

Universidade Federal do Triângulo Mineiro
Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas
Programa de Mestrado Profissional em Inovação e Tecnologia

Fabiana de Araujo Lana

Extração de cobre em placas de circuito impresso de celulares empregando um
subproduto da indústria de fertilizantes

Uberaba - MG

2017

Fabiana de Araujo Lana

Extração de cobre em placas de circuito impresso de celulares empregando um subproduto da indústria de fertilizantes

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito final para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass.

Co-orientadora: Dra. Ana Luiza de Toledo Fornazari.

Uberaba - MG

2017

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

L237e Lana, Fabiana de Araujo
Extração de cobre em placas de circuito impresso de celulares
empregando um subproduto da indústria de fertilizantes / Fabiana de
Araujo Lana. -- 2017.
59 f. : il., fig., graf., tab.

Dissertação (Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica) --
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2017
Orientador: Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass
Coorientadora: Profa. Dra. Ana Luiza de Toledo Fornazari

1. Telefone celular - Reaproveitamento. 2. Hidrometalurgia. 3. Eletro-
deposição de ligas (Metalurgia). 4. Microscopia eletrônica - Técnica. 5.
Planejamento experimental. I. Malpass, Geoffroy Roger Pointer. II. Uni-
versidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 621.395.721.5

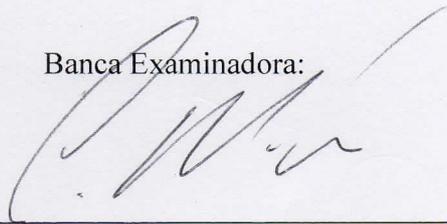
FABIANA DE ARAUJO LANA

EXTRAÇÃO DE COBRE EM PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO DE
CELULARES EMPREGANDO UM SUBPRODUTO DA INDÚSTRIA DE
FERTILIZANTES

Trabalho de conclusão apresentado ao
Programa de Mestrado Profissional em
Inovação Tecnológica da Universidade
Federal do Triângulo Mineiro, como requisito
para obtenção do título de mestre.

Uberaba, 20 de fevereiro de 2017

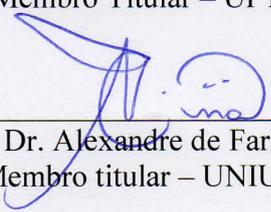
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass
Orientador – PMPIT - UFTM



Profa. Dra. Priscila Pereira Silva
Membro Titular – UFTM



Prof. Dr. Alexandre de Faria Lima
Membro titular – UNIUBE

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela sabedoria Divina concedida para a concretização de mais uma conquista na minha vida.

Ao meu orientador Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass pela oportunidade, confiança depositada e pelo apoio e dedicação durante todo o processo.

A minha co-orientadora Dra. Ana Luiza de Toledo Fornazari, pela dedicação e apoio durante a realização desse trabalho.

Aos meus pais e irmãos por tudo que já me proporcionaram, gratidão eterna e amor incondicional.

Ao meu namorado Diego Galvão pelo companheirismo.

Aos alunos Iniciação Científica Failon da Silva Mendonça e Ágatha Wedranna Freire Silveira os quais atuaram nessa pesquisa científica de forma prática na realização dos experimentos.

Aos companheiros do Laboratório de Processos Químicos Tecnológicos e Ambientais (LPQTA): David Maikel Fernandes, Raissa Antonelli, Mateus Silvino Freitas, Karla Santos de Araújo e Diego Domingos P. de Sousa, que de alguma forma contribuíram para concretização desse trabalho.

Ao Dr. Alexandre Faria Lima pela ajuda no desenvolvimento das análises de espectrometria de absorção atômica as quais foram essenciais nesse trabalho.

A empresa Vale Ferlizantes pelo fornecimento do ácido fluossilícico e ao Engenheiro Guilherme Casemiro Fileto pelo suporte técnico.

Ao CNPq e a FAPEMIG pelo financiamento dessa pesquisa.

RESUMO

A elevada concentração de materiais recuperáveis nas placas de circuito impresso de telefones celulares torna sua reutilização e reciclagem viável economicamente. A hidrometalurgia, caracterizada pela dissolução de metais em meio alcalino ou ácido, tem sido considerada a melhor tecnologia para reciclagem de cobre em placas de circuito impresso, tendo como principal foco de pesquisa, a busca por agentes de lixiviação. O presente trabalho propõe o desenvolvimento de um processo de extração de cobre de placas de circuito impresso, com uma solução de lixiviamento contendo, além do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ácido sulfúrico (H_2SO_4), o ácido fluossilícico (H_2SiF_6) um subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados. As placas foram inicialmente submetidas a um pré-tratamento para retirada de componentes eletrônicos e redução de volume. Os experimentos foram realizados de acordo com um planejamento fatorial completo, visando à obtenção de parâmetros operacionais adequados ao processo. A melhor condição para a extração de cobre de 5 gramas placas de circuito impresso de celulares foi de 4h de tratamento à 25°C, utilizando 25% de H_2SiF_6 na composição da solução. A eletrodeposição foi proposta, com o objetivo de recuperar a maior quantidade de cobre (Cu II) lixiviado, sendo a melhor condição obtida em 30 min, 0,25 mol L^{-1} de sulfato de sódio (Na_2SO_4) e 2,5 A. As análises de Difração de Raio X do material recuperado apresentaram um difratograma com picos correspondentes a óxidos de cobre (Cu_2O) de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 78-2076. Para caracterização do material recuperado foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), onde observa-se dois materiais diferentes, um estruturado (cinza escuro) e outro particulado (cinza claro), ambos com morfologias diferentes. Através da Análise por Energia Dispersiva de Raio X (EDX), verificou-se que na composição elementar do material estruturado encontra-se uma porcentagem maior de cobre (94,55%) do que no particulado (77,44%).

Palavras-chave: Hidrometalurgia. Extração de Cobre. Planejamento experimental. Eletrodeposição. Ácido fluossilícico.

ABSTRACT

The high concentration of recoverable materials in printed circuit boards (PCBs) from cell phones makes their reuse and recycling economically feasible. Hydrometallurgy, characterized by the dissolution of metals in alkaline or acidic medium, is considered the most appropriate technology for recycling copper in printed circuit boards, with the main research focus being the search for improved leaching agents. The present work proposes the development of a copper extraction process using PCBs with a leaching solution containing, in addition to hydrogen peroxide (H_2O_2) and sulfuric acid (H_2SO_4), fluorosilicic acid (H_2SiF_6) which is a by-product of the Phosphate fertilizer industry. The PCBs were initially subjected to pre-treatment for removal of electronic components and volume reduction. The experiments were carried out in accordance with a factorial experimental design, to obtain adequate operational parameters for the process. The best condition for the extraction of copper from 5 grams of cell phone PCBs was 4h of treatment at 25°C using 25% H_2SiF_6 in the solution composition. The electrodeposition was proposed, with the objective of recovering the largest quantity of copper (Cu(II)) leached, the best condition being obtained in 30 min, 0.25 mol L^{-1} of sodium sulphate (Na_2SO_4) and 2.5 A. The X-ray diffraction analyses of the recovered material showed a diffractogram with peaks corresponding to copper oxides (Cu_2O) according to the crystallographic data sheet JCPDS 78-2076. To characterize the recovered material, Scanning Electron Microscopy (SEM) was used, where two different materials are observed, one structured (dark gray) and another (light gray), both with different morphologies. Through the X-ray Dispersive Energy Analysis (EDX), it was found that in the elemental composition of the structured material there is a higher percentage of copper (94.55%) than in the particulate form (77.44%).

Key words: Hydrometallurgy. Copper Extraction. Experimental design. Electrodeposition. Fluosilicic acid.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Fluxograma de processo de Concentração de Ácido Fosfórico	29
Figura 2 – Placas de Circuito Impresso de Celulares antes do processo de remoção dos componentes.	32
Figura 3 – Célula eletroquímica utilizada para a recuperação de cobre.....	38
Figura 4 – Gráfico de Pareto para a extração de cobre das placas de circuito impresso de celulares.	42
Figura 5 – Superfície resposta para a extração de cobre das placas de circuito impresso de celulares.	43
Figura 6 – Gráfico de contorno para a extração de cobre das placas de circuito impresso de celulares.	43
Figura 7 – Gráfico de contorno para todos os ensaios realizados para a recuperação de cobre das placas de circuito impresso de celulares.	44
Figura 8 – Superfície resposta obtida para a recuperação eletroquímica de cobre após o tratamento das placas de circuito impresso de celulares.	47
Figura 9 – Gráfico de Pareto para a recuperação eletroquímica do cobre.....	47
Figura 10 – Comparação entre os difratogramas de raios X: (—) do material obtido e (—) de óxidos de cobre (JCPDS 78-2076).	48
Figura 11 – (a) Micrografia do material obtido na melhor condição de tratamento eletroquímico (2,5 A e 0,25 mol L ⁻¹ de sulfato de sódio) para a recuperação de cobre das placas de circuito impresso de celulares, com ampliação de 20.000x e (b) Mapeamento da estrutura vista na micrografia com os elementos detectados com a técnica de EDX.	49
Figura 12 – Composição nominal do material (a) estruturado e (b) particulado.	50

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Comparação entre os métodos de lixiviação.....	27
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Materiais contidos nos resíduos eletroeletrônicos de maior valor econômico.....	12
Tabela 2 – Mercado Oficial de Telefones Celulares.....	21
Tabela 3: Características Físico – Químicas do H_2SiF_6	33
Tabela 4 – Matriz do planejamento fatorial 3^3 com os fatores codificados.....	35
Tabela 5: Quantidade, em volume (mL), de cada reagente utilizado na solução de lixiviamento, bem como a ordem que os ensaios foram realizados.	36
Tabela 6 – Experimentos preliminares para a recuperação eletroquímica do cobre.	38
Tabela 7– Concentração de cobre obtida em cada ensaio da extração de cobre do planejamento fatorial completo 3^3	41
Tabela 8 – Concentração de cobre obtida nos ensaios adicionais para encontrar a melhor condição de extração de cobre.	44
Tabela 9 – Resultado dos experimentos preliminares para a recuperação eletroquímica do cobre.	45
Tabela 10 – Matriz do planejamento fatorial 2^2 com os fatores codificados.....	46
Tabela 11 – Porcentagem da recuperação de cobre obtida para o planejamento fatorial 2^2 , com réplicas.	46
Tabela 12 – Composição nominal do material obtido na melhor condição de tratamento eletroquímico (2,5 A e $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio)para a recuperação de cobre das placas de circuito impresso de celulares.	50

LISTA DE ABREVIATURAS

UNU - Universidade das Nações Unidas

REEE - Resíduos Eletroeletrônicos

IETC - Centro Internacional de Tecnologia Ambiental

PCI - Placa de Circuito Impresso

PNUMA - Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente

ABINEE - Associação Brasileira da Indústria de Eletroeletrônicos

ABDI - Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial

MDIC - Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior

PNBL - Programa Nacional de Banda Larga

TIPI - Tabela de Incidência do Imposto sobre Produtos Industrializados

IDEC - Instituto de Defesa do Consumidor

ICSG - International Copper Study Group

DRX - Análises de Difração de Raios X

MEV - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura

EDX - Análises por Energia Dispersiva de Raios X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
3.1 Resíduos Eletroeletrônicos	15
3.2 Contexto Nacional: A Política Nacional de Resíduos Sólidos	16
3.3 Telefones Celulares	20
3.4 Placas de Circuito Impresso.....	22
3.5 Cobre	22
3.6 Recuperação de Cobre	23
3.7 Processos de reciclagem de uma PCI	24
3.7.1 Reciclagem Físico-Mecânica	24
3.7.2 Biohidrometalurgia	25
3.7.3 Pirometalurgia.....	25
3.7.4 Hidrometalurgia.....	25
3.8 Ácido Fluossilícico	27
3.9 Planejamento e otimização de experimentos.....	29
3.9.1 Planejamento Fatorial	30
3.9.2 Estimativa do Erro Experimental.....	31
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
4.1 Materiais.....	32
4.1.1 Placas de Circuito Impresso de Celulares (PCIs)	32
4.1.2 Reagentes	32
4.2 Metodologia.....	33
4.2.1 Pré-Tratamento das placas de circuito impresso de celulares....	33
4.2.2 Lixiviação	34
4.2.3 Análise de cobre	37
4.2.4 Recuperação de Cobre	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
5.1 Resultados para a extração de cobre das placas	40
5.2 Resultados para a recuperação eletroquímica de cobre	45
5.3 Caracterizações do material recuperado após o tratamento eletroquímico	48
5.3.1 Análises de Difração de Raios X (DRX).....	48
5.3.2 Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
5.3.3 Análises por Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	50
6 CONCLUSÃO.....	51
7 REFERÊNCIAS.....	52

1 INTRODUÇÃO

De acordo com dados publicados pela Universidade das Nações Unidas (UNU), a quantidade de resíduos eletroeletrônicos (REEE) gerada mundialmente no ano de 2014 foi estimada em 41,8 milhões de toneladas, com previsão para 2018 de 49,8 milhões de toneladas. (UNU, 2014)

O crescimento mundial acelerado dos REEE já havia sido evidenciado no manual desenvolvido pelo Centro Internacional de Tecnologia Ambiental (IETC), denominado *E-waste Volume I: Inventory Assessment Manual*. Entre as causas encontram-se: desenvolvimento do setor em países subdesenvolvidos, mercado de substituição em países desenvolvidos e elevada taxa de obsolescência. (IETC, 2007).

