

Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Camila Ferreira Pinto

Processo de hidrometalurgia para extração de cobre presente em placas de circuito impresso
utilizando peróxido de hidrogênio e ácidos como agente lixivantes

Uberaba

2023

Camila Ferreira Pinto

Processo de hidrometalurgia para extração de cobre presente em placas de circuito impresso utilizando peróxido de hidrogênio e ácidos como agente lixiviantes

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito final para a obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass

Uberaba – MG

2023

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

P727p	<p>Pinto, Camila Ferreira</p> <p>Processo de hidrometalurgia para extração de cobre presente em placas de circuito impresso utilizando peróxido de hidrogênio e ácidos como agente lixiviantes / Camila Ferreira Pinto. -- 2023.</p> <p>91 f. : il., graf., tab.</p> <p>Tese (Doutorado Multicêntrico em Química de Minas Gerais) -- Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2023 Orientador: Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass</p> <p>1. Hidrometalurgia. 2. Química ambiental. 3. Engenharia química. 4. Resíduos sólidos. I. Malpass, Geoffroy Roger Pointer. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.</p> <p>CDU 669.053.4:66.0-027.332</p>
-------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------



Ministério da Educação
 Universidade Federal do Triângulo Mineiro
 Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais
 Uberaba - MG

ATA DE DEFESA DE DOUTORADO

Programa de Pós-Graduação:	PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS				
Evento:	EXAME DE DEFESA DE DOUTORADO				
Data:	17/11/2023	Início em:	13H30	Término em:	15:30
Número de matrícula aluno:	2019.2065.1				
Nome do aluno:	Camila Ferreira Pinto				
Título do trabalho:	“Processo de hidrometalurgia para extração de cobre presente em placas de circuito impresso utilizando peróxido de hidrogênio e ácidos como agentes lixiviantes”.				
Área de concentração:	QUÍMICA				
Linha de Pesquisa:	QUÍMICA AMBIENTAL				
Projeto de pesquisa vinculado:	-				

Reuniu-se de forma remota, utilizando-se a plataforma Google Meet (meet.google.com/ysv-rnbb-yeg) em conformidade com as recomendações do Ofício Circular n.º 03F/2020/PROPPG/UFTM, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS, assim composta pelos Doutores: José Waldir de Souza Filho (CODAU), David Maikel Fernandes (IFTM), Sandra Cristina Dantas (UFTM), Mônica Hitomi Okura (UFTM) e Geoffroy Roger Pointer Malpass (UFTM) orientador da candidata. Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu a Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa. A seguir o senhor presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos examinadores, que passaram a arguir a candidata. Concluída a

arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca se reuniu e atribuiu o resultado final, considerando a candidata:

APROVADA

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutora.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFTM.

Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada, dela sendo lavrada a presente ata, que foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **SANDRA CRISTINA DANTAS, Professor do Magistério Superior**, em 17/11/2023, às 15:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



Documento assinado eletronicamente por **GEOFFROY ROGER POINTER MALPASS, Professor do Magistério Superior**, em 17/11/2023, às 15:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



Documento assinado eletronicamente por **MONICA HITOMI OKURA, Professor do Magistério Superior**, em 17/11/2023, às 15:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



Documento assinado eletronicamente por **DAVID MAIKEL FERNANDES, Usuário Externo**, em 17/11/2023, às 16:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



Documento assinado eletronicamente por **JOSÉ WALDIR DE SOUSA FILHO, Usuário Externo**, em 17/11/2023, às 18:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufm.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1128376** e o código CRC **CD814F15**.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço ao meu orientador, Professor Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass, que com muita competência e profissionalismo me forneceu a orientação e os materiais necessários para a realização deste trabalho, como também me acompanhou em todas as etapas. Agradeço por toda dedicação, confiança e amizade durante todos esses anos de trabalho juntos. Tenho muito orgulho de fazer parte de seus orientados.
- Agradeço ao meu marido, Frederico Fernandes, que não mediu esforços para garantir que eu concluísse este trabalho, me auxiliando o máximo possível. Agradeço pelo carinho, compreensão, parceria e confiança em mim. Agradeço, também a minha filha, Isadora, que no auge dos seus 5 anos, consegue me ensinar que as coisas mais importantes da vida não são coisas, e sim pessoas.
- Agradeço aos meus pais, José Mozart e Lourdes, e meus irmãos, Gabriel e Matheus, que com muito amor e paciência, apesar de todas as dificuldades, me auxiliaram e me apoiaram na conclusão dessa etapa.
- Agradeço aos meus amigos de trabalho e parceiros de pesquisa, Marquele Amorim e Eduarda Maia, por toda ajuda e apoio durante esse período tão desafiador da minha trajetória. Com toda certeza, a caminhada com vocês foi mais leve e alegre.
- Agradeço, também, a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização dessa pesquisa.
- Agradeço à CAPES, à FAPEMIG (processo PPM-00147-17) e ao CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

