensaios do método fatorial completo utilizando valores codificados e aplicados no teste para ácido nítrico

Ensaios	Valores Codificados		Valores Aplicados	
	[HNO <sub>3</sub> ](mol)	[S/L](g/mL)	[HNO <sub>3</sub> ](mol)	[S/L](g/mL)
1	-2	-2	1,0	10,0
2	-1	-2	1,0	19,3
3	0	-2	1,0	33,0
4	1	-2	1,0	46,7
5	2	-2	1,0	56,0
6	-2	-1	2,0	10,0
7	-1	-1	2,0	19,3
8	0	-1	2,0	33,0
9	1	-1	2,0	46,7
10	2	-1	2,0	56,0
11	-2	0	3,5	10,0
12	-1	0	3,5	19,3
13	0	0	3,5	33,0
14	1	0	3,5	46,7
15	2	0	3,5	56,0
16	-2	1	5,0	10,0
17	-1	1	5,0	19,3
18	0	1	5,0	33,0
19	1	1	5,0	46,7
20	2	1	5,0	56,0
21	-2	2	6,0	10,0
22	-1	2	6,0	19,3
23	0	2	6,0	33,0
24	1	2	6,0	46,7
25	2	2	6,0	56,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir das Tabelas 6 e 7 foi gerada uma estimativa para os coeficientes de regressão, através do *software* Action Stat. Dessa forma gera um modelo matemático que descreve a influência da concentração do ácido e razão S/L, no rendimento de extração com ácido nítrico para cada método utilizado (ACTION, 2016). Essa influência pode ser representada pelo gráfico de Pareto que é utilizado para visualizar a influência das variáveis, em função da variável resposta (PEREIRA, 2017). Outra ferramenta gráfica é o método de *boxplot*, o qual pode aferir a média da

variabilidade de uma variável, assim como a distribuição dos conjuntos de dados (ACTION, 2016).

Para determinar se o modelo matemático é estatisticamente significativo, utilizou-se o “Teste F”. Para tanto, basta realizar a comparação entre  $F_{\text{calc}}$  e  $F_{\text{tabelado}}$  que são obtidos através da Tabela 8 ( $F_{\text{calc}}$ ), e o  $F_{\text{tabelado}}$  é obtido através da tabela de Anova para erro igual a 0,05.

Tabela 8 - Cálculos para tabela nova para dois fatores

Fonte	Soma dos Quadrados	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{\text{calc}}$
<b>Fator A</b>	$SQ_A$	a-1	$QM_A = SQ_A / (a-1)$	$QM_A / QM_E$
<b>Fator B</b>	$SQ_B$	b-1	$QM_B = SQ_B / (b-1)$	$QM_B / QM_E$
<b>Interação</b>	$SQ_I$	$(a-1).(b-1)$	$QM_I = SQ_I / (a-1).(b-1)$	$QM_I / QM_E$
<b>Erro(Resíduo)</b>	$SQ_E$	a.b.(r-1)	$QM_E = SQ_E / (a.b.(r-1))$	-
<b>Total</b>	$SQ_T$	a.b-1	-	-

Fonte: Action (2016).

Legenda:  $SQ_x$  - Soma dos quadrados do fator x;  $QM_x$  - Quadrado médio do fator x; a - número de amostras do fator A; b - número de amostras do fator B; r - número de repetições.

Se o valor de  $F_{\text{calc}}$  for maior que o valor de  $F_{\text{tabelado}}$ , então significa que o modelo matemático foi estatisticamente significativo.

#### 4.2.4 Etapa 3 - Viabilidade técnica da recuperação do cobre por precipitação seletiva

O intuito dessa etapa foi avaliar a viabilidade técnica em escala laboratorial da recuperação por precipitação seletiva do cobre lixiviado na Etapa 2 utilizando enxofre.

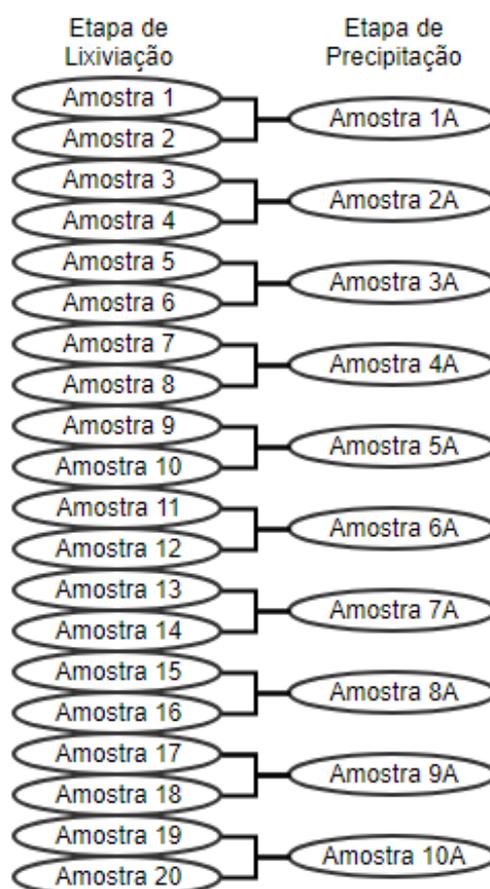
A análise da viabilidade técnica se deu em virtude da impossibilidade de estudar a influência das possíveis variáveis (temperatura, concentração do ácido, lixiviante, razão S/L, tempo de reação e agitação) sobre diferentes condições, pois não havia quantidade de amostras de PCI suficientes para uma análise de vários fatores, englobando todas as variáveis citadas em um único ensaio. Dessa forma foi utilizado para essa pesquisa, a razão S/L, concentração do ácido e o lixiviante escolhido foi o ácido nítrico.

Após definição das condições ótimas de extração do cobre (Etapa 2), ensaios sob as mesmas condições (de razão S/L e concentração de ácido nítrico) foram realizados

20 (vinte) vezes. Dessa forma, obteve-se uma representatividade nos ensaios realizados e volume suficiente para a realização da Etapa 3. As amostras foram filtradas e a parte sólida, após ser secada em estufa a 60°C e resfriada em um dessecador, foi pesada em uma balança analítica. Uma alíquota de 2,5mL da amostra foi retirada da fase líquida para análise em FAAS com o intuito de quantificar o cobre.

As 20 amostras de lixiviado anteriores foram combinadas em apenas 10 amostras, para precipitação seletiva, de acordo com a Figura 8. Sendo assim, a concentração de cada amostra foi considerada a média de duas amostras agrupadas. Dessa forma aumenta-se a massa de cobre passível de precipitação facilitando a aferição de massa do material precipitado.

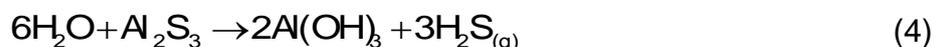
Figura 8 - Amostras de precipitação seletiva



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Etapa 3 foi utilizado um kitassato, no qual foi adicionado enxofre fundido juntamente com limalhas de metais (Fe ou Al) para que, em sua reação, ácido

sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) fosse liberado de acordo com as reações da equação (3) e equação (4).



As amostras de 1 a 20 foram previamente resfriadas e, com auxílio de uma mangueira, o gás formado foi borbulhado dentro do becker (Figura 9) para que ocorresse a precipitação do cobre, de acordo com a reação mostrada na equação (5).

Figura 9 - Esquema de borbulhamento



Fonte: Elaborado pelo autor.



Após 10 minutos de borbulhamento, deixou-se o material precipitar e caso a coloração da solução ainda permanecesse em tom azulado o procedimento era repetido. Ao fim o material precipitado foi filtrado utilizando filtro faixa azul e após ser seco em estufa a  $60^\circ\text{C}$  foi resfriado em um dessecador e pesado em uma balança analítica. Uma alíquota de 10mL foi retirada do material filtrado para análise em FAAS com o objetivo de quantificar o cobre que permaneceu em solução.

Dessa forma o balanço global para o cobre tem-se a seguinte equação (6).

$$M_E * P_C = M_{\text{CNL}} + M_{\text{CP}} + M_{\text{CS}} \quad (6)$$

$M_E$  = Média das massas de entrada (g);

$P_C$  = Percentual de cobre (%);

$M_{\text{CNL}}$  = Média das massas de cobre não lixiviado (g);

$M_{\text{CP}}$  = Média das massas precipitadas de cobre (g);

$M_{\text{CS}}$  = Média das massas em solução de cobre (g).

### 4.3 PARÂMETROS ANALÍTICOS DE MONITORAMENTO

#### 4.3.1 Determinação da extração de cobre por balanço material

Para a determinação da extração de cobre foram utilizados os resultados obtidos no FAAS da concentração de cobre presente na lixívia, comparado com os valores de cobre inicial determinado na Etapa 1 de acordo com a equação (2).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ETAPA 1 - CARACTERIZAÇÃO DAS PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO DE TABLETS

A caracterização das placas de circuito impresso teve por objetivo quantificar as partes comuns contidas nos *tablets*, dessa forma foram quantificadas as telas, PCI, Carregadores/cabos, baterias e a carcaça de *tablets* através da composição gravimétrica. O resultado da composição pode ser utilizado para realizar testes de viabilidade durante o processo de reciclagem. O peso médio dos componentes do lote misto de *tablets*, bem como seus cabos e carregadores obtidos na Fase 1 estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Composição gravimétrica do lote misto de *tablets*

Variável	Tablet <sup>1</sup>	Carregadores e cabos	Tela	PCI	Baterias	Carcaça
Média (g)	419,21	76,37	118,1	31,29	52,7	217,12
% p/p <sup>2</sup>	84,58	15,41	23,83	6,313	10,63	43,81
$\sigma$ (g)	116,6	32,43	40,88	6,743	13,86	-
C <sub>v</sub> (g)	0,278	0,424	0,346	0,215	0,262	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

Legenda:  $\sigma$  = Desvio Padrão, C<sub>v</sub>= Coeficiente de variação. Obs:<sup>1</sup> No *tablet* não foi considerado o peso do carregador; <sup>2</sup> No cálculo das % p/p, foi levado em consideração o peso de todos os elementos que compõem o equipamento (tablete, cabos e carregadores).