No Brasil, a questão dos resíduos eletroeletrônicos ganhou força através da Política Nacional de Resíduos Sólidos sancionada no ano de 2010, a qual estabelece a obrigatoriedade dos importadores, fabricantes, distribuidores e comerciantes a implementarem um programa de logística reversa para garantir a inserção dos mesmos em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos (BRASIL, 2010).

O valor intrínseco nos resíduos eletroeletrônicos gerados mundialmente em 2014 foi estimado em 48 milhões de euros (aproximadamente 163 milhões de reais), valor esse determinado pelas quantidades de ouro, cobre e plásticos, conforme informações contidas na Tabela 1 (UNU, 2014).

Tabela 1 – Materiais contidos nos resíduos eletroeletrônicos de maior valor econômico

	Peso em Kilotoneladas	Milhões de Euros
Metais		
Ferro, Aço (Fe)	16.500	9.00
Cobre (Cu)	1.900	10.600
Alumínio (Al)	220	3.200
Metais Preciosos		
Ouro (Au)	0,3	10.400
Prata (Ag)	1,0	580
Paládio (Pd)	0,1	1.800
Plásticos		
PP, ABS, PC, PS	8.600	12.300

Fonte: UNU, 2014

Estima-se que apenas 6,5 toneladas dos resíduos gerados no ano de 2014 foram destinadas corretamente (UNU, 2014). A presença de componentes de alto valor agregado e o potencial de reciclagem atrai o setor informal, o qual não gerencia os REEEs de forma correta, acarretando riscos de contaminação do meio ambiente (IETC, 2007).

As placas de circuito impresso (PCIs), por exemplo, parte integrante dos equipamentos eletroeletrônicos, corresponde a 4% dos REEE, sendo considerado dentro da classe: complexo, perigoso e de alto valor agregado (JIANBO; JIE; ZHENMING, 2016). A sua composição é basicamente formada por 30% polímeros, 30% de cerâmica e 40% de metais (CHU et al., 2015).

Entre os métodos de reciclagem de placas de circuito, encontram-se a hidrometalurgia, pirometalurgia, biohidrometalurgia e os processos físico-mecânicos. A hidrometalurgia caracteriza-se pela dissolução de metais em meio alcalino ou ácido, já a pirometalurgia consiste na fusão da placa, resultando em uma solução contendo os metais dissolvidos (BIRLOAGA et al., 2013).

A reciclagem mecânica abrange os processos de: trituração, separação magnética, por tamanho e densidade e classificação a ar (ESTRADA-RUIZ et al., 2016) enquanto que a biometalurgia utiliza-se de microrganismos(LINGEN; XU, 2016).

A hidrometalurgia é considerada a melhor tecnologia para a reciclagem de cobre de placas de circuito impresso (XUA; LIA; LILILIU, 2016). Uma das preocupações desse método é o uso de agentes de lixiviação, sendo assim, a utilização de um subproduto como agente de lixiviação se torna uma alternativa interessante do ponto ambiental.

O ácido fluossilícico (H_2SiF_6) é um subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados, mais precisamente da empresa Vale Fertilizantes, cuja produção anual é 30.000 toneladas, sendo que sua aplicação atual no mercado é como agente na etapa de fluoretação no tratamento de água.

Nesse contexto, o presente trabalho se propõe a desenvolver um processo de extração de cobre, utilizando-se da hidrometalurgia, com uma solução de lixiviamento contendo um subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados, o ácido fluossilícico (H_2SiF_6) e a recuperação da maior quantidade de cobre (Cu II) lixiviado através da eletrodeposição.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

- Desenvolver um processo de extração de cobre presente em Placas de Circuito Impresso (PCIs) de telefones celulares.
- Atestar uma nova forma de aplicação do subproduto da indústria de fertilizantes - o ácido fluossilícico (H_2SiF_6).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair o cobre presente em PCIs utilizando uma solução com diferentes proporções de ácido fluossilícico (H_2SiF_6), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em diferentes condições de temperatura e tempo.
- Maximizar a quantidade de Cu(II) lixiviado via aplicação de um planejamento experimental;
- Recuperar o cobre em solução via eletrodeposição.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Resíduos Eletroeletrônicos

Segundo relatório divulgado pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) denominado *Waste Crime – Waste Risks Gaps in Meeting the Global Waste Challenge*, a Universidade das Nações Unidas estima que 41,8 milhões de toneladas de lixo eletrônico foram gerados no ano de 2014, sendo que apenas uma parte desse montante foram legalmente reciclados e valorizados (UNEP,2015).

Desse montante 1,0t é composto por lâmpadas, 3,0t de pequenos equipamentos de informática e telecomunicação, 6,3t de telas e monitores, 7,0t de equipamentos de troca de temperatura, 11,8t de equipamento de grande porte e 12,8t de pequeno porte (UNU, 2014).

Publicado pela Universidade das Nações Unidas - UNU, o relatório *The Global E-waste Monitor 2014 quantities, flows and resources*, no que diz respeito ao volume, nas Américas, a geração total de resíduos eletrônicos estimada foi de 11,7 milhões de toneladas em 2014, sendo que os três principais países da região com a maior geração de lixo eletrônico em quantidades absolutas são: Estados Unidos (7,1t), Brasil (1,4t) e México (1,0t) (UNU,2014).

De acordo com o manual denominado: *E-waste – Inventory Assessment Manual*, produzido pela *International Environmental Technology Centre (IETC)* a composição dos resíduos eletroeletrônicos é muito diversificada, podendo conter mais de 1.000 substâncias diferentes, as quais são classificadas como perigosas e não perigosas (IETC, 2007).

Dentre as substâncias classificadas como não perigosas encontra-se os metais ferrosos e não ferrosos, plásticos, vidro, madeira, placas de circuito impresso, concreto, cerâmica e borracha entre outros itens. Sendo que o ferro e o aço correspondem a 50% da constituição dos resíduos eletroeletrônicos, seguido do plástico com 21% e metais não ferrosos como cobre, alumínio e os metais nobres como o ouro, prata, platina, paládio com 13%. Dentre as substâncias perigosas estão os metais pesados como mercúrio, chumbo, cádmio entre outros (IETC, 2007).

A periculosidade agregada ao equipamento eletroeletrônico através da inserção de produtos perigosos em sua fabricação torna a reciclagem um processo difícil, fazendo-se necessário o desenvolvimento de técnicas que diminuam o impacto no meio ambiente e a saúde humana (UNU, 2014).

Os resíduos eletroeletrônicos são uma grande fonte de recurso a ser disponibilizada ao setor produtivo ou de remanufatura. Por exemplo, o teor de ouro de resíduo eletrônico em 2014 foi cerca de 300 toneladas, o que representa 11% da produção mundial das minas de ouro em 2013 (UNU, 2014).

Com relação à porcentagem documentada de resíduos eletroeletrônicos reciclados de forma ambientalmente correta, o *The Global E-waste Monitor 2014 quantities, flows and resources* apresenta os seguintes percentuais estimados: 40% União Européia, 12% os Estados Unidos e Canadá, de 20 a 30% a China e o Japão e 1% a Austrália (UNU, 2014).

Entre o cenário mundial de destinação final dos resíduos eletroeletrônicos está à incineração ou a disposição em aterros, sendo ambas consideradas técnicas inadequadas, podendo causar impactos ambientais como emissão de gases tóxicos e a contaminação, respectivamente (UNU, 2014).

3.2 Contexto Nacional: A Política Nacional de Resíduos Sólidos

A Política Nacional de Resíduos Sólidos, Lei nº 12.305, sancionada em 02 de agosto de 2010, pelo então atual presidente da república Luiz Inácio Lula da Silva, representa um marco legal fundamental no que diz respeito ao gerenciamento de resíduos sólidos no Brasil (JARDIM; YOSHIDA; FILHO, 2012).

O processo de formulação da Lei perdurou por 21 anos, iniciando-se no Senado Federal como Projeto de Lei do Senado nº 354 no ano de 1989, o qual dispunha sobre o acondicionamento, a coleta, o tratamento, o transporte e a destinação final dos resíduos de serviço de saúde e tramitou na Câmara dos Deputados como Projeto de Lei 203/91 (JARDIM; YOSHIDA; FILHO, 2012).

Entre os conceitos inovadores estabelecidos na Lei 12.305, está o princípio da responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos. Esse princípio é de fundamental importância para uma gestão eficiente dos

resíduos, pois estabelece com clareza os responsáveis e determina os limites da responsabilidade promovendo o desenvolvimento sustentável do país.

O art. 3^o, caput, XVII, da Lei define responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida do produto da seguinte forma:

“Art. 3^o XVII - responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos: conjunto de atribuições individualizadas e encadeadas dos fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes, dos consumidores e dos titulares dos serviços públicos de limpeza urbana e de manejo dos resíduos sólidos, para minimizar o volume de resíduos sólidos e rejeitos gerados, bem como para reduzir os impactos causados à saúde humana e à qualidade ambiental decorrentes do ciclo de vida dos produtos, nos termos desta Lei”;

Outro conceito inovador estabelecido pela Lei n^o 12.305 é o de logística reversa definida como:

“Art. 3^o XII - logística reversa: instrumento de desenvolvimento econômico e social caracterizado por um conjunto de ações, procedimentos e meios destinados a viabilizar a coleta e a restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial, para reaproveitamento, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada”;

O artigo 33 da Lei n^o 12.305 traz a obrigação de estruturar e implementar sistemas de logística reversa de forma independente do serviço público de limpeza urbana e de manejo dos resíduos sólidos, aos fabricantes, importadores, distribuidores de produtos eletroeletrônicos e seus componentes entre outros.

Para a Implantação dos Sistemas de Logística Reversa no país o Decreto Federal n^o 7.404, de 23 de dezembro de 2010, que regulamenta a Lei n^o 12.305, cria o Comitê Orientador que tem como um de seus objetivos estabelecer a orientação estratégica da implementação de sistemas de logística reversa.

Através de um convênio firmado entre a Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI) e o Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC), foi possível à realização de um estudo denominado: “Logística Reversa de Equipamentos Eletroeletrônicos – Análise de Viabilidade Técnica e Econômica” (INVENTTA, 2012).

Esse estudo foi elaborado pela empresa Inventta, o qual foi publicado, em novembro de 2012, com o objetivo de subsidiar o Grupo de Trabalho Temático – Eletroeletrônicos na formulação de acordo setorial para a implantação do processo de logística reversa para o setor (INVENTTA, 2012).

A definição de resíduos eletroeletrônicos não está estabelecida na legislação brasileira, porém uma definição foi apresentada pelo estudo de Análise de Viabilidade Técnica e Econômica de logística reversa de equipamentos eletroeletrônicos como: “todos aqueles produtos cujo funcionamento depende do uso de corrente elétrica ou de campos eletromagnéticos” (INVENTTA, 2012).

A definição apresentada teve como legislação norteadora a Diretiva Européia 2002/96/EC sobre a gestão de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos a qual define:

"Equipamentos elétricos e eletrônicos", ou "EEE", os equipamentos cujo adequado funcionamento depende de correntes eléctricas ou campos eletromagnéticos, bem como os equipamentos para geração, transferência e medição dessas correntes e campos, pertencentes às categorias definidas no anexo I A e concebidos para utilização com uma tensão nominal não superior a 1000 V para corrente alterna e 1500 V para corrente contínua”.

Na Diretiva Europeia 2002/96/EC os Equipamentos Eletroeletrônicos são classificados em 10 categorias de acordo com o Anexo I A, sendo elas:

1. “Grandes eletrodomésticos;
2. Pequenos eletrodomésticos
3. Equipamentos de informática e de telecomunicações
4. Equipamentos de consumo e painéis fotovoltaicos
5. Equipamentos de iluminação

6. Ferramentas eléctricas e eletrônicas (com exceção de ferramentas industriais fixas de grandes dimensões)
7. Brinquedos e equipamento de desporto e lazer
8. Aparelhos médicos (com exceção de todos os produtos implantados e infectados)
9. Instrumentos de monitorização e controle
10. Distribuidores automáticos (EUR – Lex,2013)”.