Com a crescente utilização de dispositivos eletrônicos e com a diminuição da vida útil de tais aparelhos, a geração de lixo eletrônico tem aumentado significativamente nos últimos anos. Essa pesquisa tem como objetivo estudar o processo hidrometalúrgico de extração de Cobre, presente em placas de circuito impresso de computadores, utilizando como agentes lixiviantes, ácido clorídrico e ácido hexafluorossilícico em conjunto com peróxido de hidrogênio. Para isso, foi utilizada a metodologia de superfície de resposta para realizar a otimização do processo em relação à solução proposta, e às condições operacionais para obter maior extração de Cobre da amostra de placas de circuito impresso. Assim, foram realizados 2 planejamentos fatoriais de dois níveis, o primeiro com 3 variáveis e 4 réplicas no ponto central, e o segundo, com 2 variáveis e réplicas em todos os pontos, para análise da significância e da influência das variáveis (concentração de ácido clorídrico, temperatura e volume de ácido hexafluorossilícico), na variável de resposta, concentração de íons Cobre (II) extraídos. A temperatura foi considerada uma variável significativa e com influência positiva na resposta, ou seja, quanto maior a temperatura, maior a extração de íons Cobre (II), no intervalo analisado. Por isso, seu valor foi fixado em 40 °C nos outros experimentos. Concluiu-se também, que a concentração de ácido clorídrico é a variável mais significativa para o processo, já que altas taxas de lixiviação estão relacionadas com maiores concentrações de íons H_3O^+ na solução. Assim, utilizando uma solução de ácido clorídrico de 3 mol/L, volume de ácido hexafluorossilícico igual a 17,7 mL e 20 mL de peróxido de hidrogênio (35 volumes) foi possível obter uma extração de íons Cobre (II) igual a 58,3% em relação a concentração teórica de cobre presente nas amostras de placas de circuito impresso. Além disso, essa reação de lixiviação foi capaz de produzir gás hidrogênio puro, de acordo com análises de cromatografia gasosa.

Palavras-chave: Hidrometalurgia. Gás Hidrogênio. Ácido Hexafluorossilícico. Cobre. Placas de Circuito Impresso.

ABSTRACT

With the increasing use of electronic devices and the reduction in the useful life of such devices, the generation of electronic waste has increased significantly in recent years. This research aims to study the hydrometallurgical process of extracting Copper, present in computer printed circuit boards, using hydrochloric acid and hexafluorosilicic acid together with hydrogen peroxide as leaching agents. For this, the response surface methodology was used to optimize the process in relation to the proposed solution and operational conditions to obtain greater extraction of Copper from the printed circuit board sample. Thus, 2 two-level factorial designs were carried out, the first with 3 variables and 4 replicates at the central point, and the second, with 2 variables and replicates at all points, to analyze the significance and influence of the variables (acid concentration hydrochloric acid, temperature and volume of hexafluorosilicic acid), in the response variable, concentration of extracted Copper (II) ions. Temperature was considered a significant variable with a positive influence on the response, that is, the higher the temperature, the greater the extraction of Copper (II) ions, in the analyzed range. Therefore, its value was set at 40 °C in the other experiments. It was also concluded that the concentration of hydrochloric acid is the most significant variable for the process, since high leaching rates are related to higher concentrations of H_3O^+ ions in the solution. Thus, using a 3 mol/L hydrochloric acid solution, a volume of hexafluorosilicic acid equal to 17.7 mL and 20 mL of hydrogen peroxide (35 volumes) it was possible to obtain an extraction of Copper (II) ions equal to 58.3% in relation to the theoretical concentration of copper present in printed circuit board samples. Furthermore, this leaching reaction was able to produce pure hydrogen gas, according to gas chromatography analyses.