De acordo com a Tabela 9, foi observado que o peso médio do *tablet*, incluso o carregador e cabos, foi 495,58g, semelhante ao relatado por Cucchiella *et al.* (2015) que estimaram o peso dos *tablets* em 500g. Porém, os autores não especificam se o carregador foi incluso ou não. Conforme verificado na Tabela 9, nota-se que a tela do *tablet* representa quase 1/4 do seu peso total e tem pouco valor agregado, enquanto que a PCI representa aproximadamente 6,313% do peso do equipamento e possui metais que podem ser extraídos e reaproveitados.

Devido à existência de poucos trabalhos reportados na literatura sobre *tablets* foram utilizados, a fim de comparação nessa pesquisa, *notebooks* e *smartphones*, visto que pela Abinee ambos estão na mesma categoria que os *tablets*. Bacher *et al.* (2015) estudaram a distribuição de peso em celulares relatando que a tela (*display*)

representa 21%p/p, enquanto a PCI 5%p/p em *smartphones*, valores próximos aos encontrados neste trabalho.

Embora os resultados de distribuição de peso sejam similares, o conteúdo metálico na PCI pode variar. As PCI provenientes de celulares apresentam maior concentração de cobre e menor concentração de metais preciosos, do que PCI de computadores pessoais (YAMANE *et al.*, 2011).

Ilyas *et al.* (2007) reportam que a PCI de EEE pode conter de 0,3-0,4% de metais preciosos, o que no caso de *tablets* refletiria em um valor de 0,09-0,12g de metais como ouro, prata e platina, considerando o peso médio da placa de 30g.

A Tabela 9 mostra que o peso da bateria é de cerca de 12,5%p/p do total do *tablet*. Mesmo que este valor corresponda a 1/8 do peso total do *tablet* deve-se considerar que neste componente existem alguns metais como, lítio, zinco, mercúrio, chumbo e outros, que podem contaminar o solo. Pode haver também o risco de explosões ou incêndios, caso as baterias dos produtos em estoques sejam descartadas ou armazenadas de forma inadequada (TERAZONO *et al.*, 2015). De acordo com Baldé *et al.* (2015) cerca de 15% do REEE total não passam por processos físicos e químicos de redução da toxicidade. Dessa forma, removendo-se as baterias, as possibilidades de contaminação diminuem, bem como o risco de explosões e incêndios.

As baterias de íon lítio geralmente são usadas em dispositivos portáteis de TI e as mesmas podem ser facilmente removidas do equipamento (TERAZONO *et al.*, 2015). Estas podem passar por fases de recuperação química antes de serem recicladas com outros materiais (HANISCH *et al.*, 2015).

Os carregadores, por sua vez, podem ser reutilizados em outros dispositivos, já que comumente não são danificados junto com o dispositivo, o que pode reduzir a compra desnecessária e minimizar a geração de REEE.

É possível concluir, após análise da Tabela 9, que a composição gravimétrica dos *tablets* mostra que 65% (Carcça, cabos e fios, e PCI) possuem rotas de reciclagem estabelecidas, como a do alumínio, polímeros e cobre. Dessa forma a realização de um pré-tratamento, com remoção manual das partes, para esse tipo de REEE, pode facilitar os processos de reciclagem.

A porcentagem em peso de materiais valiosos é mais elevada em *tablets* do que em *laptops*, devido à uma concepção mais compacta dos primeiros (CUCCHIELLA *et al.*, 2015). Entretanto, devido a essa concepção isso pode dificultar o processo de reciclagem destes (CUCCHIELLA *et al.*, 2015).

Sarath *et al.* (2015) mostram as tendências na gestão de resíduos de *smartphones* e relatam que a maioria dos artigos concentram os seus esforços na recuperação dos materiais metálicos. Essa tendência também pode ser aplicada para *tablets*, uma vez que possuem uma composição semelhante.

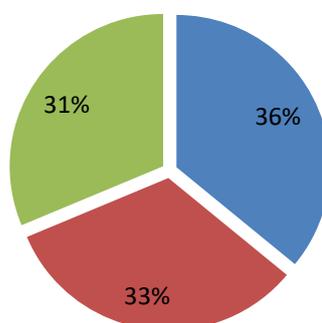
Após a realização da Fase 2, que reduziu o tamanho da PCI, o objetivo da Fase 3 foi lixiviar os metais e realizar o balanço de massa da caracterização das placas de circuito impresso de *tablets* cominuídas, que é representado na Figura 10. Com isso foi possível criar o Gráfico 1 que demonstra a composição média das PCI.

Figura 10 - Esquema representativo do balanço de massa



Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 1 - Composição das principais frações de uma PCI



Fonte: Elaborado pelo autor.

Legenda: ■ Massa Metálica, ■ Massa Cerâmica, ■ Massa Polimérica

A literatura reporta um valor médio de metais para notebooks de 40 %p.p e a semelhança entre *tablets* e *notebooks* pode ser confirmada com o valor de metais de 35,98%p.p para *tablets*. A parte de cerâmicos e polímeros dos *notebooks* encontrada na literatura traz valores de 30%p.p, tendo uma diferença máxima de 3%p.p para os valores apresentados no Gráfico 1 (ZHANG; FORSSBERG, 1999; VEIT *et al.*, 2006; PARK; FRAY, 2009; YAMANE *et al.*, 2011).

Conhecer a composição metálica da PCI é fundamental para a realização dos cálculos de extração dos metais e precipitação seletiva, visto que estes necessitam de um valor base, como sendo o valor inicial para os cálculos.

A determinação da concentração dos metais lixiviados em água régia nas PCI de *tablets* foi realizada em ICP OES e os resultados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Concentração média dos metais de PCI de *tablet*

Metal	Concentração do metal (%)
Cu	25,76
Sn	3,58
Ba	2,16
Fe	1,62
Ni	1,36
Al	0,69
Zn	0,63
Pb	0,40
Sr	0,04
Au	0,01

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 11 apresenta resultados reportados em diferentes trabalhos para composição metálica de PCIs de REEE, com características semelhantes ao de *tablets* como *notebooks* e *smartphones*.

Tabela 11 - Composição metálica de PCI impresso reportados por outros autores

Metais (%)	Moraes (2011)	Yazic e Devici (2014)	Yamane (2012)	Silvas (2014)
<b>Cu</b>	35,5	18,5	23,79	32,50
<b>Sn</b>	6,2	4,91	6,23	0,96
<b>Ba</b>	0,1	-	-	-
<b>Fe</b>	12,5	2,05	5,28	1,42
<b>Ni</b>	4,01	0,43	0,37	0,34
<b>Al</b>	0,5	1,33	4,26	3,73
<b>Zn</b>	2,9	-	4,22	0,64
<b>Pb</b>	1,9	2,66	4,19	-
<b>Au</b>	-	0,0086	0,15	0,004
<b>Ag</b>	0,05	0,0694	0,13	0,31

Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme observado na Tabela 10, pode-se verificar que a concentração de cobre corresponde a cerca de 25% do peso total das PCIs de *tablets*. Trabalhos anteriores reportam quantidades para PCIs de *smartphones* de 25,06% (YAMANE *et al.*, 2011) e *notebooks* de 14% (VEIT, 2005), dado as características intermediárias dos *tablets*, o valor de percentual de cobre está dentro dos valores reportados. Esse valor próximo ao de *smartphones* remete ao caso de ambos terem uma manufatura mais compacta em relação aos *notebooks*. De acordo com Veit (2001) esse valor de cobre é 25 vezes maior que de um minério bruto, dessa forma as PCIs de *tablets* podem ser consideradas fontes de matéria prima viável economicamente.

Para o estanho verifica-se um percentual de 3,58% do peso total das PCIs de *tablets*. O percentual obtido é semelhante aos resultados encontrados por trabalhos anteriores, que variam de 0,96 a 6,2%, que tratam de PCIs de EEE de diferentes tipos como *smartphones* e *notebooks*. Como as placas apresentam diversos componentes, estes são fixados com ligas de estanho visto que este metal é comumente incorporado em elemento de junção das placas (ZHANG *et al.*, 2012; ZHANG; FORSSBERG, 1999; BIZZO, FIGUEIREDO; ANDRADE, 2014).

Com relação aos metais que apresentam ecotoxicidade e são bioacumulados pode ser citado o exemplo do chumbo. Ao compararmos a quantidade de chumbo encontrada na massa média dos *tablet* inteiro que é de 419,60g, o valor fica abaixo do estipulado pela RoHS, que determina que os aparelhos não devem exceder 0,1%

em massa de chumbo. Sendo assim, o lote de *tablet* avaliado não excede os limites impostos pela RoHS (UNIÃO EUROPEIA, 2003).

Um metal que tem uma rota de reciclagem conhecida é o alumínio, porém neste trabalho seu valor de 0,69% não o torna atrativo para a reciclagem com o foco nesse metal.