A pesquisa de viabilidade técnica e econômica consolidou a divisão dos eletroeletrônicos no Brasil em quatro grandes categorias já previamente estabelecidas em associações, bem como seus respectivos produtos, as quais segue abaixo:

- “Linha Branca: refrigeradores e congeladores, fogões, lavadoras de roupa e louça, secadoras, condicionadores de ar;
- Linha Marrom: monitores e televisores de tubo, plasma, LCD e LED, aparelhos de DVD e VHS, equipamentos de áudio, filmadoras;
- Linha Azul: batedeiras, liquidificadores, ferros elétricos, furadeiras, secadores de cabelo, espremedores de frutas, aspiradores de pó, cafeteiras;
- Linha Verde: computadores desktop e laptops, acessórios de informática, tablets e telefones celulares” (INVENTTA,2012).

A metodologia utilizada pela Inventta para a elaboração desse estudo foi dividida em 4 (quatro) fases. A primeira fase caracterizou-se por um levantamento de dados que pudesse dar embasamento ao estudo, através de entrevistas com especialistas, análise de dados disponíveis, modelos de logística implantados dentro e fora do país e iniciativas de reciclagem de eletroeletrônicos no país. Na segunda fase, os dados foram organizados identificando-se quais os requisitos estabelecidos nos principais modelos de logística reversa para eletroeletrônicos. Na terceira etapa, baseado em uma modelagem conceitual, analisou-se a viabilidade econômica. E na quarta e

última etapa, foram propostas recomendações para garantir a eficiência de um programa de logística reversa (INVENTTA, 2013).

Uma das competências do comitê estabelecidas no artigo 34 do Decreto nº 7.404/2010 é a aprovação de estudos de viabilidade técnica e econômica, sendo assim aprovada a viabilidade, o Ministério de Meio Ambiente convoca fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes de produtos eletroeletrônicos e seus componentes através do edital de chamamento 01/2013, para a elaboração de proposta de Acordo Setorial visando à implantação de sistema de logística reversa de abrangência nacional.

Segundo notícia publicada no *site* do Ministério do Meio Ambiente, no dia 19 de agosto de 2013, foram entregues quatro propostas para implantação de logística reversa para o setor abrangendo informática e celulares, eletrodomésticos e eletrônicos cada uma com suas respectivas especificidades. Após a análise, as sugestões passarão pela aprovação do Comitê Orientador, e posteriormente serão submetidas à consulta pública (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2013).

No dia 18 de agosto de 2016, o Ministério de Meio Ambiente promoveu uma reunião para tratar do Acordo Setorial de Logística Reversa de Eletroeletrônicos com todos os envolvidos, com o objetivo de retomar as negociações e avançar nos pontos pendentes (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2016).

3.3 Telefones Celulares

Entre as características dos telefones celulares, destacam-se o tempo de vida útil reduzido, o crescimento acelerado dos resíduos e sua composição.

A pesquisa apresentada pela ABINEE – Associação Brasileira da Indústria de Eletroeletrônicos, sobre o mercado de telefones celulares apresentada na Tabela 2, traz duas informações importantes: o crescimento significativo do mercado de *smartphones* ao longo dos anos, bem como o aumento expressivo do acesso a móvel pessoal, (ABINEE, 2015).

Tabela 2 – Mercado Oficial de Telefones Celulares

INDICADORES	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Mercado de Telefones Celulares⁽¹⁾	47,46	52,77	65,42	58,59	65,57	70,30	51,40
Mercado de Celulares Tradicionais⁽¹⁾	45,5	47,90	56,42	42,22	30,38	15,75	4,15
Mercado de Smartphones⁽¹⁾	1,96	4,87	9,00	16,37	35,19	54,55	47,25
Exportações totais de Telefones Celulares⁽¹⁾	16,30	13,17	7,40	3,40	1,89	0,72	0,43
Importações totais de Telefones Celulares⁽¹⁾	3,98	7,30	15,70	16,80	11,89	10,44	4,83
Acesso Móvel Pessoal⁽¹⁾	173,9	202,9	242,2	261,8	271,1	280,7	257,8
Densidade de Acesso Pessoal⁽²⁾	90,5	104,7	123,9	132,8	136,5	138,0	125,7

(1) Em milhões de unidades;

(2) Acesso por 100 habitantes

Fonte: Anatel, IDC e MDIC/SECEX,2016.

Esse cenário pode ser justificado principalmente por iniciativas do governo ao setor eletroeletrônico. Em 17 de setembro de 2012, foi sancionada a Lei 12.715 a qual cria incentivos através de um regime especial de tributação ao Programa Nacional de Banda Larga (PNBL) para implantação de Redes de Telecomunicações, bem como a inclusão dos telefones portáteis de redes celulares que possibilitem o acesso à internet em alta velocidade classificados na posição 8517.12.31 da Tabela de Incidência do Imposto sobre Produtos Industrializados (TIPI), produzidos no País.

O PNBL é uma iniciativa do Governo Federal criado pelo decreto n.º 7.175/2010 que tem como objetivo “fomentar e difundir o uso e o fornecimento de bens e serviços de tecnologias de informação e comunicação, de modo a massificar o acesso a serviços de conexão à Internet em banda larga”, entre outros.

De acordo com a pesquisa realizada pelo Instituto de Defesa do Consumidor (IDEC) e o Instituto de Pesquisa *Market Analysis* os celulares dificilmente apresentam tempo de vida útil maior do que cinco anos. Entre as causas da substituição destacam-se a busca por equipamentos mais atuais e modernos, que corresponde a mais de 50% dos casos bem como a falta de funcionamento que é a causa de 1 a cada 3 celulares substituídos (IDEC,2013).

Os telefones celulares apresentam uma grande concentração de materiais com potencial para recuperação, cerca de 80% segundo literatura disponível sobre o assunto, tornando-se interessante do ponto de vista econômico a prática da reciclagem (SARATH et al.;2015).

A composição dos telefones celulares e sua porcentagem em relação ao peso é de 7% de Fe, 3% de Al, 13% de Cu, 43% de plástico, 280 ppm de Ag, 20 ppm de Au e 10 ppm de Pd (UNEP, 2013).

3.4 Placas de Circuito Impresso

A placa de circuito impresso é um componente básico dos equipamentos eletroeletrônicos, constitui-se basicamente de uma plataforma que se comporta como um isolante dielétrico. Nesta plataforma são impressas ou depositadas trilhas de cobre que têm a função de conectar eletricamente os diversos componentes e as funções que representam como: resistores, capacitores, circuitos integrados, transistores, diodos e componentes magnéticos (MELO; GUTIERREZ; ROSA, 1998).

Segundo Petter (2012), a placa de circuito impresso de um aparelho celular é constituída de 30 a 35% de polímeros, 30% de óxidos, e entre 30 a 40% de metais; sendo a fração metálica constituída de 20 a 30% de cobre, 6 a 8% de metais ferrosos, 5% de níquel, 2,5% de estanho, 1,1% de chumbo, 1,1% de zinco, 250 mg de prata, 24 mg de ouro, 9 mg de paládio, entre outros metais.

3.5 Cobre

Devido as suas propriedades físicas e químicas como: altamente dúctil, condutor térmico e elétrico e resistência a corrosão, o cobre é amplamente utilizado na indústria elétrica, construção civil entre outras, as quais são fomentadas pelo crescimento populacional, inovação de produtos e desenvolvimento econômico, garantindo assim a demanda por cobre e preços elevados (XUA; LIA; LILILUA, 2016).

O cobre pode ser proveniente de duas fontes: da extração e transformação de matéria prima, e da reciclagem de produtos em final de vida útil. Embora as reservas de cobre sejam muitas, além dos impactos ambientais

e na saúde gerados no processo de extração de minérios, o teor de cobre existente nos minérios é menor do que nos produtos, por exemplo, a qualidade média do cobre na China é de 0,8%, enquanto que o teor de cobre em resíduos de placas de circuito impresso é maior que 20% (XUA; LIA; LILILUA, 2016).

O cobre é uma das poucas matérias-primas que podem ser recicladas repetidamente sem que ocorra perda de seu desempenho. O *International Copper Study Group* (ICSG) estimou que em 2014 cerca de 30% do uso de cobre era proveniente da reciclagem, porém para melhoria do desempenho desse mercado se faz necessário o investimento em políticas públicas e tecnologias inovadoras, para que o cobre primário de hoje seja reciclado amanhã garantindo a eficiência do recurso (ICSG, 2016).

3.6 Recuperação de Cobre

A recuperação de cobre pode ser realizada através do processo de eletrodeposição, o qual consiste na deposição do metal sobre determinada superfície, que ocorre através da redução eletroquímica dos íons metálicos de um eletrólito (GAMBURD; ZANGARI; 2011).

O processo de eletrodeposição compreende basicamente de uma célula eletrolítica formada por dois eletrodos: o cátodo, ou seja, onde ocorre a redução e o ânodo onde ocorre a oxidação. Ambos são conectados a uma fonte de alimentação externa para tornar possível o fluxo de corrente, forçando a ocorrência de uma reação química não espontânea. O eletrodo a ser revestido (o cátodo) é ligado ao terminal negativo da fonte de alimentação, de tal modo que os íons metálicos em solução são reduzidos à forma metálica e também outras formas reduzidas como, por exemplo, óxidos e eventualmente formam um depósito na superfície (KOTZ; TREICHEL; WEAVER; 2011).

As variáveis químicas e eletroquímicas mais importantes são a temperatura, a densidade da corrente e a composição do eletrólito. Para garantir a qualidade do depósito, o uso de baixas temperaturas é recomendável para muitas deposições de banho (BARBOSA, 2001).

O eletrólito é um condutor iônico onde as espécies químicas contendo o metal de interesse são dissolvidas em um solvente adequado, como por

exemplo, soluções ácidas, sendo as mais utilizadas para deposição de cobre o fluorborato e o sulfato (BARBOSA, 2001).

3.7 Processos de reciclagem de uma PCI

Entre os métodos de reciclagem de placas de circuito, encontram-se a hidrometalurgia, pirometalurgia, biometalurgia e os processos físico-mecânicos, sendo comum a combinação entre eles (BIRLOAGA et al., 2013).

Devido à composição das PCIs ser tão diversificada, abrangendo tanto substâncias valiosas como tóxicas, a remoção de alguns componentes como capacitores e resistores, entre outros é fundamental para garantir a viabilidade e eficiência nos métodos de recuperação de metais (BIRLOAGA et al., 2013).

A fase de triagem, ou pré-tratamento, quando executada levando-se em consideração a compreensão da natureza dos componentes, torna possível a reutilização dos mesmos em novos produtos; componentes compostos de materiais perigosos poderiam ser descartados de forma ambientalmente correta e recursos como os metais, recuperados. (SOHAILI, 2012).

Esse processo pode ser feito manualmente, prática atualmente mais utilizada, bem como semiautomaticamente onde os componentes são removidos por uma combinação de força e aquecimento, sendo que para este, se faz necessário temperaturas mais elevadas que o ponto de fusão da solda usada na placa (SOHAILI, 2012).

3.7.1 Reciclagem Físico-Mecânica

O objetivo do processo de reciclagem física é o tamanho e a forma das partículas, dos quais fazem parte as operações de redução do tamanho das partículas e separação das mesmas. (SOHAILI, 2012).

Os mecanismos utilizados na redução do tamanho dos grãos podem ser: pressão, impacto, abrasão ou corte (VEIT, 2005).

A separação é realizada com base nas características físicas do material, cujas técnicas utilizadas são diferença de densidade, peso e granulometria, propriedades magnéticas e propriedades elétricas (SOHAILI, 2012).

3.7.2 Biohidrometalurgia

A biohidrometalurgia consiste na utilização de microrganismos para solubilizar metais (SYED, 2016). A compreensão dos processos bioquímicos envolvidos nos tratamentos de metais tem sido alvo em diversos estudos nas últimas duas décadas. Bactérias dos gêneros *Acidithiobacillus* presentes na drenagem ácida de minas e *Chromobacterium* tem sido utilizadas como agentes de lixiviação para solubilizar metais em placas de circuito impresso (SYED,2016).

Embora esse método requer pequeno investimento e redução dos impactos ambientais, quando comparados com outros métodos, possui alguns inconvenientes como a dificuldade de cultivo e longo ciclo de lixiviação, os quais limitam sua aplicação em larga escala (XUA; LIA; LILILUA, 2016).

3.7.3 Pirometalurgia

A pirometalurgia consiste na fusão da placa, resultando em uma solução contendo os metais dissolvidos (BIRLOAGA et al., 2013). Segundo Ribeiro (2013), a pirometalurgia inclui processos de fusão, pirólise, sinterização, reações em fase gasosa à alta temperatura, entre outros. Na maioria dos casos, a fundição é processo mais importante para a pirometalurgia (BIRLOAGA et al., 2013).

Embora metais básicos tais como Cu, Pb, Zn, possam ser adquiridos com alta pureza através da pirometalurgia, mais precisamente o processo de fundição e de refino, os gases residuais desse processo tem gerado preocupações ambientais (LINGEN; XU, 2016).