Keywords: Hydrometallurgy. Hydrogen Gas. Hexafluorosilicic Acid. Copper. Printed Circuit Boards.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Distribuição da composição do lixo eletrônico em relação ao tipo de equipamento eletroeletrônico.	14
Figura 2 - Geração de lixo eletrônico no mundo desde 1992 com projeção para 2030.	18
Figura 3 - Relação entre geração e reciclagem de lixo eletrônico entre os anos de 2014 e 2019.	19
Figura 4 - Geração total e por pessoa de lixo eletrônico dividida entre os continentes: Américas, Europa, Ásia, África e Oceania, em 2019.	20
Figura 5 - Geração total de lixo eletrônico e quantidade de lixo eletrônico coletado e documentado por continentes.	20
Figura 6 - Exemplos de placas de circuito impresso	28
Figura 7 - Etapas para reciclagem formal.....	32
Figura 8 - Processos tradicionais aplicados para extração de metais de resíduos de PCIs.....	33
Figura 9 - Metodologia típica de pré-tratamento de resíduos de PCIs.	35
Figura 10 - Fluxograma de separação física para separação de frações metálicas e não metálicas.	37
Figura 11 - Conjunto de máquina de reciclagem de placas de circuito impresso a seco e produtos obtidos após a separação.....	38
Figura 12 - Principais processos de separação e recuperação de metais.	39
Figura 13 - Fluxograma esquemático do processo pirometalúrgico para reciclagem de cobre.....	41
Figura 14 - Etapas principais de um processo hidrometalúrgico.....	43
Figura 15 – Principais agentes de lixiviação utilizados na recuperação de metais	44
Figura 16 - Vantagens e desvantagens de diferentes abordagens metalúrgicas	53
Figura 17 - Fórmula estrutural do EDTA	57
Figura 18 - Átomos de hidrogênio e seus respectivos valores de pK.....	59
Figura 19 - Complexação de um metal com EDTA	59
Figura 20 - As três regiões em uma curva de titulação com EDTA.	59
Figura 21 - Regiões do espectro eletromagnético	60
Figura 22 - Placas de circuito impresso de computadores de mesa doadas para pesquisa.....	62
Figura 23 - Fluxograma do pré-tratamento das placas de circuito impresso.....	63
Figura 24 - Demonstração das placas cortadas.....	63
Figura 25 - Sistema experimental para reações de lixiviação e produção de gás.....	64

Figura 26 - Produção de gás em função do tempo para a reação de lixiviação com ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio.....	73
Figura 27 - Gráfico de Pareto coma influência de cada variável na concentração de íons cobre extraídos	76
Figura 28 - Superfícies de resposta da relação entre as variáveis e a resposta (concentração de cobre extraído): (a) Volume de ácido hexafluorossilícico versus concentração de ácido clorídrico; (b) Temperatura versus concentração de ácido clorídrico; (c) Volume de ácido hexafluorossilícico e temperatura.	78
Figura 29 - (a) Gráfico dos valores previstos versus valores observados; (b) Gráfico da probabilidade normal: valor normal esperado versus resíduos.	78
Figura 30 - Gráfico de Pareto coma influência de cada variável na concentração de íons cobre extraídos.	81
Figura 31 - Superfície de resposta da relação entre as variáveis, concentração de HCl e volume de H ₂ SiF ₆ , e a resposta, concentração de cobre extraído.	82
Figura 32 - (a) Gráfico dos valores previstos versus valores observados; (b) Gráfico da probabilidade normal: valor normal esperado versus resíduos.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Divisão do lixo eletrônico em seis classes gerais.....	15
Tabela 2 - Status do lixo eletrônico por continente em 2019.....	21
Tabela 3 - Status do lixo eletrônico nas Américas em 2019.....	22
Tabela 4 - Dez maiores produtores globais de lixo eletrônico em 2019.....	22
Tabela 5 - Composição aproximada de placas de circuito impresso.....	27
Tabela 6 - Concentração de metais em placas de circuito impresso de computadores.....	27
Tabela 7 - Variáveis e níveis utilizados no planejamento fatorial 2^k , sendo $k = 3$, com 4 réplicas no ponto central.....	67
Tabela 8 - Matriz de planejamento experimental do planejamento fatorial 2^k , sendo $k = 3$, com 4 réplicas no ponto central.....	68
Tabela 9 - Variáveis e níveis utilizados no planejamento fatorial 2^k , sendo $k = 2$, com réplicas em todos os pontos.....	69
Tabela 10 - Matriz de planejamento experimental do planejamento fatorial 2^k , sendo $k=2$, com réplicas em todos os pontos.....	69
Tabela 11 - Caminho de máxima inclinação para o modelo do planejamento 2^k , com 2 variáveis.....	70
Tabela 12 - Volume médio gasto de EDTA (mL) nas titulações complexométricas em cada experimento do planejamento fatorial 2^k , e valores das respectivas concentrações de íons cobre (II) em mol.L^{-1}	75
Tabela 13 - Efeito das variáveis avaliadas na reação de lixiviação.....	75
Tabela 14 - Valores de absorvância média das amostras analisadas no espectrofotômetro UV-Vis de cada experimento e as respectivas concentrações de íons Cobre (II) extraídos em mol L^{-1}	79
Tabela 15 - Efeito das variáveis avaliadas na reação de lixiviação.....	80
Tabela 16 - Resultados de concentração de íons Cobre (II) para o caminho de máxima inclinação.....	84
Tabela 17 - Amostragem de gás, em 15, 45 e 90 minutos do início da reação de lixiviação, e o respectivo resultado obtido por Cromatografia Gasosa.....	85