Para o ouro, seu valor de 0,01%, se comparado aos trabalhos de outros autores é menor que o esperado, pois o *tablet* se trata de um equipamento com concepção compacta. Esperava-se uma porcentagem maior para esse tipo de metal, ou próxima a valores reportados pela literatura. O valor do resultado pode-se remeter a tablets de manufatura de qualidade inferior, produtos de segunda linha, os quais propiciam a encontrar PCIs defeituosas. Sendo assim é possível que estes tenham integrado a maior porção das PCIs utilizadas na pesquisa, influenciando assim o resultado final (MORAES, 2011; YAMANE, 2012; SILVAS, 2014; YAZIC; DEVICI, 2014).

## 5.2 ETAPA 2 - INFLUÊNCIA DA RAZÃO SÓLIDO/LÍQUIDO E DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO SOBRE A LIXIVIAÇÃO DO COBRE DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO DE TABLETS

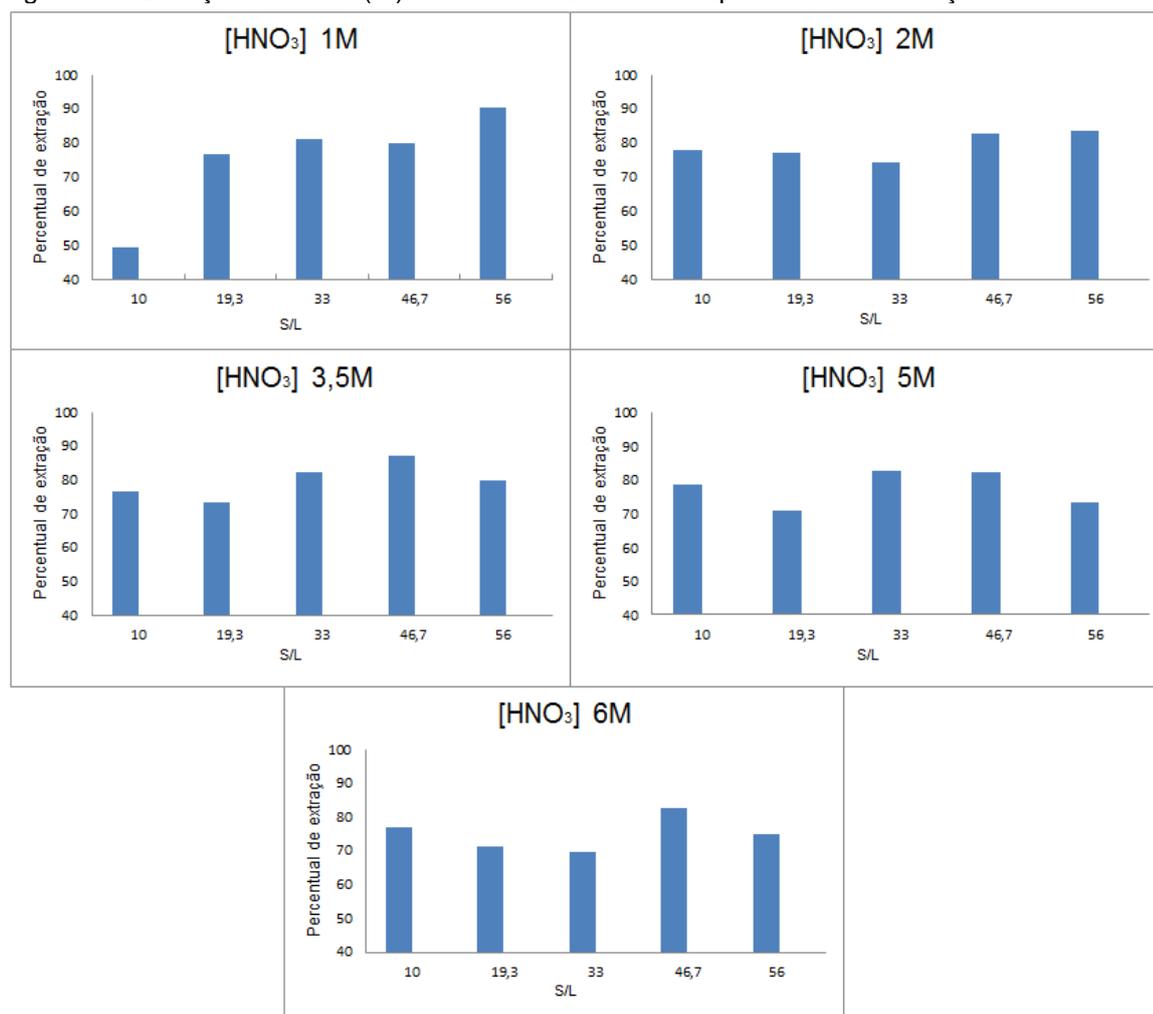
Na Etapa 2 avaliou-se a influência de duas variáveis (razão sólido/líquido e concentração de ácido nítrico) com o objetivo de determinar a influência entre as duas e suas influências separadas durante a etapa de lixiviação.

O maior percentual de cobre extraído foi de 90% (1M HNO<sub>3</sub>, 56g/mL), resultado semelhante ao obtido por Kinoshita *et al.* (2003) e Mecucci; Scott (2002) que também estudaram a lixiviação de REEE utilizado HNO<sub>3</sub>.

Os resultados obtidos foram tabulados e são apresentados no Apêndice 1. Para facilitar a apresentação e a discussão, os resultados são apresentados graficamente.

Na Figura 11 são apresentados os percentuais de extração de cobre médios obtidos variando a razão S/L em cada uma das 5 concentrações de ácido nítrico estudadas.

Figura 11 - Extração de cobre (%) variando a razão sólido/líquido e a concentração de ácido nítrico



Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode ser observado na Figura 11 (1M e 2M), que na razão S/L 46,7 e 56 há um maior percentual de extração que as razões menores. Isso faz sentido, pois no meio reacional há uma maior disponibilidade de íons de carga negativa para lixiviação do cobre metálico. Kinoshita *et al.* (2003) realizou ensaios com uma concentração fixa de 1M para HNO<sub>3</sub> a uma temperatura de 90°C e nos ensaios que tiveram duração de 6h, ele analisou as razões S/L de 20, 50 e 100, que tiveram 99,7, 89 e 97 de percentual de extração do cobre, respectivamente.

Os resultados também apresentam um desvio, não seguindo uma tendência linear de crescimento para a extração, assim como os da Figura 11 (3,5M, 5M e 6M).

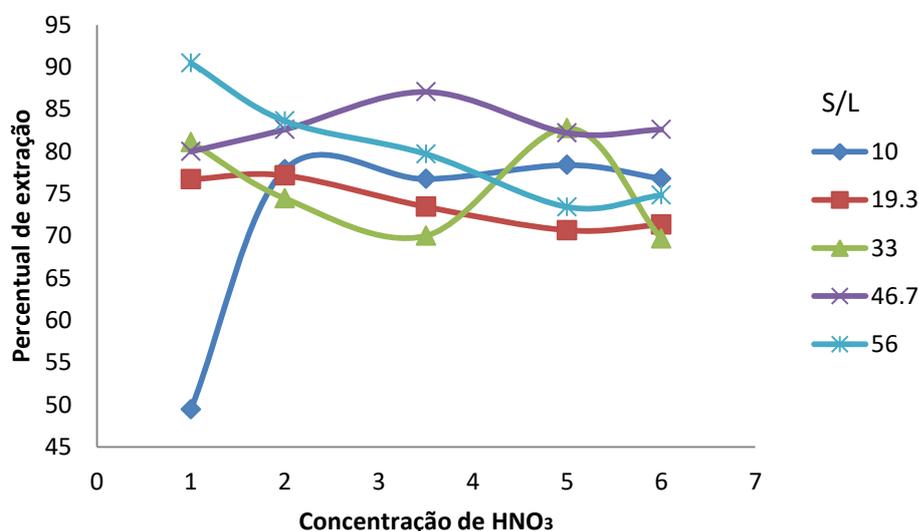
Pode ser observado nos gráficos que, com concentrações acima de 1M a razão S/L de 10 mantêm-se com um percentual de extração entre 75 e 80%. Pode-se dizer que a extração com razão S/L de 10 é a de menor custo econômico, se for considerado

apenas o volume de reagentes e energia necessária para aquecer a solução, sendo esta a condição de menor uso de reagentes.

Bas, Devici e Yazici (2014) afirmam ser necessário uma concentração maior que 2-3M para se obter um percentual de extração entre 88-99,9%. Porém observou-se que o aumento da concentração do ácido nítrico não demonstrou um aumento no percentual de extração. O único ponto onde essa afirmação pode ser observada é na comparação da Figura 11 (1M) com as demais, onde nota-se que na concentração 1M houve uma extração de apenas 50%, quando a razão S/L foi de 10g/mL. Porém, nos gráficos acima de 1M os valores de 88-99,9% não foram atingidos. Contudo, o percentual teve um aumento de cerca de 30%, chegando a atingir valores próximos a 80%, ao utilizar ácido com concentração acima de 2M, de acordo com os autores (DEVICI, 2014).

A Figura 12 mostra que, na faixa de 46,7, para a razão S/L, a variação tem uma menor variabilidade na extração, apresentando uma média superior às demais analisadas.

Figura 12 - Extração de cobre (%) variando a concentração de ácido nítrico para cada faixa de razão sólido/líquido



Fonte: Elaborado pelo autor.

Park e Fray (2009) desmostraram que razões S/L menores que 40 tendem a apresentar menor extração, o que segue de acordo com a Figura 12.

### 5.2.1.1 Modelos matemáticos dos fatores de influência na extração de cobre

Na análise estatística foram realizados dois testes estatísticos, sendo o primeiro para avaliar os fatores que mais influenciaram na extração e o segundo com o objetivo de gerar um modelo matemático com as variáveis utilizadas, a fim de se atingir um percentual de extração superior a 90%.