A poluição atmosférica gerada por partículas finas e substâncias tóxicas, como dioxinas e furanos, demanda equipamentos caros e com alto consumo de energia, inviabilizando a prática em pequenas e médias empresas. Além disso, o processo possui limitações quanto à reciclagem de um único metal na presença de outros metais raros e preciosos. (LINGEN; XU, 2016).

3.7.4 Hidrometalurgia

Os processos hidrometalúrgicos caracterizam-se pela dissolução de metais em meio alcalino ou ácido denominado processo de lixiviação. Nesse

processo os resíduos de placas de circuito impresso são lixiviados através de um agente de lixiviação e posteriormente os metais são recuperados na solução resultante (BIRLOAGA et al., 2013).

Entre os agentes de lixiviação mais comuns utilizados para recuperação de metais preciosos de PCI encontrados na literatura estão: ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, ácido nítrico e clorídrico, cianeto, tioureia, haleto e tiosulfato (BIRLOAGA et al., 2013).

Regulamentações ambientais rigorosas e a características desses agentes são fundamentais para determinar a escolha. Os ácidos: nítrico e clorídrico, por exemplo, são altamente corrosivos e quando comparados ao ácido sulfúrico apresentam maior perigo e conseqüentemente as legislações ambientais se tornam mais criteriosas inviabilizando assim a utilização dos mesmos (BIRLOAGA et al., 2013).

O cianeto é o reagente mais utilizado para a extração de minerais, mas é caracterizada por sua toxicidade letal e um elevado consumo. Por esta razão, tem sido substituído por tioureia ou tiosulfato, que além de consumirem uma menor quantidade, possuem menor custo operacional (BIRLOAGA et al., 2013).

O Quadro 1 apresenta uma comparação entre os métodos de lixiviação existentes na literatura.

Quadro 1 – Comparação entre os métodos de lixiviação

Agente de lixiviação	Tecnologia	Resultados
H ₂ SO ₄ -HNO ₃ - H ₂ ONaOH, H ₂ SO ₄ - HNO ₃ -H ₂ O-NOX	Pré - tratamento ácido, Lix84I (Solvent Extraction Reagent) e H ₂ SO ₄ como agente de extração	≥ 99% de cobre
HNO ₃	Utilizando HNO ₃ como o agente de pré- processamento	Reciclagem de Sn, Pb e Cu
H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	Métodos mecânicos e físicos para separar os metais não magnéticos e, em seguida, H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ em 85 °C	Lixiviação ≥ 95%
H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	Use método de eletrodialise eletrólise - Reciclagem líquida de lixiviação de cobre	≥ 89% de cobre
H ₂ SO ₄ + HCl + HNO ₃	Esmagamento - separação eletrostática - Separação magnética	Alta recuperação eletrolítica do cobre (98%) com alta pureza (≥ 99%)

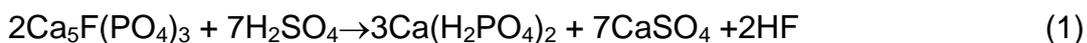
Fonte: XUA; LIA; LILILUA, 2016. Adaptado pelo autor.

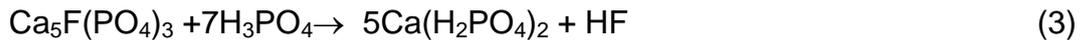
3.8 Ácido Fluossilícico

As rochas fosfáticas são a principal matéria prima dos fertilizantes fosfatados, formadas pelas apatitas, principalmente a fluorapatita, com as fórmulas empíricas Ca₁₀(PO₄)₆F₂ (KONGSHAUG et al.,2014).

As unidades de processo mineral de Tapira(MG), Araxá (MG) e Catalão (GO) encaminham parte da produção do concentrado fosfático para a unidade de Uberaba (MG) para beneficiamento e produção de fertilizantes fosfatados de alta concentração, tais como Fosfato Monoamônico - MAP e Superfosfato Triplo – TSP, assim como produto para nutrição animal Fosfato Bicálcico.

O concentrado fosfático quando em contato com o ácido sulfúrico dá origem as seguintes reações: (KONGSHAUG et al.,2014).





A sílica (SiO_2), um dos componentes da rocha presente no concentrado, reage com o fluoreto de hidrogênio (HF) produzindo ácido fluossilícico (H_2SiF_6), que dissocia-se a tetrafluoreto de silício (SiF_4) (KONGSHAUG et al.,2014).



Quando os gases de escape da Eq. 5 são lavados em depuradores, o SiF_4 reage com a água para formar o H_2SiF_6 que pode ser comercializado para outras empresas (KONGSHAUG et al.,2014).



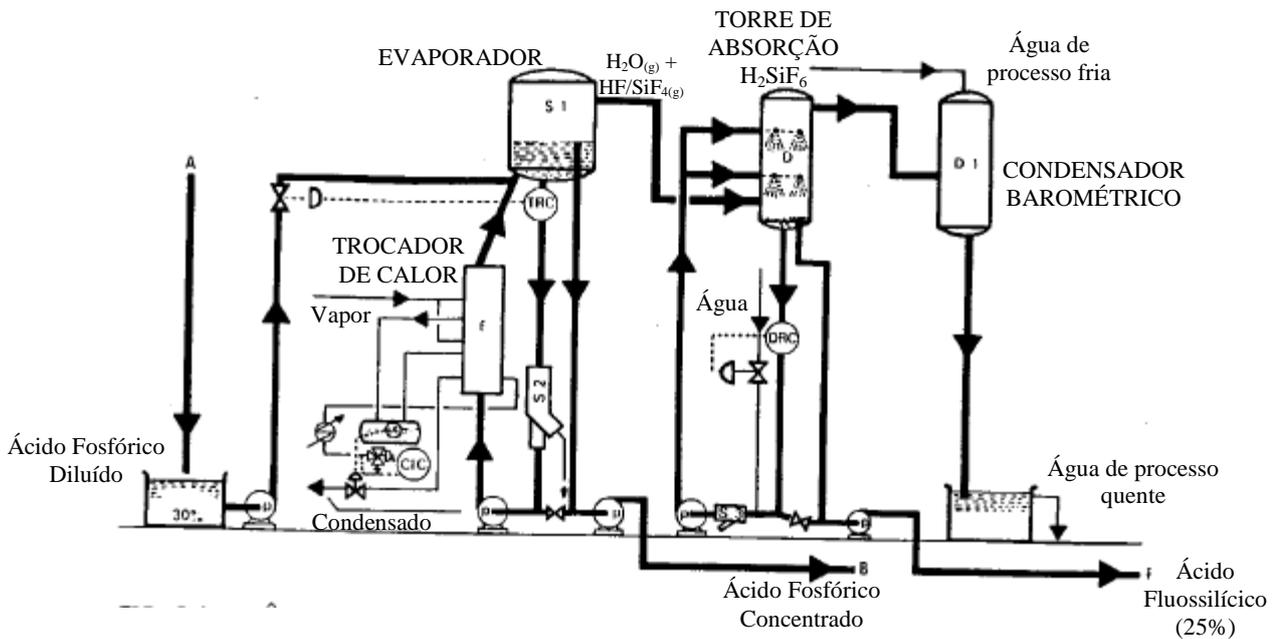
A reação do SiF_4 com água para formação de H_2SiF_6 (Eq. 5) pode ser observada não só no processo de lavagem de gases, como também na etapa de reação de formação do H_3PO_4 (Eq. 2), assim como na acidulação de fertilizantes fosfatados, tais como Superfosfato Simples - SSP e Superfosfato Triplo – TSP (BECKER,1989).

Para atender aos limites de emissões atmosféricas determinados pelo órgão ambiental, a concentração da água de lavagem (contendo H_2SiF_6) é baixa, fazendo com que essa solução não tenha valor comercial, sendo reutilizado no processo (BECKER,1989).

O ácido fosfórico, produzido na etapa de reação (Eq. 2), encontra-se na concentração de 25% de P_2O_5 , e após ser separado do gesso, pelo processo de filtração, necessita passar pela etapa de concentração, para atingir o teor de 50% para consumo interno nas unidades de Fertilizantes (BECKER,1989).

Na etapa de concentração do H_3PO_4 , quando o mesmo eleva o teor de P_2O_5 da faixa de 25% para 50%, através de aquecimento (utilizando vapor em um trocador de calor que recircula continuamente o ácido sob vácuo), os gases (água contendo HF/ SiF_4) passam pelo processo de recuperação de ácido fluossilícico através de uma torre de absorção, com recirculação de ácido fluossilícico contracorrente, conforme a Figura 1 (BECKER,1989).

Figura 1: Fluxograma de processo de Concentração de Ácido Fosfórico



Fonte: BECKER,1989.

A água é adicionada no sistema continuamente, assim como a retirada do ácido fluossilícico, para controle de sua concentração. Os gases de SiF_4 e HF que não foram absorvidos são condensados e incorporados na água de processo, a qual é reutilizada, e o excedente passa pelo processo de tratamento de efluentes (BECKER,1989).

A principal aplicação do ácido fluossilícico, atualmente, é para empresas de tratamento de água, uma vez que a legislação brasileira determina que todo sistema de tratamento de água para consumo humano deve-se passar pelo processo de fluoretação, para contribuir com a saúde bucal da população. Novos mercados estão em desenvolvimento, inclusive para neutralização e formação de compostos para aplicação agrícola, porém nenhum deles ainda em escala comercial.

3.9 Planejamento e otimização de experimentos

O objetivo do planejamento experimental é avaliar os impactos de diferentes variáveis nos resultados de um processo ou sistema através de um conjunto de ensaios definidos com critérios científicos e estatísticos (BUTTON, 2016).

O fundamental em um planejamento é a elaboração de um procedimento experimental capaz de fornecer o resultado desejado. Para isso se faz necessário definir os fatores controláveis mais importantes que podem, ou não, causar efeito sobre a variável resposta, ou seja, a variável de interesse, sendo essas informações fundamentais para a escolha da técnica de planejamento mais adequada (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

3.9.1 Planejamento Fatorial

O planejamento fatorial completo é indicado para a fase inicial do procedimento experimental quando há necessidade de determinarmos a influência dos fatores sobre a variável resposta e, conseqüentemente, os que exercem maior importância (PEREIRA FILHO, 2015).

Através do uso do planejamento fatorial é possível:

“observar as interações sinérgicas ou antagônicas entre as variáveis; prever a resposta do sistema em um estudo em uma condição que não foi testada na prática; conhecer antecipadamente quantos experimentos deverão ser realizados para alcançar o objetivo e gerar menos resíduos químicos, matemáticos e economia de tempo (pois realiza-se um número menor de experimentos)” (PEREIRA FILHO, 2015).

O planejamento fatorial completo caracteriza-se como uma avaliação de “k” variáveis denominadas fatores em níveis diferentes denominados: baixo (-1) e alto (+1), sendo que os sinais “mais” e “menos” representam os limites, máximo e mínimo de referência do processo. O planejamento mais simples é representado por 2^k onde todos os fatores são analisados em dois níveis (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010);

A codificação dos níveis em uma única escala entre -1 e 1 é importante, pois atribui a mesma relevância as variáveis sendo possível a adição de mais níveis ao planejamento. A aleatoriedade na execução dos experimentos deve ser mantida para evitar a ocorrência de erros sistemáticos no sistema (PEREIRA FILHO, 2015).

3.9.2 Estimativa do Erro Experimental

O erro experimental dos resultados obtidos do processo de extração de cobre foram estimados de acordo com a metodologia proposta por Barros Neto, Scarminio e Bruns (2010), sendo necessário o cálculo da variância amostral conjunta (s^2), realizado pela Eq. 7, na qual, v é o número de graus de liberdade de s^2 .

Após estimar-se a variância amostral (conjunta ou não), utiliza-se a Eq. 8 para calcular o erro-padrão, na qual n é o número de réplicas.

$$s^2 = \frac{v_1 s_1^2 + v_2 s_2^2 + v_m s_m^2}{v_1 + v_2 + \dots + v_m} \quad (7)$$

$$\text{Erro - Padrão} = \sqrt{\frac{s^2}{n}} \quad (8)$$

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Placas de Circuito Impresso de Celulares (PCIs)

Para a realização desta pesquisa foram utilizadas aproximadamente 340 g de placas de circuito impresso de celulares, obsoletas ou apresentando defeitos. As amostras foram coletadas em assistências técnicas localizadas no município de Uberaba-MG. A Figura 2 mostra algumas placas utilizadas antes do processo de remoção dos componentes onde pode ser constatado uma grande variedade de tamanhos e formas.

Figura 2 – Placas de Circuito Impresso de Celulares antes do processo de remoção dos componentes.



Fonte – Do Autor, 2015.

4.1.2 Reagentes

Os reagentes utilizados foram: peróxido de hidrogênio 50 volumes (H_2O_2 - Vetec), ácido sulfúrico (H_2SO_4 - Synth) e ácido fluossilícico (H_2SiF_6) e todos foram usados sem prévia purificação. O H_2SiF_6 foi concedido pela empresa Vale Fertilizantes, a Tabela 3 apresenta algumas características fornecidas pelo fabricante na embalagem.