No método fatorial completo obteve-se o percentual de extração de cobre para cada ensaio proposto. Para a análise do DCCR foram utilizados parte dos dados obtidos no fatorial completo com o intuito de comprovar a eficiência desse tipo de análise.

Com os valores da Tabela A1 pode-se criar a Tabela 12 para os ensaios do DCCR onde, para os ensaios de 1 a 8, foram utilizadas as médias de extração e no ponto central (3,5; 33,0) os valores individuais de cada triplicata.

Tabela 12 - Resultados utilizados no delineamento composto central rotacional para dois fatores para ácido nítrico

Ensaio	[HNO <sub>3</sub> ] (mol)	[S/L] (g/mL)	Percentual de Cobre extraído (%)
1	2	19,3	77,14976
2	5	19,3	70,66086
3	2	46,7	82,60631
4	5	46,7	82,18925
5	1	33	81,08081
6	6	33	69,66622
7	3,5	10	74,45946
8	3,5	56	79,6837
9	3,5	33	85,09655
10	3,5	33	80,33951
11	3,5	33	82,71803
$\mu$ (g)	-	-	78,6955
$\sigma$ (g)	-	-	5,10333
C <sub>v</sub> (g)	-	-	0,06484

Fonte: Elaborado pelo autor.

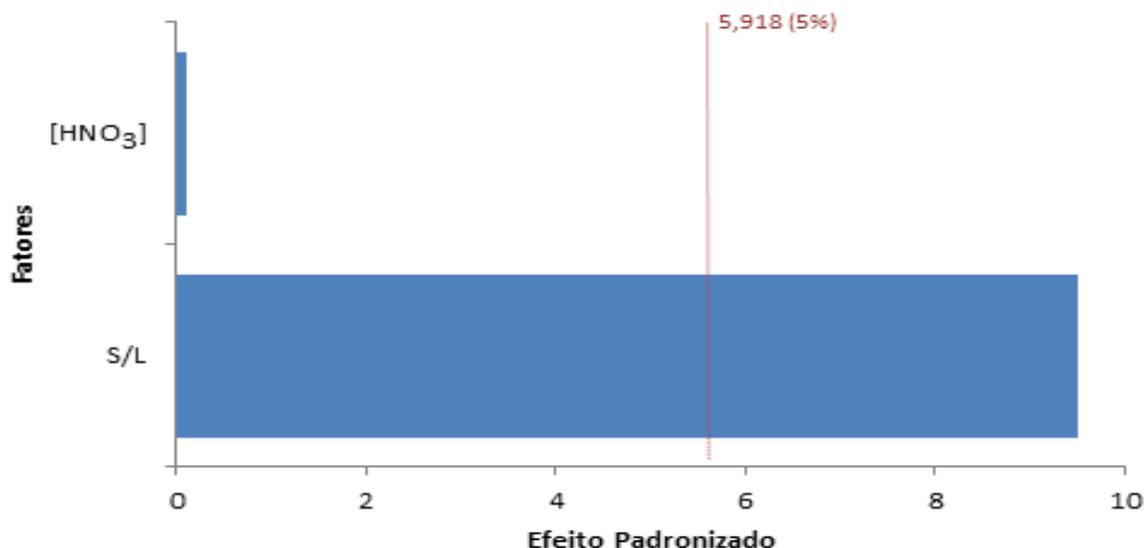
Legenda:  $\mu$  = Média aritmética,  $\sigma$  = Desvio Padrão, C<sub>v</sub>= Coeficiente de variação.

A média aritmética de extração obtida na Tabela 12 foi de 78,7%, valor próximo ao método fatorial completo que obteve 77% (Apêndice A), pode-se notar que o desvio padrão também foi menor (5,1 para DCCR e 7,8 para Fatorial completo) e a maior extração pela metodologia do DCCR foi de 85%. Com isso o método do DCCR utiliza uma menor quantidade de ensaio e insumos de lixiviação, contudo chega a um resultado semelhante.

Os resultados obtidos no Apêndice A e na Tabela 12 passaram por um tratamento estatístico para que fosse selecionada a melhor concentração de  $\text{HNO}_3$  e razão S/L, na etapa de precipitação seletiva.

Dessa forma foi possível analisar a influência significativa ( $P_{\text{valor}} < 0,05$ ) na extração do cobre para cada variável estudada (razão sólido/líquido e concentração molar de  $\text{HNO}_3$ ), utilizando o modelo gerado com os valores significativos no gráfico de Pareto (Figura 13).

Figura 13 - Gráfico de Pareto das variáveis razão sólido/líquido e concentração molar de  $\text{HNO}_3$



Fonte: Elaborado pelo autor.

Legenda:  $[\text{HNO}_3]$  = Concentração de  $\text{HNO}_3$ , S/L = Razão S/L

Pode-se observar pela Figura 13 que a razão S/L (9,49) foi o fator que mais influenciou na extração do cobre comparada a concentração de  $\text{HNO}_3$  (0,09).

Determinados os valores da porcentagem de cobre extraído, foi possível gerar as Tabelas 13 e Tabela 14, que mostram uma estimativa para os valores dos coeficientes de regressão para cada variável.

Tabela 13 - Anova para fatorial completo

Fatores	GL	Soma dos Quadrados	Quadrado Médio	$F_{\text{calc}}$	P-valor
$[\text{HNO}_3] \times [\text{HNO}_3]$	1	80,99259778	80,99259778	2,247998983	0,150220166
S/L x S/L	1	24,43494409	24,43494409	0,678206786	0,42042233
$[\text{HNO}_3]$	1	3,491113352	3,491113352	0,096897982	0,758974
S/L	1	342,0799764	342,0799764	9,494638523	0,006145369
$[\text{HNO}_3]:\text{S/L}$	1	293,5413942	293,5413942	8,147420551	0,010144803
Resíduos	19	684,5462874	36,02875197	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 14 - Anova para delineamento composto central rotacional

Fatores	GL	Soma dos Quadrados	Quadrado Médio	F <sub>calc</sub>	P-valor
[HNO <sub>3</sub> ] x [HNO <sub>3</sub> ]	1	38,66521419	38,66521419	4,694365553	0,082491361
S/L x S/L	1	30,70727578	30,70727578	3,728187743	0,111368673
[HNO <sub>3</sub> ]	1	66,3253716	66,3253716	8,05260093	0,036344012
S/L	1	74,34321727	74,34321727	9,026052113	0,029949605
[HNO <sub>3</sub> ]:SL	1	9,216826471	9,216826471	1,119020122	0,33853581
Resíduos	5	41,18257702	8,236515404	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para obter-se uma tabela com os fatores significantes deve-se eliminar os fatores que não foram significantes estatisticamente (P-valor > 0,05), sendo estes os valores, na tabela de fatorial completo: [HNO<sub>3</sub>] quadrática, razão S/L quadrática e [HNO<sub>3</sub>] já para o DCCR: razão S/L quadrática e interação entre variáveis.

Com os valores estatisticamente significantes, obteve-se as Tabelas 15 e 16, onde são encontrados os coeficientes do modelo matemático.

Tabela 15 - Fatores estatisticamente significantes para Fatorial completo

Preditor	Estimativa	Desvio Padrão	Estat.t	P-valor
Intercepto	77,39422815	1,201109292	64,43562518	1,47054E-26
S/L	2,615645145	0,849312526	3,079720441	0,005478575
[HNO <sub>3</sub> ]:SL	-1,713304976	0,600554646	-2,852871071	0,009251745

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 16 - Fatores estatisticamente significantes para delineamento composto central rotacional

Preditor	Estimativa	Desvio Padrão	Estat.t	P-valor
Intercepto	80,51786442	1,431269348	56,25626269	1,47094E-10
[HNO <sub>3</sub> ] x [HNO <sub>3</sub> ]	-2,513231042	1,375787931	-1,826757588	0,110469149
[HNO <sub>3</sub> ]	-2,883645227	1,205261469	-2,392547428	0,047988807
S/L	3,052970854	1,205261469	2,533036137	0,039059301

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com os valores dos coeficientes estatisticamente significantes é possível escrever os modelos matemáticos (equação (7) e equação (8)) que descrevem o percentual de extração de cobre em função das duas variáveis ([HNO<sub>3</sub>] e Razão S/L).

$$\%Extra\tilde{c}\tilde{a}\tilde{o} = 77,39422815 + 2,615645145\left(\frac{S}{L}\right) - 1,713304976\left(\frac{S}{L}\right) * [HNO_3] \quad (7)$$

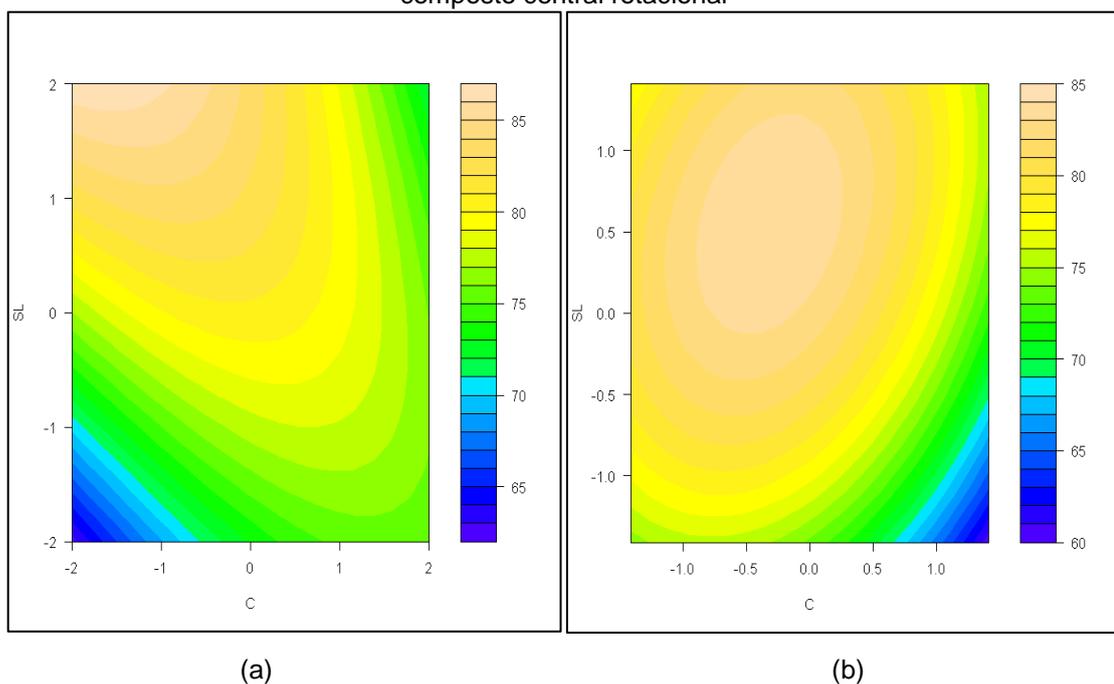
$$\%Extra\tilde{c}\tilde{a}\tilde{o} = 80,51786442 - 2,513231042 * [HNO_3]^2 - 2,883645227 * [HNO_3] + 3,052970854\left(\frac{S}{L}\right) \quad (8)$$

O modelo matemático para a análise fatorial completa possui R<sup>2</sup> igual a 52,09%, já o modelo matemático do DCCR possui R<sup>2</sup> 68,85%, os quais estão escritos em termos

das variáveis codificadas. Dessa forma, analisando apenas o  $R^2$ , o modelo DCCR enquadra melhor os resultados do ensaio realizado e pode ser utilizado como um modelo preditivo (FERREIRA *et al.*, 2007; JODA, 2012).

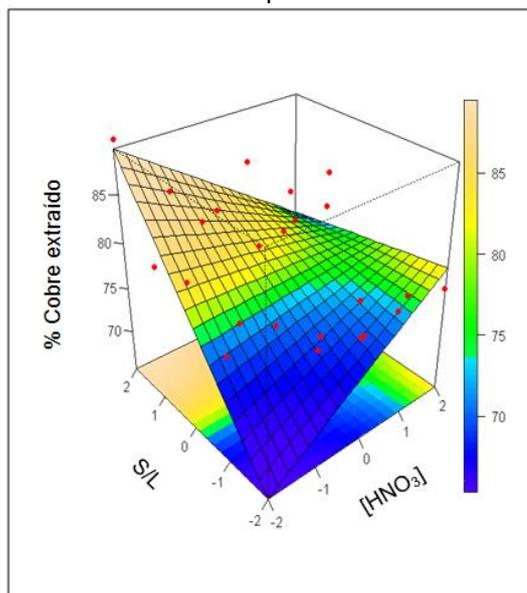
Para determinar se os modelos matemáticos são estatisticamente significativos, basta realizar a comparação entre  $F_{\text{calc}}$  e  $F_{\text{tabelado}}$ . Se o valor de  $F_{\text{calc}}$  for maior que o valor de  $F_{\text{tabelado}}$ , então significa que o modelo matemático foi estatisticamente significativo. Os valores encontrados neste planejamento experimental para o modelo fatorial completo foram  $F_{\text{calc}}$  e  $F_{\text{tabelado}}$ , respectivamente, 8,81 e 3,44 e para o DCCR 5,16 e 4,34, o que faz o modelo matemático ser estatisticamente significativo. A partir do modelo matemático foi possível plotar e a curva de contorno para o percentual de extração de cobre (Figura 15) e a superfície de resposta (Figura 15 e Figura 16).

Figura 14 - (a) e (b) Curva de interação entre variáveis para Fatorial Completo e delineamento composto central rotacional



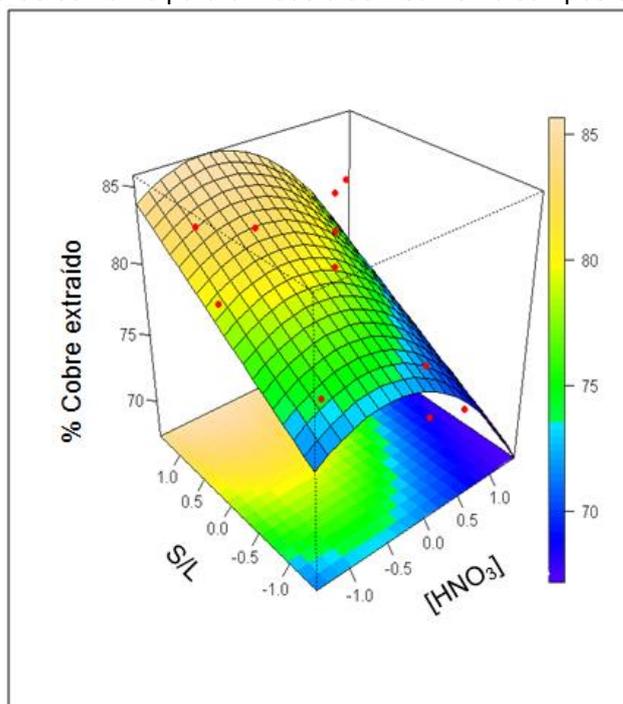
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 15 - Curva de contorno para o modelo fatorial completo



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 16 - Curva de contorno para o modelo delineamento composto central rotacional

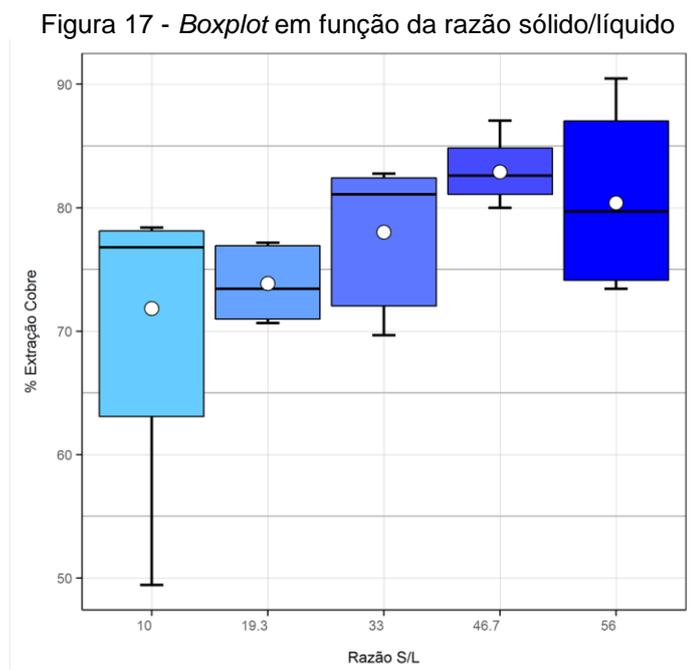


Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise gráfica juntamente com os valores da tabela Anova e o gráfico de Pareto mostram que a razão S/L é mais influente na extração de cobre do que o aumento da concentração de HNO<sub>3</sub>, nas faixas estudadas. Outro fator que pode ser observado é que o método do DCCR obteve um comportamento próximo ao método fatorial completo, porém este método utiliza menor número de amostras e pode ser

indicado em ensaios futuros, visto que, com um menor número de amostras diminuem-se os reagentes utilizados e tempo de preparo das análises.

Para confirmar a análise gráfica o método de *boxplot* também foi utilizado para as razões S/L estudadas. Sendo assim pode-se traçar um *boxplot* (Figura 17) com diferentes razões S/L. Neste pode ser visto que na razão S/L (46,7) obteve-se a menor variação com a maior média de taxa de extração, se comparado com outras razões S/L.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Dessa forma recomenda-se utilizar a razão S/L de 46,7 para obter-se taxas de extração acima de 80%, logo esse valor foi utilizado na etapa seguinte.

### 5.3 ETAPA 3 - VIABILIDADE TÉCNICA DA RECUPERAÇÃO DO COBRE POR PRECIPITAÇÃO SELETIVA

Na Etapa 3, por meio da análise estatística dos resultados obtidos na Etapa 2 definiu-se a concentração de  $\text{HNO}_3$  e razão S/L que resulta em maior taxa de extração de cobre para os ensaios de precipitação seletiva. Dessa forma, foi escolhida a concentração de 2M para o ácido nítrico e uma razão S/L de 46,7g/mL. E o resultado dos 20 ensaios segue na Tabela 17.