Tabela 3: Características Físico – Químicas do H₂SiF₆.

Parâmetros	Unidade	Teores
Concentração	%	26,31
P ₂ O ₅ Total	mg L ⁻¹	263
Densidade (20 ^o C)	g L ⁻¹	1233

Fonte: Vale.

4.2 Metodologia

A metodologia utilizada neste trabalho, descrita a seguir, foi desenvolvida e aplicada no Laboratório de Processos Químicos Tecnológicos e Ambientais (LPQTA), no Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas (ICTE – Unidade I) da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM), Campus Universidade.

4.2.1 Pré-Tratamento das placas de circuito impresso de celulares

O pré-tratamento das PCIs foi realizado com o objetivo de remover alguns componentes eletrônicos e se deu pelas seguintes etapas:

Remoção dos Componentes: A remoção dos componentes se fez necessária, pois o cobre está localizado na área superficial da placa onde, os componentes como capacitores, resistores, entre outros, encontram-se soldados. Para a remoção, foi necessário a utilização de um soprador térmico, pois a solda quando exposta ao calor do soprador funde-se, facilitando a retirada dos componentes.

Cominuição: Para a redução do tamanho das placas, essas foram cortadas manualmente com um alicate de corte horizontal até obter uma granulometria menor que 2,36 mm. Posteriormente, esse material foi classificado por peneiramento.

4.2.2 Lixiviação

Inicialmente, foram realizados os ensaios para a extração de cobre das placas de circuito impresso de celulares. A quantidade de placas fixadas para cada experimento foi de 5 g e a solução de lixiviamento variou de composição conforme planejamento estatístico, sendo formada por H_2SiF_6 , H_2SO_4 e H_2O_2 .

Estudos indicam que a presença do ácido com o peróxido de hidrogênio é uma forma eficiente de extração de metais de PCIs em solução (XUA; LIA; LILILUA, 2016).

A porcentagem do H_2SiF_6 , bem como, a porcentagem de H_2SO_4 foram calculados em relação ao volume total da solução, sendo este fixado em 50 mL. A porcentagem de H_2SiF_6 utilizada é a relação v/v, portanto 50% de H_2SiF_6 resulta em 25 mL da solução concedido pela Vale.

Já a porcentagem de H_2SO_4 foi 5 vezes menor que a porcentagem de H_2SiF_6 em todos os casos. Por exemplo, no ponto médio do planejamento foi utilizado 50% de H_2SiF_6 (25 mL) e 10% de H_2SO_4 (5 mL).

Com o intuito avaliar a capacidade de extração do ácido fluossilícico fez-se necessário substituir ao máximo o ácido sulfúrico pelo ácido fluossilícico mantendo sua concentração 5 vezes menor .

O H_2O_2 foi utilizado, em todos os casos, para completar o volume total da solução de lixiviamento em 50 mL. No exemplo citado a cima, foi utilizado 20 mL de H_2O_2 .

Os experimentos da lixiviação do cobre foram executados de acordo com um planejamento fatorial 3^3 , gerado pelo *software* Statistica[®] 10, sendo a variável-resposta utilizada à concentração de cobre. Neste planejamento três fatores foram estudados, em três níveis: tempo (1, 2 e 3 h), temperatura (25, 40 e 55°C) e porcentagem de H_2SiF_6 (25, 50 e 75%). O planejamento gerou 27 experimentos, que foram executados aleatoriamente para evitar interferências de erros sistemáticos, e com réplicas, totalizando 54 ensaios.

O fator tempo e temperatura foram estudados, pois ambos apresentam-se como variáveis significativas no processo de lixiviação de cobre de placas de circuito impresso em estudos na literatura (YANG, LIUB, YANG, 2011).

Na Tabela 4 pode-se observar os fatores codificados com sinal “+1” para o nível superior, “0” para o ponto médio e sinal “-1” para o nível inferior.

Tabela 4 – Matriz do planejamento fatorial 3^3 com os fatores codificados.

Fatores	Níveis		
	(-1)	0	(+1)
t (h)	1	2	3
T (°C)	25	40	55
H ₂ SiF ₆ (%)	25	50	75

Fonte – Elaborado pelo Autor, 2016.

A Tabela 5 demonstra a quantidade, em volume (mL), de cada reagente utilizado na solução de lixiviamento, bem como a ordem que os ensaios foram realizados.

Tabela 5: Quantidade, em volume (mL), de cada reagente utilizado na solução de lixiviamento, bem como a ordem que os ensaios foram realizados.

Ensaio	Réplica	t (h)	T(°C)	H ₂ SiF ₆ (%)	H ₂ SiF ₆ (mL)	H ₂ SO ₄ (mL)	H ₂ O ₂ (mL)
48	2	3	25	75	37,5	7,5	5,0
15	1	2	40	75	37,5	7,5	5,0
16	1	2	55	25	12,5	2,5	35,0
27	1	3	55	75	37,5	7,5	5,0
14	1	2	40	50	25,0	5,0	20,0
7	1	1	55	25	12,5	2,5	35,0
9	1	1	55	75	37,5	7,5	5,0
40	2	2	40	25	12,5	2,5	35,0
53	2	3	55	50	25,0	5,0	20,0
32	2	1	40	50	25,0	5,0	20,0
51	2	3	40	75	37,5	7,5	5,0
49	2	3	40	25	12,5	2,5	35,0
6	1	1	40	75	37,5	7,5	5,0
17	1	2	55	50	25,0	5,0	20,0
41	2	2	40	50	25,0	5,0	20,0
39	2	2	25	75	37,5	7,5	5,0
11	1	2	25	50	25,0	5,0	20,0
1	1	1	25	25	12,5	2,5	35,0
54	2	3	55	75	37,5	7,5	5,0
52	2	3	55	25	12,5	2,5	35,0
34	2	1	55	25	12,5	2,5	35,0
47	2	3	25	50	25,0	5,0	20,0
23	1	3	40	50	25,0	5,0	20,0
5	1	1	40	50	25,0	5,0	20,0
22	1	3	40	25	12,5	2,5	35,0
8	1	1	55	50	25,0	5,0	20,0
12	1	2	25	75	37,5	7,5	5,0
18	1	2	55	75	37,5	7,5	5,0
28	2	1	25	25	12,5	2,5	35,0
36	2	1	55	75	37,5	7,5	5,0
29	2	1	25	50	25,0	5,0	20,0
38	2	2	25	50	25,0	5,0	20,0
33	2	1	40	75	37,5	7,5	5,0
10	1	2	25	25	12,5	2,5	35,0
19	1	3	25	25	12,5	2,5	35,0
46	2	3	25	25	12,5	2,5	35,0
50	2	3	40	50	25,0	5,0	20,0
42	2	2	40	75	37,5	7,5	5,0
44	2	2	55	50	25,0	5,0	20,0
37	2	2	25	25	12,5	2,5	35,0
43	2	2	55	25	12,5	2,5	35,0
45	2	2	55	75	37,5	7,5	5,0
20	1	3	25	50	25,0	5,0	20,0
26	1	3	55	50	25,0	5,0	20,0
35	2	1	55	50	25,0	5,0	20,0
21	1	3	25	75	37,5	7,5	5,0
4	1	1	40	25	12,5	2,5	35,0
25	1	3	55	25	12,5	2,5	35,0
31	2	1	40	25	12,5	2,5	35,0
24	1	3	40	75	37,5	7,5	5,0
3	1	1	25	75	37,5	7,5	5,0
30	2	1	25	75	37,5	7,5	5,0
13	1	2	40	25	12,5	2,5	35,0
2	1	1	25	50	25,0	5,0	20,0

Fonte – Elaborado pelo Autor, 2016.

Todos os experimentos foram realizados na capela, utilizando-se de materiais plásticos de polipropileno (PP), autoclavável, para evitar a corrosão do material durante o processo pelo H_2SiF_6 .

Após a mistura dos ácidos e do peróxido com as placas nas quantidades indicadas, a solução foi levada para um banho termostático, permitindo o controle da temperatura durante todo o processo.

Ao término do tempo de lixiviação, as soluções foram filtradas utilizando papel de filtro com porosidade de 28 μm (Quanty[®]) e encaminhadas para um banho de gelo modelo CRYO-40EN, da marca HEXICRYO, com o objetivo de reduzir a velocidade da reação de lixiviação.

4.2.3 Análise de cobre

A concentração de íons Cu(II) foi escolhida como variável resposta do planejamento fatorial; e utilizou-se da técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (AA) para a sua quantificação nas amostras iniciais e finais de cada ensaio.

As amostras foram diluídas 1000 vezes antes de serem analisadas. O equipamento utilizado um espectrômetro de absorção atômica com chama modelo FAAS Spectr AA 110 da Varian.

A corrente da lâmpada e o comprimento de onda (λ) para a determinação de cobre foram 10,0 mA; e 324,8 nm, respectivamente. Todas as amostras tiveram as suas leituras realizadas em triplicata com tempo de leitura de 2 s.

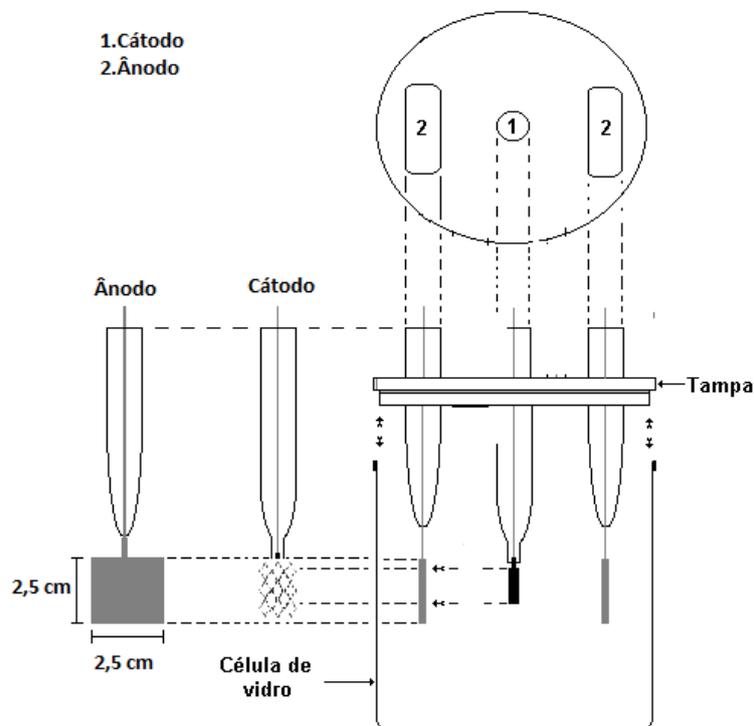
4.2.4 Recuperação de Cobre

Após encontrar a melhor condição para a lixiviação das PCIs, em relação à extração de cobre, foram realizados testes preliminares para a recuperação eletroquímica do cobre. Estes testes foram utilizados para entender o processo eletroquímico e facilitar a escolha dos valores de cada variável para a montagem de um novo planejamento fatorial, visando encontrar a melhor condição do tratamento eletroquímico.

A célula eletroquímica (Figura 3) preparada para realização dos ensaios era composta por dois eletrodos, sendo o cátodo uma malha de titânio (Ti) e o

ânodo, duas placas maciças de platina (2,5 x 2,5 cm), ligados aos terminais de uma fonte de corrente contínua (Minipa MPL-1305M).

Figura 3 – Célula eletroquímica utilizada para a recuperação de cobre.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017.

Os testes preliminares foram realizados variando os valores de corrente (0,5, 1,5 e 3 A), concentração de sulfato de sódio (0,1, 0,25 e 0,5 mol L⁻¹) e tempo (5, 12,5 e 20 min), conforme a Tabela 6.

Tabela 6 – Experimentos preliminares para a recuperação eletroquímica do cobre.

Fatores/Teste	1	2	3
t (min)	5	12,5	20
I (A)	0,5	1,5	3
[Na ₂ SO ₄](mol L ⁻¹)	0,1	0,25	0,5

Fonte – Elaborado pelo Autor, 2016.

Após obter a melhor condição para a recuperação eletroquímica de cobre, o material obtido foi analisado por MEV/EDX e DRX para analisar a sua composição e morfologia.

As Análises de Energia Dispersiva de Raio X (EDX) foram realizadas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP) em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 300), com detetor de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), de resolução de 133eV à 5,9keV e área de 10mm² quadrado, acoplado a um Microscópio Eletrônico ZEISS LEO 440 (Cambridge, England). Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, dead time de 30%, corrente de 2,82A e I probe de 2,5nA. A área da amostra analisada foi de 320x320μm.

As fotomicrografias de MEV foram obtidas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP) em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD (model 7060), operando com feixe de elétrons de 20kV, corrente de 2,82A e I probe de 200pA.