Tabela 17 - Resultado da lixiviação da precipitação seletiva

<b>Ensaio</b>	<b>Concentração de Cobre (g/L)</b>	<b>Percentual de Cobre extraído</b>
1	4,103086	99,37801
2	4,117052	99,76189
3	4,084649	99,07518
4	3,827315	92,27861
5	3,935916	95,2064
6	3,735522	89,51021
7	3,853972	93,02104
8	3,706894	88,56797
9	3,585292	84,96672
10	4,181878	101,3379
11	3,642154	86,68907
12	4,066316	98,50868
13	3,802692	91,54047
14	3,0522	64,95958
15	3,977019	96,20136
16	4,053185	98,16969
17	3,847669	92,81633
18	3,899212	94,25431
19	3,770847	90,47423
20	3,548917	83,78185
<b>Média</b>	3,8395894	92,02498
<b>Desvio Padrão</b>	0,2611159	8,156577
<b>Coef. Variação</b>	0,0680062	0,088634

Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com as equações (7) e (8), utilizando os valores codificados para a concentração e razão S/L, o valor de extração de cobre seria de 81,72 e 83,94%, enquanto o valor encontrado com a média aritmética dos 20 ensaios foi de 92,02%. Considerando o desvio padrão (8,15), o resultado encontrado está dentro da faixa predita pela equação (8), confirmando a validade da equação. Já a equação (7) do fatorial completo, mesmo com desvio padrão (8,15), apresenta resultados 2,15% fora do valor encontrado na média aritmética dos 20 ensaios.

Logo no início do processo foi possível observar na ponta da mangueira a formação de um material precipitado, de cor escura, até que toda a solução apresentasse esse precipitado. Ao término notou-se que a solução que, antes apresentava coloração azul esverdeada, devido aos íons cobre em solução, passou para incolor com um

precipitado escuro ao fundo, dando a ideia de formação de CuS. A presença desse composto foi utilizada para o cálculo do balanço de massa.

Os resultados obtidos na Etapa 3 são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Cobre precipitado (%) através da precipitação seletiva

Ensaio	Concentração de Cobre (g/L)	Massa de Cobre disponível (g)	Massa de Cobre precipitada (g)	Percentual de Cobre Precipitado (%)
1	4,11	2,055	2,050	99,744
2	3,95	1,978	1,968	99,492
3	3,83	1,918	1,910	99,614
4	3,78	1,890	1,877	99,323
5	3,88	1,942	1,921	98,920
6	3,85	1,927	1,924	99,861
7	3,42	1,714	1,712	99,908
8	4,01	2,008	1,997	99,492
9	3,87	1,937	1,928	99,569
10	3,65	1,830	1,824	99,692
$\mu$	3,83	1,920	1,911	99,561
$\sigma$ (g)	0,19	0,095	0,094	0,287
Cv	0,04	0,050	0,049	0,003

Fonte: Elaborado pelo autor.

Legenda:  $\mu$  = Média aritmética,  $\sigma$  = Desvio Padrão,  $C_v$  = Coeficiente de variação.

Para obter-se a massa de cobre que estava disponível para precipitação foi utilizada a concentração, encontrada através do método FAAS, e o volume da amostra de 0,5L. Para a massa de cobre precipitado foi considerado que o sólido formado era 100% CuS, dessa forma foi possível calcular por estequiometria a massa de cobre.

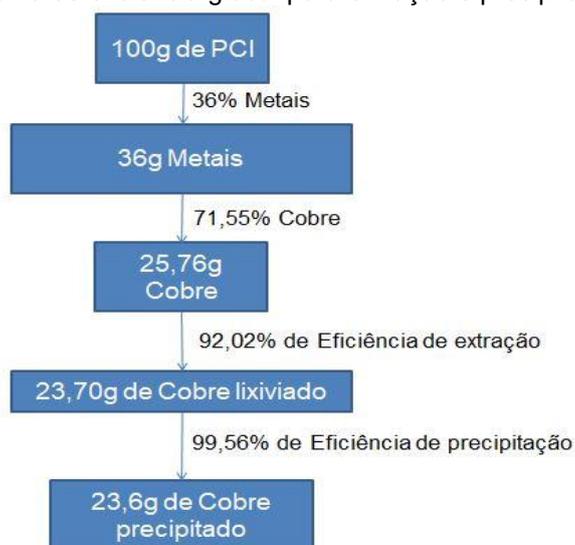
Conforme observado na Tabela 17 o processo de precipitação seletiva do cobre obteve uma extração acima de 99% com esses valores e utilizando a equação (6) pode-se chegar a um cálculo de erro percentual de 1,79% para os ensaios. Nota-se também um desvio padrão (0,287) indicando uma constância durante a replicação do ensaio.

Lewis (2010) atingiu valores de precipitação seletiva maiores que 95% para o cobre, sendo que este autor utilizou o mesmo sistema de precipitação dessa pesquisa. Assim como Lewis (2010) nesse trabalho foi necessário utilizar uma corrente de H<sub>2</sub>S em excesso, a fim de se obter uma precipitação efetiva. Um sistema fechado que reaproveitasse o gás ou um sistema em série, diminuiria a emissão desse gás bem como o uso de reagentes.

Outro processo utilizado para precipitação do cobre é o método eletroquímico, porém o mesmo demanda energia para manter um diferencial de potencial constante (LISTER,WANG, ANDERKO, 2014) . A utilização do enxofre traz um menor custo, já que não se faz necessário a utilização de energia, por outro lado, sabe-se as implicações ambientais e seus impactos e isso deve ser levado em consideração LEWIS (2010).

Quanto à fase líquida, esta foi analisada por absorção atômica de chama para observar se havia algum traço de cobre restante na amostra. As amostras apresentaram valores abaixo do Limite de Detecção (LD) de 0,006mg/L. Dado esses valores, pode-se considerar uma precipitação acima de 99% do cobre presente na lixívia. Assim sendo a eficiência global do sistema de extração e precipitação seletiva do cobre de 23,6%, de acordo com o esquema da Figura 18.

Figura 18 - Esquema de eficiência global para extração e precipitação do cobre



Fonte: Elaborado pelo autor.

## 6 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, foi possível chegar às seguintes deliberações:

- Os resultados obtidos para a caracterização física são semelhantes a dados encontrados em referências bibliográficas em função da massa geral do *tablet* (495,58g), porém os resultados apresentados nessa pesquisa são apresentados pelas principais partes integrantes do *tablet*.
- Na caracterização química das PCIs notou-se algumas semelhanças dos *tablets* com *notebooks* e *smartphones*, mostrando que esse tipo de resíduo pode ser tratado de forma conjunta utilizando os processos já existentes para separação dos metais de interesse, como o cobre que representa 25,76% da PCI.
- Nos ensaios notou-se que há uma maior influência da razão S/L sobre a lixiviação do cobre proveniente de PCI de *tablets*, quando utilizando ácido nítrico e a razão S/L de 46,7 obteve a maior média de extração;
- A eficiência da lixiviação do cobre proveniente de placas de circuito impresso de *tablets*, utilizando ácido nítrico foi de 92,02% mesmo se trabalhando com uma temperatura inferior a da literatura;
- O balanço de massa obtido na lixiviação seletiva foi favorável ao método utilizado já que o mesmo conseguiu precipitar 99,56% do cobre presente nas amostras de forma seletiva.

## 7 REFERÊNCIAS

ABDI - Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial **Logística Reversa de Equipamentos Eletroeletrônicos** Análise de Viabilidade Técnica e Econômica. Brasília, novembro, 2012.

ABINEE - Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica 2014. Disponível em: < <http://www.abinee.org.br/noticias/com243.htm>> Acesso em: 10 out. 2015.

ACTION - Disponível em: <http://www.portalaction.com.br/> Acesso em: 6 sep. 2016.

AMARAL, M, P. **Desenvolvimento de um sistema para separação de componentes eletrônicos e elaboração de materiais para reciclagem**. 2015. 124 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) - Centro Universitário de Volta Redonda (UNIFOA), Volta Redonda, 2015.

BACHÉR, J.; MROTZEK, A.; WAHLSTRÖM, M. Mechanical pre-treatment of mobile phones and its effect on the Printed Circuit Assemblies (PCAs). **Waste Management**, v. 45, p. 235-245, 2015.

BALDÉ, C.P.; KUEHR, R.; BLUMENTHAL, K.; GILL, S.F.; KERN, M.; MICHELI, P. MAGPANTAY, E; HUISMAN, J. **The global e-waste monitor** – 2014. Bonn, Alemanha: United Nations University, IAS - SCYCLE, 2015.80 p.

BAS, A. D.; DEVECI, H.; YAZICI, E. Y. Treatment of manufacturing scrap TV boards by nitric acid leaching. **Separation and Purification Technology**, v. 130, p. 151-159, 2014.

BIRLOAGA, I.; 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 Management**, v. 33, p. 935-941, 2013.

BIZZO, W. A.; FIGUEIREDO, R. A.; ANDRADE, V. F. Characterization of Printed Circuit Boards for Metal and Energy Recovery after Milling and Mechanical Separation. **Materials**, v. 7, p. 4555-4566, 2014.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato20072010/2010/lei/l12305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato20072010/2010/lei/l12305.htm)>. Acesso em: 1 nov. 2015.

CUCCHIELLA, F.; D'ADAMO, I.; KOH, S. C. L.; ROSA, P. Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 263-272, 2015.

CUI, J.; ZHANG, L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 228-256, 2008.

DEVECCI, H. YAZICI, E. Y.; AYDIN, U.; YAZICI, R.; AKCIL, A. U. Extraction of copper from scrap TV boards by sulphuric acid leaching under oxidising conditions. In: GOING GREEN-CARE INNOVATION 2010 CONFERENCE 8th International Symposium and environmental exhibition, 8., 2010. Viena. **Anais...** Viena, Áustria.

DÍAZ, M. E. P.; GONZÁLEZ, I.; LAPIDUS, G. T. Electrodeposition of a Silver-Gold Alloy (DORÉ) from Thiourea Solutions in the Presence of Other Metallic Ion Impurities. **Hydrometallurgy**, v. 93, p. 23-29, 2008.