As Análises de Difração de Raios X (DRX) foram realizadas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP) em um difratômetro Brucker, modelo D2 PHASER, tubo de Cu com comprimento de onda de 1,54056 Å. A velocidade de varredura foi de 0,02° min⁻¹ em um intervalo de 2 s.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Essa dissertação encontra-se em processo de registro de Patente e devido ao fato dessa dissertação ser disponibilizada na forma digital no portal da CAPES e impressa na Biblioteca da Universidade optou-se pela não divulgação de todos os resultados.

5.1 Resultados para a extração de cobre das placas

Na Tabela 7 encontram-se os parâmetros e os valores obtidos para concentração de cobre em cada ensaio de extração.

Tabela 7– Concentração de cobre obtida em cada ensaio da extração de cobre do planejamento fatorial completo 3³.

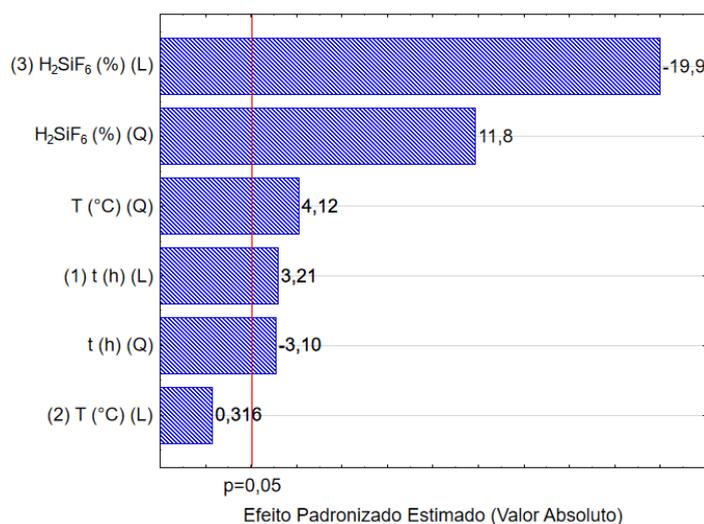
Ensaio	t (h)	T (°C)	H ₂ SiF ₆ (%)	C _{Cu} (g L ⁻¹)
48	3	25	75	5,55
21	3	25	75	6,97
15	2	40	75	6,56
42	2	40	75	5,53
16	2	55	25	11,45
43	2	55	25	12,76
27	3	55	75	6,08
54	3	55	75	7,41
14	2	40	50	10,84
41	2	40	50	10,18
7	1	55	25	8,02
34	1	55	25	9,09
9	1	55	75	8,55
36	1	55	75	7,27
40	2	40	25	14,34
13	2	40	25	13,05
53	3	55	50	14,41
26	3	55	50	13,16
32	1	40	50	15,57
5	1	40	50	15,67
51	3	40	75	6,41
24	3	40	75	6,32
49	3	40	25	15,73
22	3	40	25	16,31
6	1	40	75	5,44
33	1	40	75	3,79
17	2	55	50	13,57
44	2	55	50	12,73
39	2	25	75	1,41
12	2	25	75	2,83
11	2	25	50	14,26
38	2	25	50	9,92
1	1	25	25	14,3
28	1	25	25	11,95
52	3	55	25	13,47
25	3	55	25	10,82
47	3	25	50	11,58
20	3	25	50	12
23	3	40	50	17,55
50	3	40	50	14,78
8	1	55	50	12,57
35	1	55	50	11,24
18	2	55	75	4,58
45	2	55	75	5
29	1	25	50	14,9
2	1	25	50	12,49
10	2	25	25	14,6
37	2	25	25	13,27
19	3	25	25	15,16
46	3	25	25	13,24
4	1	40	25	14,73
31	1	40	25	13,32
3	1	25	75	3,18
30	1	25	75	2,35
Erro-padrão (%)				1,2

Fonte – Elaborado pelo Autor, 2016.

Com o planejamento fatorial, estimou-se o efeito das variáveis estudadas, e conclui-se quais são estatisticamente significativas (95% de confiança) e assim, foi possível definir a melhor condição para a extração, dentro do espaço de variáveis estudadas.

O Gráfico de Pareto gerado mostra que apenas a temperatura não é uma variável significativa para o processo de extração de cobre, como pode se observar na Figura 4.

Figura 4 – Gráfico de Pareto para a extração de cobre das placas de circuito impresso de celulares.



Fonte – Elaborado pelo Autor, 2016.

A Figura 5 mostra a superfície resposta obtida para as variáveis tempo e % de H₂SiF₆, o qual pode-se observar que a variável mais importante é a % de H₂SiF₆ onde a região ótima (vermelho escuro) está entre 25 e 50%. E há uma leve melhora com o aumento do tempo, que pode ser visto mais facilmente com o gráfico de contorno (Figura 6).

Figura 5 – Superfície resposta para a extração de cobre das placas de circuito impresso de celulares.

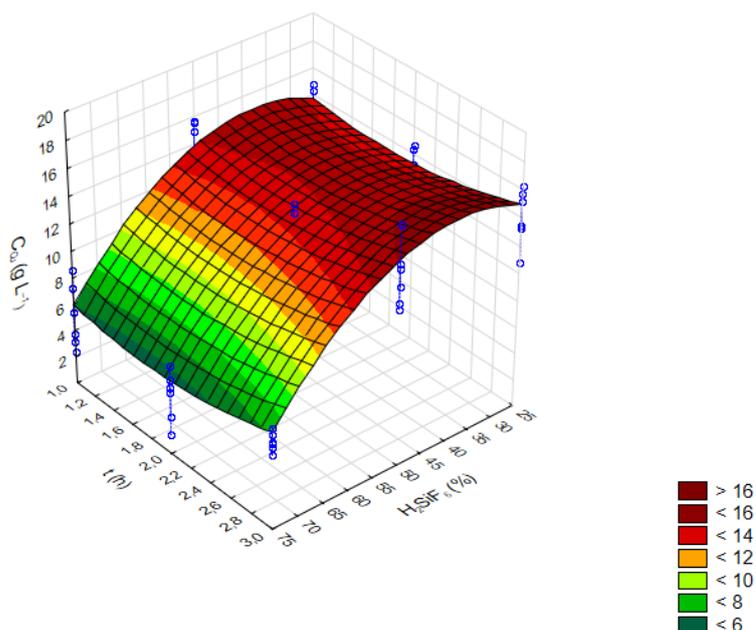
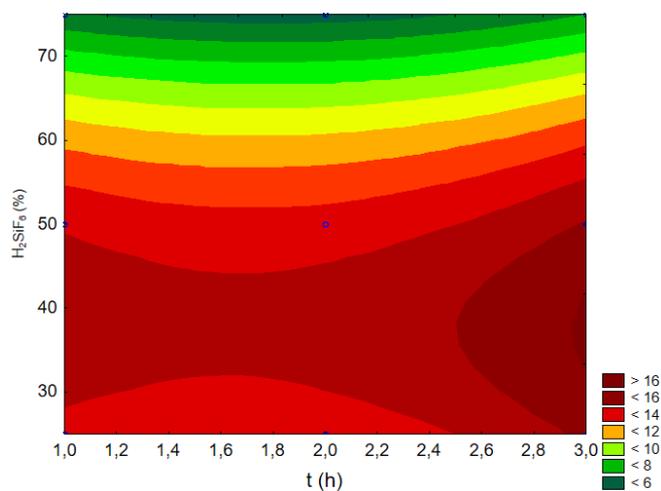


Figura 6 – Gráfico de contorno para a extração de cobre das placas de circuito impresso de celulares.



De acordo com os resultados obtidos no planejamento fatorial completo 3^3 foi possível encontrar a melhor condição de trabalho, ou seja, % H_2SiF_6 entre 25 e 50%. Então, fixou-se a temperatura em $25\text{ }^\circ\text{C}$, pois não foi uma variável significativa e experimentos adicionais foram realizados para avaliar a influência do aumento do tempo de processo em todas as proporções de ácidos testadas e utilizando o ponto médio de tempo e porcentagem de ácido (3,5 h e 37,5 % H_2SiF_6). Esses experimentos foram realizados com objetivo de

se aproximar da região ótima de trabalho demonstrada na figura 6. Os experimentos podem ser observados na Tabela 8.

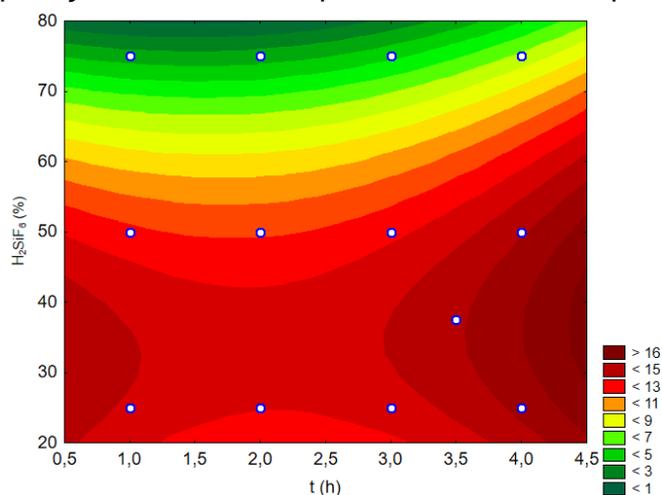
Tabela 8 – Concentração de cobre obtida nos ensaios adicionais para encontrar a melhor condição de extração de cobre.

Ensaio	t (h)	H ₂ SiF ₆ (%)	C _{Cu} (g L ⁻¹)
1	4	25	13,49
2	4	25	15,58
1	4	50	12,47
2	4	50	12,4
1	4	75	9,94
2	4	75	10,03
1	3,5	37,5	14,63
2	3,5	37,5	14,01

Fonte – Elaborado pelo Autor, 2016.

Adicionando os valores desses novos experimentos ao planejamento fatorial completo 3³ realizado anteriormente, gerou-se, novamente o gráfico de contorno (Figura 7).

Figura 7 – Gráfico de contorno para todos os ensaios realizados para a recuperação de cobre das placas de circuito impresso de celulares.



Fonte – Elaborado pelo Autor, 2016.

Observa-se, nesse gráfico de contorno, que, provavelmente se aumentarmos o tempo de reação pode ocorrer um leve aumento da concentração de Cu, mas esse aumento é tão pouco que não há a necessidade de realizar novos experimentos (vide legenda da escala). Em relação à porcentagem do ácido utilizado, os melhores resultados foram

obtidos nas três proporções mais baixas utilizadas (25, 50 e 75%), visando a economia de reagentes, fixou-se a menor concentração de ácido (25%).

5.2 Resultados para a recuperação eletroquímica de cobre

Após encontrar a melhor condição para a extração de cobre das placas de circuito impresso de celulares (4h de tratamento à 25°C, utilizando 25% de H_2SiF_6 na composição da solução), foram realizados testes preliminares para a recuperação eletroquímica do cobre.

Foram variados valores de corrente (0,5, 1,5 e 3 A), concentração de sulfato de sódio (0,1, 0,25 e 0,5 mol L⁻¹) e tempo (5, 12,5 e 20 min); este teste preliminar foi realizado para entender o processo eletroquímico e facilitar a escolha dos valores de cada variável para a elaboração do planejamento experimental.

De acordo com a Tabela 9, observa-se que o teste realizado com os níveis mais alto de cada variável obteve maior recuperação de cobre (78,2 %).

Tabela 9 – Resultado dos experimentos preliminares para a recuperação eletroquímica do cobre.

Fatores/Teste	t (min)	I (A)	[Na ₂ SO ₄](mol L ⁻¹)	Recuperação EQ do Cu (%)
1	5	0,5	0,1	12,13
2	12,5	1,5	0,25	17,08
3	20	3	0,5	78,22

Fonte – Elaborado pelo Autor, 2016.

De acordo com esses dados, optou-se por realizar um planejamento fatorial completo 2², com réplicas, gerado pelo *software* Statística[®] 10. O planejamento gerou 4 experimentos que foram executados aleatoriamente para evitar interferências de erros sistemáticos e em duplicata, totalizando 8 ensaios. Na Tabela 10 podem-se observar os fatores codificados com sinal “+1” para o nível superior e sinal “-1” para o nível inferior.

Para este planejamento, fixou o tempo do tratamento eletroquímico em 30 min. Esse tempo foi determinado para garantir que correntes mais baixas alcançassem melhores resultados.

Tabela 10 – Matriz do planejamento fatorial 2^2 com os fatores codificados.

Fatores	Níveis	
	(-1)	(+1)
I (A)	1,5	2,5
$[\text{Na}_2\text{SO}_4](\text{mol L}^{-1})$	0,25	0,5

Fonte – Elaborado pelo Autor, 2016.