EGUCHI, A.; ISOBE, T.; RAMU, K.; TUE, N. M.; SUDARYANTO, A.; DEVANATHAN, G.; VIET, P. H.; TANA, R. S.; TAKAHASHI, S.; SUBRAMANIAN, A.; TANABE, S. Soil contamination by brominated flame retardants in open waste dumping sites in Asian developing countries. **Chemosphere**, v. 90, p. 2365-2371, 2013.

EPA, 2014 US Environmental Protection Agency Disponível em: <https://www.epa.gov/international-cooperation/e-waste-around-world>. Acesso em: 20 nov. 2015.

ESPÍRITO SANTO (Estado). **Lei nº 9.941, de 29 de novembro de 2012. Vitória, 2012.** Disponível em: [http://www.al.es.gov.br/antigo\\_portal\\_ales/images/leis/html/LO9941.html](http://www.al.es.gov.br/antigo_portal_ales/images/leis/html/LO9941.html). Acesso em: 14 nov. 2015.

BRASIL, Ministro 2011-2013: Moreira Franco **Diagnóstico dos Resíduos Sólidos de Logística Reversa Obrigatória.** Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA). Brasília: 2012.

FERREIRA, S. L.; BRUNS, R. E.; DA SILVA, E. G.; DOS SANTOS, W. N.; QUINTELLA, C. M.; DAVID, J. M.; DE ANDRADE, J. B.; BREITKREITZ, M. C.; JARDIM, I. C.; NETO, B. B. Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems. **Journal of Chromatography A**, v. 1158, n. 1-2, p. 2-14, 2007.

FIGUEIREDO, C.R. **Equipamentos elétricos e eletrônicos.** Universidade de Brasília. Brasília, p. 102, 2009.

FISHER, M. M. Feedstock Recycling Technologies in the Sustainable Recycling of Plastics from End-of-Life Electrical and Electronic Products. p. 292-297, 2006.

GHOSH, B.; GHOSH, M.K.; PARHI, P.; MUKHERJEE, P.S.; MISHRA, B.K. Waste Printed Circuit Boards recycling: an extensive assessment of current status. **Journal of Cleaner Production**, v. 94, p. 5-19, 2015.

HABBACHE, N.; ALANE, N.; DJERAD, S.; TIFOUTI L. Leaching of copper oxide with different acid solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, p. 503-508, 2009.

HALL, W. J.; WILLIAMS, P. T. Pyrolysis of brominated feedstock plastic in a fluidised bed reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 77, p. 75-82, 2006.

HANISCH, C.; LOELLHOEFFEL, T.; DIEKMANN, J.; MARKLEY, K. J.; HASELRIEDER, W.; KWADE, A. Recycling of lithium-ion batteries: a novel method to separate coating and foil of electrodes. **Journal of Cleaner Production**, v.108, p. 301-311, 2015.

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

HOFFMANN, J.E., Recovering precious metals from electronic scrap. **The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society**, v. 44, n. 7, p. 43-48. 1992.

IDC **Analyze de Future.** 2014. Disponível em: <<http://www.idclatin.com/releases/news.aspx?id=1725>> Acesso em: 10 out. 2015.

IDEC.; MARKET ANALYSES. **Em cinco anos, metade dos computadores apresentará algum defeito.** Disponível em: <<http://www.idec.org.br/consultas/teste-e-pesquisa/em-cinco-anos-metade-dos-computadores-apresentara-algum-defeito-outubro-2013>> Acesso em :14 nov. 2015.

ILYAS, S., ANWAR, M. A., NIAZI, S. B., GHOURI, M. A. Bioleaching of metals from electronic scrap by moderately thermophilic acidophilic bacteria. **Hidrometallurgy**, v. 88, n. 1-4, p. 180-188, 2007.

JADHAO, P.; CHAUHAN, G.; PANT, K.K.; NIGAM, K.D.P. Greener approach for the extraction of copper metal from electronic waste. **Waste Management**, v. 57 p. 102-112, 2016.

JAPÃO, Home Appliances Recycling Law, 2001. Disponível em: <<http://www.meti.go.jp/policy/recycle/main/english/law/home.html>>. Acesso em: 1 nov. 2015.

JODA, N. N.; RASHCHI, F. Recovery of ultra-fine grained silver and copper from pc board scraps. **Separation and purification technology**. v. 92. p. 36-42, 2012.

KHTRIWAL, D. S.; KRAEUCHI, P.; WIDMER. R. Producer responsibility for e-waste manegemente: Key issues for consideration Learning from the swiss experience. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 153-165. 2009.

KINOSHITAA, T.; AKITAA, S.; KOBAYASHIB, N.; NIIB, S.; KAWAIZUMIB, F.; TAKAHASHI K. Metal recovery from non-mounted printed wiring boards via hydrometallurgical processing **Hydrometallurgy**, v. 69, p. 73-79, 2003.

LAMBERT, F.; GAYDARDZHIEV, S.; LÉONARD, G.; LEWIS, G.; BAREEL, P. F.; BASTIN, D. Copper leaching from waste electric cables by biohydrometallurgy. **Minerals Engineering**. v. 76. p. 38-46, 2015.

LEWIS, A. E. Review of metal sulphide precipitation. **Hydrometallurgy**, v. 104. p. 222-234, 2010.

LIEW, F.C. **Publication on Pyrometallurgy versus Hydrometallurgy**. Singapore. 2008.

LISTER, T. E.; WANG, P.; ANDERKO, A. Recovery of critical and value metals from mobile electronics enabled by electrochemical processing. **Hydrometallurgy**, v. 149. p. 228-237, 2014.

LUT, ALEX. **Yesterday's Tomorrows: The Origins of The Tablet**, 2014. Disponível em: <<http://www.computerhistory.org/atcm/yesterdays-tomorrows-the-origins-of-the-tablet/>>. Acesso em: 14 nov. 2015.

MASOOD, S.; KHALIQ, A.; RHAMDHANI, M. A.; BROOKS, G. Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: A Review and Australian Perspective. **Resources**, v.3, p. 152-179, 2014.

MAZON, M. T.; AZEVEDO, A. M. M.; PEREIRA, N. M.; SILVEIRA, M. A. Does environmental regulation foster the diffusion of collaborative innovations? A study on electronics waste regulation on Brazil. **Social and Behavioral Sciences**, v. 52, p. 259 - 268, 2012.

MECUCCI, A., SCOTT, K., 2002. Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards. **Journal of Chemical Technolgy and Biotechnolgy**, v. 77, p. 449-457, 2002.

MELO P.R. S.; RIOS E. C. D.; GUTIERREZ R. M. V. PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO: MERCADO ATUAL E PERSPECTIVAS. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n.14, p.111-136, setembro, 2001.

MOHEE, R.; MAUTHOOR, S.; BUNDHOO, Z. M. A.; SOMAROO, G.; SOOBHANY, N.; GUNASEE, S. Current status of solid waste management in small island developing states: A review. **Waste Management**, v. 43, p. 539-549, 2015.

MOKONE, T. P.; VAN, H. R. P.; LEWIS, A. E. Effect of solution chemistry on particle characteristics during metal sulfide precipitation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 351. p. 10-18. 2010.

MOKONE, T.P.; VAN H. R.P.; LEWIS, A.E. Effect of solution chemistry on particle characteristics during metal sulfide precipitation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 351, p. 10-18, 2010.

MORAES, V. T. **Recuperação de metais a partir do processamento mecânico e hidrometalúrgico de placas de circuito impresso de celulares obsoletos**. 2011. 135f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2011.

NEGREA, A.; CIOPEC, M.; LUPA, L.; MUNTEAN, C.; NEGREA, P. Studies Regarding the Copper Ions Removal from Waste Waters. **Chemical Bulletin "POLITEHNICA" Univ. (Timișoara)**, v. 53, p. 93-97, 2008.

OH, C. J.; LEE, S. O.; YANG, H. S.; HA, T. J.; KIM, M. J. Selective leaching of valuable metals from waste printed circuit boards. **Journal of Air Waste Management Association**. v. 53, p. 897-902, 2003.

OLIVEIRA, C. R.; BERNARDES, A. M.; GERBASE, A. E. Collection and recycling of electronic scrap: A worldwide overview and comparison with the Brazilian situation. **Waste Management**, v. 32. p. 1592-1610, 2012.

OLIVEIRA, C.R. **Alternativas tecnológicas para o tratamento e reciclagem de lixo de informática**. 2010. Trabalho de Conclusão de Curso (Química Industrial) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2010.

OLIVEIRA, C.R; BERNARDES, A. M; GERBASE, A. E. Collection and recycling of electronic scrap: A worldwide overview and comparison with the Brazilian situation. **Waste Management**. v. 32, p. 1592-1610, 2012.

OLIVEIRA, P. C. F. Valorização de Placas de Circuito Impresso por Hidrometalurgia. 320 f. Tese (Doutor em Engenharia do Ambiente) - Universidade Técnica de Lisboa, São Paulo, 2012.

PANAMBUNAN-FERSE, M; BREITER, A. Assessing the side-effects of ICT development: E-Waste production and management: A case study about cell phone end-of-life in Manado, Indonesia. **Technology in Society**, v. 32, p. 223-231, 2013.

PARAJULY, K.; HABIB, K.; LIU, G. Waste electrical and electronic equipment (WEEE) in Denmark: Flows, quantities and management. **Resources, Conservation and Recycling**, p.1-8, 2016.

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, 2009.

PEREIRA, M. S. **Flotação por ar dissolvido e flotação por ozônio dissolvido no tratamento de efluentes das indústrias lácteas**. 2017. 122 f. Tese (Doutorado Scientiae) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal Viçosa, Minas Gerais, 2017.

PETTER, P. M. H. **Avaliação da eficiência de lixiviação metais preciosos de placas de circuito impresso com utilização lixiviastes alternativos ao cianeto**. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2012.

PETTER, P. M. H.; VEIT, H. M.; BERNADES, A. M. Leaching of gold and silver from printed circuit board of mobile phones. **Metallurgy and materials**, v. 68, n. 1, p. 61-68, 2015.

PETTER, P. M. H.; VEIT, H. M.; BERNARDES, A. M. Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones. **Waste Management**, v. 34, p. 475-482, 2014.

PIDONE, L. A. **Utilização das diretivas ROHS e WEEE para equipamentos eletromésticos fabricados no Brasil**. 2012. 93 f. Dissertação (Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2012.

PINGEL, D.; BLEHER, D.; MANHART, A.; BUCHERT, M. Recycling critical raw materials from waste electronic equipment. North Rhine-Westphalia State Agency for Nature. Darmstadt. 2012.

PORTUGAL, S. M.; PINHEIRO, E. L.; MONTEIRO, M. A.; ALMEIDA, R. N.; FRANCO, R.G.F Plano de Gerenciamento Integrado de Resíduos de Equipamentos

Elétricos e Eletrônicos (PGIREEE). Fundação Estadual do Meio Ambiente. Belo Horizonte, novembro de 2009.

REUTER, M. A.; HUDSON, C.; VAN SCHAİK, A.; HEISKANEN, K.; MESKERS, C.; HAGELÜKEN, C. **Metal Recycling: Opportunities**, Quênia: UNEP, 2013.

RISSATO, C. C.; OLIVEIRA, B. T.; XERNEVSKY, A. J. M.; CÂNDIDO, L. H. A. ELEMENTOS DE JUNÇÃO EM TABLETS: caracterização de adesivos e solventes. In: **Anais do Congresso Brasileiro em Pesquisa e Desenvolvimento em Design**, 11, 2014, Gramado.

RODRIGUES, M. L. M.; LEÃO, V. A.; GOMES, O.; LAMBERT, F.; BASTIN, D.; GAYDARDZHIEV, S. Copper extraction from coarsely ground printed circuit boards using moderate thermophilic bacteria in a rotating-drum reactor. **Waste Management**, v. 41, p. 148-158, 2015.

ROGRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 3. ed. Campinas: Cárita, 2014. 358 p.

SANTOS, C. A. F. **A Gestão dos Resíduos Eletroeletrônicos e suas Consequências para a Sustentabilidade**: Um Estudo de Múltiplos Casos na Região Metropolitana de Porto Alegre. 2012. 131 f. Dissertação (Mestrado em Administração) - Programa de Pós-Graduação em Administração, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

SARATH, P; BONDA, S.; MOHANTY, S.; NAYAK, S.K. Mobile phone waste management and recycling: Views and trends. **Waste Management**, v. 46, p. 536-545, 2015.

SCRUGGS, C. E.; NIMPUNO, N.; MOORE, R. B.B. Improving information flow on chemicals in electronic products and E-waste to minimize negative consequences for health and the environment. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 113, p. 149-164, 2016.

SHABANI, M.A.; IRANNAJAD, M.; AZADMEHR, A.R. Investigation on leaching of malachite by citric acid. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Material**, v. 19, p. 782-786, 2012.

SHENG P. P.; ETSELL T. H. Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia. **Waste Management & Research**, v. 25, p. 380-383, 2007.

SILVAS, F. P. C. Utilização da hidrometalurgia e biometalurgia para reciclagem de placas de circuito impresso. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

SYED, S. Recovery of gold from secondary sources - A review. **Hydrometallurgy**, v.115-116, p. 30-51, 2012.

TAO, H.; DONGWEI, L. Presentation on mechanisms and applications of chalcopyrite and pyrite bioleaching in biohydrometallurgy - a presentation. **Biotechnology Reports**, v. 4, p. 107-119, 2014.

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

TERAZONO, A.; MOJI, S.; OGUCHI, M.; IINO, S. Battery collection in municipal waste management in Japan: Challenges for hazardous substance control and safety. **Waste management**, v. 39, p. 246-257, 2015.

UMAIR, S., Social impact assessment of informal recycling of electronic ICT waste in Pakistan using UNEP SETAC guidelines. v. 95, p. 46-57, 2015.

**UNIÃO EUROPEIA. Directiva 2002/95/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de Janeiro de 2003a, relativa à restrição do uso de**

**determinadas substâncias perigosas em equipamentos eléctricos e electrónicos.** Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32002L0095>>. Acesso em: 14 nov. 2015.

**UNIÃO EUROPEIA. Directiva 2002/96/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de Janeiro de 2003b, relativa aos resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos (REEE).** Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX:32002L0096>>. Acesso em: 1 nov. 2015.

VEIT, H. M. **Emprego do Processo Mecânico na Reciclagem de Sucatas de Placas de Circuito Impresso.** 2001. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2001.

VEIT, H. M. **Reciclagem de cobre de sucatas de placas de circuito impresso.** 2005. 115 f. Tese (Doutor em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2005.

VEIT, H. M.; BERNADES, A. M. **Electronic Waste: Generation and Management. Eletronic Waste Recycling Techniques**, p. 158, 2007.

VEIT, H. M.; SANT'ANA, H. B. S.; MOURA, F. J. Caracterização Físico-química das Placas de Circuito Impresso de Aparelhos de telefone celular. **Tecnologia em Metalúrgica, Materiais e Mineração**, v. 10, n. 3, p. 231-238, 2013.

WANG, F.; KUEHR, R.; AHLQUIST, D.; LI, J. **E-Waste in China: A country report.** China, 2013.

WANG, F.; SCHLUEP, M.; HAGELUEKEN, C.; KUEHR, R.; MAGALINI, F.; MAURER, C; MESKERS, C.; MUELLER, E. **RECYCLING FROM E-WASTE TO RESOURCES.** Sustainable Innovation and Technology Transfer Industrial Sector Studies. Berlin, Germany. 2009.

WILKINSON, S.; HAIG, S.; MORRISH, L.; MORTON, R. **Electrical product material composition**: Overview of updated data within the Market Flows Model of Electronic Products. Outubro. 2012.

WILLIAMS, E.; KAHHAT, R.; ALLENBY, B.; KAVAZANJIAN, E.; KIM, J.; XU, M. Environmental, social, and economic implications of global reuse and recycling of personal computers. **Environmental Science & Technology**, v. 42 n. 17, p. 6446-6454, 2008.

YAMANE, L. H.; MORAES, V. T.; ESPINOSA, D. C. R. TENÓRIO, J. A. S. Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. **Waste Management**, v. 31, p. 2553-2558, 2011.

YAMANE, L. H. **Recuperação de metais de placas de circuito impresso de computadores obsoletos através de processo biohidrometalúrgico**. 2012. 145 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2012.

YANG, Y.; SUN, Z.; XIAO, Y.; SIETSMA, J.; AGTERHUIS, H.; VUSSER, G. Characterisation of metals in the electronic waste of complex mixtures of end-of-life ICT products for development of cleaner recovery technology. **Waste Management**, v. 35, p. 227-235, 2015.

YAZICI, E. Y.; DEVECI, H. Ferric sulphate leaching of metals from waste printed circuit board. *International Journal of Mineral Processing*, v. 133, p. 39-45, 2014.

YAZICI, E. Y.; DEVECI, H. Ferric sulphate leaching of metals from waste printed circuit board. **International Journal of Mineral Processing**, v. 133, p. 39-45, 2014.

ZHANG, L.; CUI, J. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 228-256, 2008.

ZHANG, S.; FORSSBERG, E., Intelligent liberation and classification of electronic scrap. **Powder Technology**, v. 105, p. 295-301, 1999.

ZHANG, Y.; LIU, S.; XIE, H.; ZENG, H , ;Li, J. Current status on leaching precious metals from waste printed circuit boards. **Procedia Environmental Sciences**, v.16, p. 560-568, 2012.

## APÊNDICE A - TABELA DE PERCENTUAL DE EXTRAÇÃO

Tabela A1 - Percentual de cobre extraído na lixiviação ácida

Ensaio	Concentração HNO <sub>3</sub> (M)	S/L (g/mL)	Concentração de Cobre (g/L)	Percentual de Cobre extraído
1	1,0	10,0	0,53	49,43
2	1,0	19,3	0,88	76,69
3	1,0	33,0	0,89	81,08
4	1,0	46,7	0,94	79,98
5	1,0	56,0	0,92	90,46
6	2,0	10,0	0,77	77,85
7	2,0	19,3	0,80	77,14
8	2,0	33,0	0,69	74,42
9	2,0	46,7	0,81	82,60
10	2,0	56,0	0,88	83,59
11	3,5	10,0	0,73	76,72
12	3,5	19,3	0,67	73,43
13	3,5	33,0	0,47	70,00
14	3,5	46,7	0,83	87,04
15	3,5	56,0	0,67	79,68
16	5,0	10,0	0,79	78,37
17	5,0	19,3	0,55	70,66
18	5,0	33,0	0,93	82,76
19	5,0	46,7	0,82	82,18
20	5,0	56,0	0,79	73,42
21	6,0	10,0	0,70	76,78
22	6,0	19,3	0,76	71,31
23	6,0	33,0	0,58	69,66
24	6,0	46,7	0,87	82,59
25	6,0	56,0	0,75	74,81
$\mu$	-	-	0,765	76,91
$\sigma$ (g)	-	-	0,129	7,78
$C_v$	-	-	0,1692	0,10

Fonte: Elaborado pelo autor.