Na Tabela 11 pode-se observar a aleatoriedade dos ensaios, os parâmetros utilizados e os valores da variável resposta escolhida, que foi a porcentagem de cobre recuperado. Nesta tabela pode ser visto com facilidade que os maiores valores de recuperação foi obtido com os experimentos realizados com a maior corrente e maior concentração de sulfato de sódio, 2,5 A e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

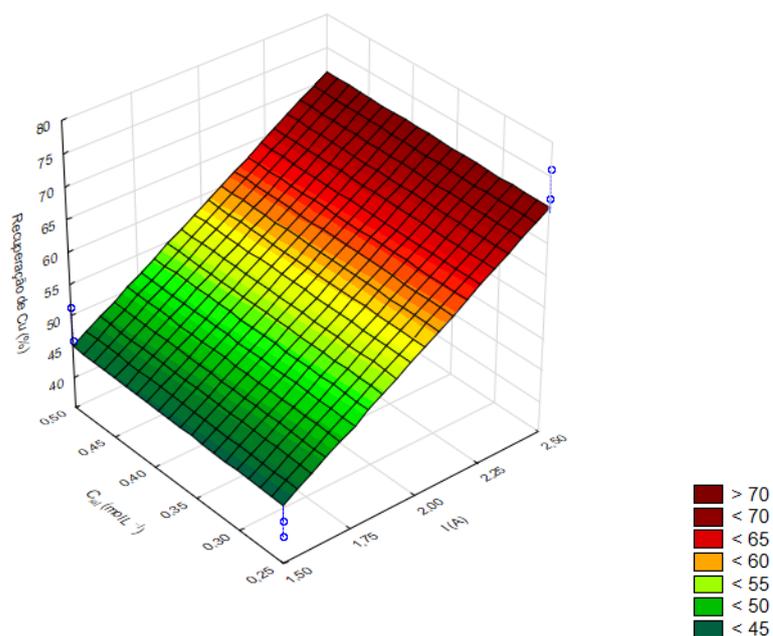
Tabela 11 – Porcentagem da recuperação de cobre obtida para o planejamento fatorial 2^2 , com réplicas.

Ensaio	I (A)	$[\text{Na}_2\text{SO}_4](\text{mol L}^{-1})$	Recuperação de Cu (%)
1	1,5	0,25	39,4
6	1,5	0,25	41,7
8	2,5	0,25	71,7
7	2,5	0,25	76,1
2	2,5	0,5	67,6
4	2,5	0,5	67,5
3	1,5	0,5	51,2
5	1,5	0,5	46,0
Erro-padrão (%)			2,5

Fonte – Elaborado pelo Autor, 2016.

Ao gerar a superfície de resposta (Figura 8), com o auxílio do software Statistica® 10, confirma-se o que foi observado anteriormente; a maior recuperação de cobre é obtida quando se emprega os valores superiores para a corrente.

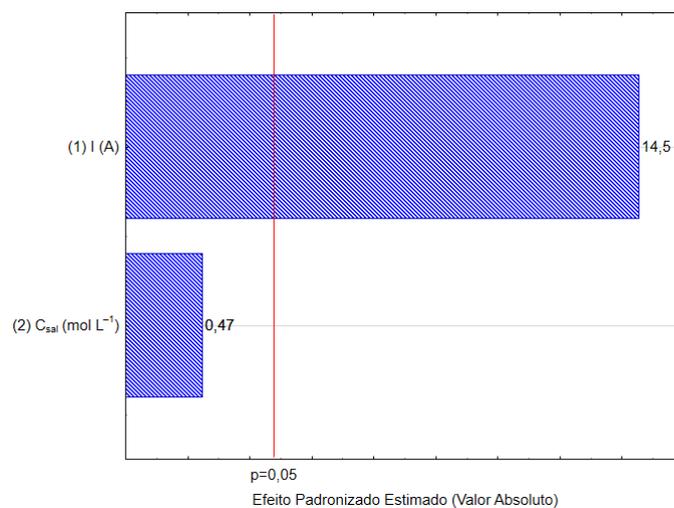
Figura 8 – Superfície resposta obtida para a recuperação eletroquímica de cobre após o tratamento das placas de circuito impresso de celulares.



Fonte – Elaborado pelo Autor, 2016.

E, para escolher a condição ótima de recuperação eletroquímica, foi gerado o Gráfico de Pareto, visto na Figura 9, o qual mostra que somente a corrente é uma variável significativa para o processo. Assim, dentro dos parâmetros estudados, e visando a economia de energia e reagente, a condição ótima foi fixada em 2,5 A e 0,25 mol L⁻¹ de sulfato de sódio.

Figura 9 – Gráfico de Pareto para a recuperação eletroquímica do cobre.



Fonte – Elaborado pelo Autor, 2016

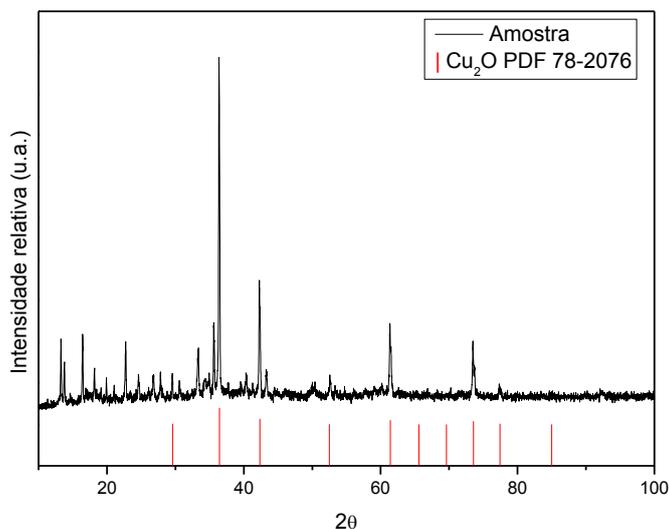
5.3 Caracterizações do material recuperado após o tratamento eletroquímico

Todas as amostras resultantes do processo de tratamento eletroquímico foram analisadas e apresentaram resultados semelhantes. Em virtude desse fato, os resultados demonstrados a seguir referem-se à amostra com melhor resultado de recuperação de Cu% (Tabela 11).

5.3.1 Análises de Difração de Raios X (DRX)

A Figura 10 mostra que o difratograma obtido do material recuperado das placas de circuito impresso dos celulares possui picos característicos da fase do óxido de cobre (Cu_2O), de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 78-2076.

Figura 10 – Comparação entre os difratogramas de raios X: (—) do material obtido e (—) de óxidos de cobre (JCPDS 78-2076).



Fonte – Elaborado pelo Autor, 2016.

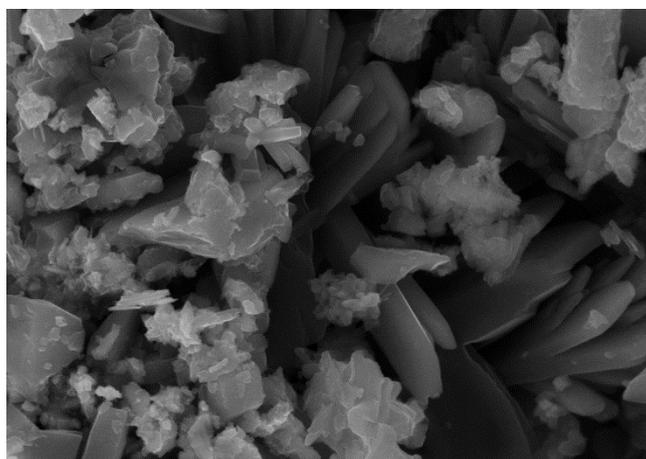
5.3.2 Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica utilizada para caracterização morfológica do material recuperado pelo tratamento eletroquímico foi a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A imagem obtida com aumento de 20.000 vezes podem ser

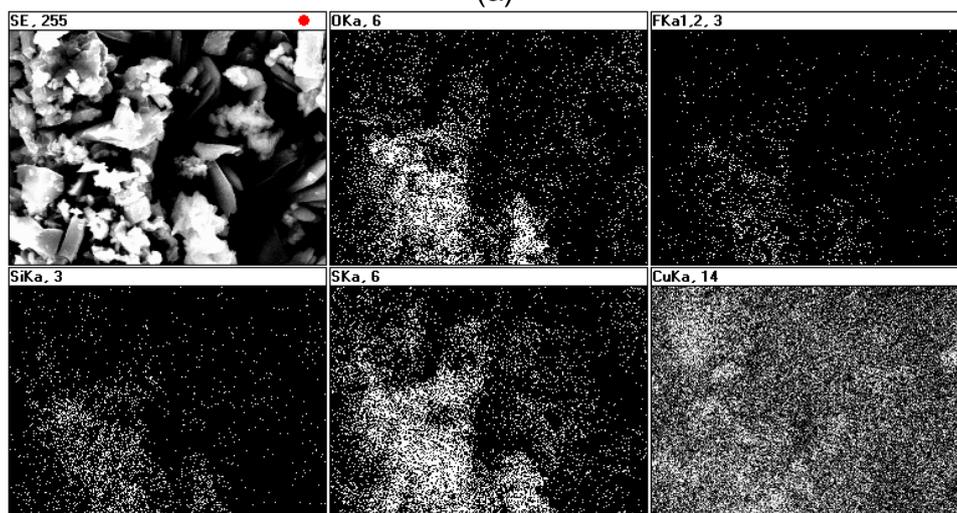
observada na Figura 11 a. Nesta imagem observa-se dois materiais diferentes, um material estruturado (cinza escuro) e outro material particulado (cinza claro) com morfologias diferentes.

A Figura 11 b mostra o mapeamento da estrutura vista na micrografia com os elementos detectados com a técnica de EDX (Item 5.3.3). Esse mapeamento foi realizado para verificar a presença de cobre em ambos os materiais: estruturado e particulado.

Figura 11 – (a) Micrografia do material obtido na melhor condição de tratamento eletroquímico (2,5 A e 0,25 mol L⁻¹ de sulfato de sódio) para a recuperação de cobre das placas de circuito impresso de celulares, com ampliação de 20.000x e (b) Mapeamento da estrutura vista na micrografia com os elementos detectados com a técnica de EDX.



(a)



(b)

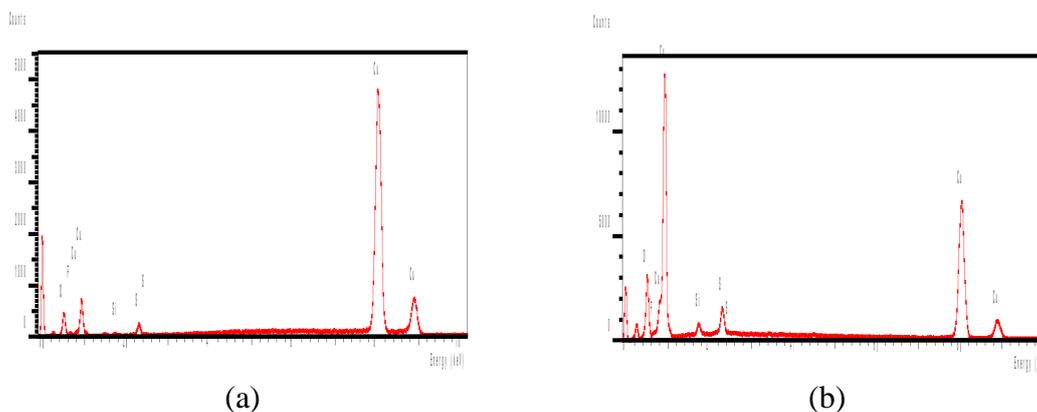
Fonte – Elaborado pelo Autor, 2016.

5.3.3 Análises por Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A análise de EDX foi realizada para se verificar a composição elementar percentual do material recuperado e tentar identificar a diferença entre a estrutura do material estruturado e particulado. A Figura 13 mostra o resultado obtido, comprovando-se a alta concentração de cobre em ambas as estruturas. Porém, como descrito na Tabela 12, encontra-se uma porcentagem maior de cobre no material estruturado (94,55%) do que no particulado (77,44%).

Os picos de enxofre, silício e flúor são provenientes de resíduos do tratamento para a extração de metais, o qual se utilizou da mistura contendo ácido sulfúrico e ácido H_2SiF_6 .

Figura 12 – Composição nominal do material (a) estruturado e (b) particulado.



Fonte – Elaborado pelo Autor, 2016.

Tabela 12 – Composição nominal do material obtido na melhor condição de tratamento eletroquímico (2,5 A e 0,25 mol L⁻¹ de sulfato de sódio) para a recuperação de cobre das placas de circuito impresso de celulares.

	(% atômica)				
	Cu	O	S	F	Si
Material estruturado	94,55	4,13	0,72	0,43	0,17
Material particulado	77,44	14,45	2,59	1,36	1,16

Fonte – Elaborado pelo Autor, 2016.

6 CONCLUSÃO

O principal foco das pesquisas na área de hidrometalurgia, com o objetivo de extração de metais de placas de circuito impresso, é a busca de agentes de lixiviação viáveis não só tecnicamente, mas que atendam os requisitos estabelecidos por legislações ambientais. Com esse intuito o presente estudo atesta a aplicação do subproduto ácido fluossilícico (H_2SiF_6) proveniente da indústria de fertilizantes fosfatados, como agente de lixiviação na extração de cobre de placas de circuito impresso de celulares.

O planejamento experimental estatístico foi fundamental na economia de reagentes e tempo durante o processo de extração e recuperação do cobre. Dentre as variáveis analisadas no processo de extração: tempo, temperatura e porcentagem de ácido fluossilícico (H_2SiF_6) na solução, a melhor condição para a extração de cobre das placas de circuito impresso de celulares foi de 4h de tratamento à 25°C, utilizando 25% de H_2SiF_6 na composição da solução.

Já no processo de recuperação de cobre propôs-se a fixação do tempo em trinta minutos e variação da concentração de sulfato de sódio e a corrente onde verificou-se que os melhores resultados de recuperação de cobre foi obtido com os experimentos realizados com a maior corrente e maior concentração sulfato de sódio, 2,5 A e 0,5 mol L⁻¹.

As análises de difração de raio x do material recuperado do tratamento eletroquímico comprovam a recuperação de cobre através da apresentação de um difratograma com picos correspondentes a óxidos de cobre (Cu_2O), de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 78-2076.

A composição elementar percentual do material recuperado realizado através da análise de EDX identificou a presença de dois materiais diferentes, um material estruturado (cinza escuro) e outro material particulado (cinza claro) com morfologias diferentes; sendo que no material estruturado encontra-se uma porcentagem maior de cobre (94,55%) do que no particulado (77,44%).

Como trabalhos futuros, poderão ser realizados estudos para determinação da presença de outros metais codepositados na solução de lixiviamento.

7 REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA ELÉTRICA E ELETRÔNICA (ABINEE). Disponível em: <http://www.abinee.org.br/programas/50anos/public/panorama/index.htm>. Acesso em: 30 abr. 2015.

BARBOSA, Lúcio. **Principles and Fundamentals of Electrodeposition of Copper**. LAP LAMBERT Academic Publishing: USA, 2001.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. São Paulo: Bookman, 2010. 413p.

BECKER, Pierre. **Phosphates and Phosphoric Acid: Raw Materials, Technology, and Economics of the Wet Process**. Vol 6. New York, Marcel Dekker, 1989.

BIRLOAGA, Ionela et al. **Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery**. Department of Engineering and Management of Metallic Materials, Materials Science & Engineering Faculty, University “Politehnica” of Bucharest, Bucharest 060032, Romania/Department of Chemistry, Chemical Engineering and Materials, University of L’Aquila, 67040 Monteluco di Roio, L’Aquila, Italy, 2013.

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. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 3 ago. 2010. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm. Acesso em: 30 abr. 2015.

BRASIL. Decreto no 7.404, de 23 de dezembro de 2010. Regulamenta a Lei no 12.305, de 2 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, cria o Comitê Interministerial da Política Nacional de Resíduos Sólidos e o Comitê Orientador para a Implantação dos Sistemas de Logística Reversa, e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 23 dez. 2010. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/Decreto/D7404.htm.

Acesso em: 30 abr. 2015.

BRASIL. Lei nº 12.715, de 17 de setembro de 2012. Altera a alíquota das contribuições previdenciárias sobre a folha de salários devidas pelas empresas que especifica; institui o Programa de Incentivo à Inovação Tecnológica e Adensamento da Cadeia Produtiva de Veículos Automotores, o Regime Especial de Tributação do Programa Nacional de Banda Larga para Implantação de Redes de Telecomunicações, o Regime Especial de Incentivo a Computadores para Uso Educacional, o Programa Nacional de Apoio à Atenção Oncológica e o Programa Nacional de Apoio à Atenção da Saúde da Pessoa com Deficiência; restabelece o Programa Um Computador por Aluno; altera o Programa de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico da Indústria de Semicondutores, instituído pela Lei no 11.484, de 31 de maio de 2007; altera as Leis nos 9.250, de 26 de dezembro de 1995, 11.033, de 21 de dezembro de 2004, 9.430, de 27 de dezembro de 1996, 10.865, de 30 de abril de 2004, 11.774, de 17 de setembro de 2008, 12.546, de 14 de dezembro de 2011, 11.484, de 31 de maio de 2007, 10.637, de 30 de dezembro de 2002, 11.196, de 21 de novembro de 2005, 10.406, de 10 de janeiro de 2002, 9.532, de 10 de dezembro de 1997, 12.431, de 24 de junho de 2011, 12.414, de 9 de junho de 2011, 8.666, de 21 de junho de 1993, 10.925, de 23 de julho de 2004, os Decretos-Leis nos 1.455, de 7 de abril de 1976, 1.593, de 21 de dezembro de 1977, e a Medida Provisória no 2.199-14, de 24 de agosto de 2001; e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 18 set. 2012. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2012/lei/l12715.htm. Acesso em: 30 abr. 2015.

BRASIL. Decreto nº 7.175 de 12 de maio de 2010. Institui o Programa Nacional de Banda Larga - PNBL; dispõe sobre remanejamento de cargos em comissão; altera o Anexo II ao Decreto no 6.188, de 17 de agosto de 2007; altera e acresce dispositivos ao Decreto no 6.948, de 25 de agosto de 2009; e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 13 mai. 2010. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Decreto/D7175.htm. Acesso em: 30 abr. 2015.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Secretaria de Recursos Hídricos e Ambiente Urbano. Edital nº 1 de 2013. Chamamento para a Elaboração de Acordo Setorial para a Implantação de Sistema de Logística Reversa de Produtos Eletroeletrônicos e seus Componentes. Disponível em: http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivos/dwnl_1360956094.pdf. Acesso em: 30 abr. 2015.

BUTTON, Sérgio Tonini. **Metodologia para Planejamento Experimental e Análises de Resultados**. Universidade Federal de Campinas, Campinas, 2016.

CHU, Yingying et al. **Micro-copper powders recovered from waste printed circuit boards by electrolysis**. Key Laboratory of SolidWaste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China, 2015.

DIRECTIVA 2002/96/CE do Parlamento Europeu e do Conselho Relativa aos resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos (REEE). 2003. Disponível em: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX:32002L0096>. Acesso em: 25 abr. 2015.

ESTRADA-RUIZ, R.H.; FLORES-CAMPOS, R., GÁMEZ-ALTAMIRANO, H.A.; VELARDE-SÁNCHEZ, E.J.. **Separation of the metallic and non-metallic fraction from printedcircuit boards employing green technology.** Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Saltillo (ITS), Departamento de Posgrado e Investigación, Departamento deMecánica-Mecatrónica, Venustiano Carranza No. 2400, Col. Tecnológico, Saltillo, CP 25280 Coahuila, Méxicoh,2016.

GAMBURG, Yuliy D.; ZANGARI, Giovanni. **Theory and Practice of Metal Electrodeposition.** New York: Springer, 2011.

INTERNATIONAL COPPER STUDY GROUP (ICSG). The World Copper Factbook 2016.2016 Disponível em: <http://www.icsg.org/index.php/component/jdownloads/finish/170/2202>. Acesso em: 21 fev. 2017.

INSTITUTO BRASILEIRO DE DEFESA DO CONSUMIDOR (IDEC). Ciclo de Vida de Eletroeletrônicos. 2013. Disponível em: http://www.idec.org.br/uploads/testes_pesquisas/pdfs/market_analysis.pdf. Acesso em: 05 maio. 2015.

INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY CENTRE (IETC). **E-waste – Inventory Assessement Manual.** Vol 1, Japão, 2007. 127 p. Disponível em: http://www.unep.org/ietc/Portals/136/Publications/Waste%20Management/EWasteManual_Vol1.pdf. Acesso em: 15 maio. 2015.

INVENTTA. **Logística Reversa de Equipamentos Eletroeletrônicos: Análise de Viabilidade Técnica e Econômica.** 2012. Disponível em: http://www.mdic.gov.br/arquivos/dwnl_1362058667.pdf. Acesso em: 25 abr. 2015.

INVENTTA. **Inovação voltada para a gestão de resíduos.** 2013. Disponível em: <http://inventta.net/radar-inovacao/cases/gestao-residuos-eletroeletronicos/>. Acesso em: 25 abr. 2015.

JARDIM, Arnaldo; YOSHIDA, Consuelo; FILHO, José Valverde Machado (Org.). **Política Nacional, Gestão e Gerenciamento de Resíduos Sólidos.** Barueri, SP: Manole, 2012.

JIANBO, Wang; JIE, Guo; ZHENMING, Xu. **An environmentally friendly technology of disassembling electronic components from waste printed circuit boards.** School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, 800 Dongchuan Road, Shanghai 200240, People's Republic of China, 2016.

KONGSHAUG, Gunnar et al. Phosphate Fertilizers. Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2014.

KOTZ, John C.; TREICHEL, Paul M.; WEAVER, Gabriela C. **Química Geral e Reações Químicas.** São Paulo: Cengage Learning, 2011.

MELO, P. R. S., GUTIERREZ, R. M. V., ROSA, S. E. S. **Complexo eletrônico: o segmento de placas de circuito impresso.** BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 7, p. 93-108, mar. 1998.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Empresas discutem com governo logística para os eletroeletrônicos, Brasília, 2013.** Disponível em: <http://www.mma.gov.br/informma/item/9561-empresas-discutem-com-governo-log%C3%ADstica-para-os-eletroeletr%C3%B4nicos>. Acesso em: 30 abr. 2015.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **MMA negocia logística reversa eficiente, Brasília, 2016.** Disponível em: <http://www.ministeriodomeioambiente.gov.br/index.php/comunicacao/agencia-informma?view=blog&id=1792>. Acesso em: 21 fev. 2017

PEREIRA FILHO, E. R. **Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados.** São Carlos: EdUFSCar, 2015. 88p.

PETTER, Patrícia Melo Halmenschlager. **Avaliação da eficiência da lixiviação de metais preciosos das placas de circuito impresso com utilização de lixivantes alternativos ao cianeto.** 2012. 91 f. Tese (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

RIBEIRO, Pedro Paulo Medeiros. **Concentração de metais contidos em placas de circuito impresso de computadores descartados.** 2013. 54f. Projeto de graduação apresentado ao curso de Engenharia Metalúrgica. Universidade Federal do Rio de Janeiro- Escola Politécnica, Rio de Janeiro, 2013.

SARATH, P. et al. **Mobile phone waste management and recycling: Views and trends.** Central Institute of Plastics Engineering and Technology (CIPET), TVK Industrial Estate, Guindy, Chennai 600032, Tamil Nadu, India/ Laboratory for Advanced Research in Polymeric Materials (LARPM), Central Institute of Plastics Engineering and Technology (CIPET), B-25, CNI Complex, Patia, Bhubaneswar 751024, Odisha, India, 2015.

SYED, S.. **Silver recovery aqueous techniques from diverse sources: Hydrometallurgy in recycling.** Chemical Engineering Department, King Saud University, P.O. Box 800, Riyadh 11421, Saudi Arabia, 2016.

SOHAILI, Johan; MUNIYANDI, Shantha Kumari; MOHAMAD, Siti Suhaila. **A Review on Printed Circuit Board Recycling Technology**. Faculty of Civil Engineering, Universiti Teknologi Malaysia, 81310 UTM Skudai, Malaysia, 2012.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP). **Metal Recycling Opportunities, Limits, Infrastructure**. 2013. Disponível em: http://www.unep.org/resourcepanel/Portals/50244/publications/UNEP_report2b_RecyclingOpportunities_130919.pdf. Acesso em: 8 set. 2016.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP). **Waste Crime – Waste Risks Gaps in Meeting the Global Waste Challenge**. 2015. Disponível em: <http://www.unep.org/environmentalgovernance/Portals/8/documents/rrawastecrime.pdf>. Acesso em: 15 maio. 2015.

UNITED NATIONS UNIVERSITY (UNU). **The Global E-waste Monitor 2014 quantities, flows and resources**. Germany. 2014. Disponível em: <http://i.unu.edu/media/unu.edu/news/52624/UNU-1stGlobal-E-Waste-Monitor-2014-small.pdf>. Acesso em: 15 maio. 2015.

VEIT, Hugo Marcelo. **Reciclagem de cobre de sucatas de placas de circuito impresso**. Tese. Ciência e Tecnologia dos Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

XUA, Yan; LIA, Jinhui; LILILUA. **Current status and future perspective of recycling copper by hydrometallurgy from waste printed circuit boards**. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing, 100084, China, 2016.

YANG,Haiyu, LIU Jingyang LIU, YANG, Jiakuan. **Leaching copper from shredded particles of waste printed circuit boards.** School of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China and Research Center for Cleaner Production/Circular Economy, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China, 2011.

ZHANG ,Lingen; XU, Zhenming **A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment.** School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, 800 Dongchuan Road, Shanghai 200240, People's Republic of China,2016.