LISTA DE SIGLAS

EEE – Equipamentos Eletro-Eletrônicos

PCI – Placa de Circuito Impresso

BFR – Retardadores de chama bromados

CFC – Clorofluorcarbonetos

EDTA – Ácido etilenodiamino tetra-acético

UV-Vis – Luz Ultra-Violeta e Visível

E-waste – Lixo eletrônico

EUA – Estados Unidos da América

ONU – Organização das Nações Unidas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	13
2.1	LIXO ELETRÔNICO	13
	2.1.1 Classificação do Lixo Eletrônico	15
	2.1.2 Composição do Lixo Eletrônico	16
	2.1.3 Estatísticas Globais do Lixo Eletrônico	17
2.2	PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO.....	24
	2.2.1 Composição química.....	26
	2.2.2 Classificação das Placas de Circuito Impresso	28
	2.2.3 Toxicidade	29
	2.2.4 Reciclagem informal de placas de circuito impresso	30
	2.2.5 Reciclagem formal de placas de circuito impresso.....	31
2.3	MÉTODOS DE RECICLAGEM.....	32
	2.3.1 Métodos mecânicos/físicos	34
	2.3.2 Métodos Metalúrgicos/ Químicos.....	38
	2.3.3 Comparação entre os métodos convencionais.....	52
2.4	ÁCIDO HEXAFLUOROSSILÍCICO	54
2.5	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	55
2.6	COMPLEXAÇÃO COM EDTA PARA QUANTIFICAÇÃO DE ÍONS COBRE	57
	2.6.1 EDTA.....	57
	2.6.2 Titulação complexométrica	58
	2.6.3 Curvas de titulação com EDTA.....	59
2.7	ESPECTROFOTÔMETRO UV-VIS	60
3	OBJETIVOS	61
3.1	OBJETIVO GERAL.....	61
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	62
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	62
4.1	PRÉ-TRATAMENTO DAS PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO.....	62
	4.1.1 Pré-tratamento	63
4.2	REAÇÕES DE LIXIVIAÇÃO	64
4.3	TESTES PRELIMINARES: ÁCIDO CLORÍDRICO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	65

4.4	PLANEJAMENTO FATORIAL 2^k , COM $k=3$, PARA REAÇÃO DE LIXIVIAÇÃO COM ÁCIDO CLORÍDRICO E ÁCIDO HEXAFLUOROSILÍSSICO	66
4.5	PLANEJAMENTO FATORIAL 2^k , $k=2$, PARA REAÇÃO DE LIXIVIAÇÃO COM ÁCIDO CLORÍDRICO E ÁCIDO HEXAFLUOROSILÍSSICO	68
4.6	CAMINHO DE MÁXIMA INCLINAÇÃO.....	70
4.7	AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE GÁS COM A SOLUÇÃO DE LIXIVIAÇÃO.....	70
4.8	CONCENTRAÇÃO DE ÍONS COBRE (II) NA SOLUÇÃO LIXIVIADA.....	71
	<i>4.8.1 Titulação complexométrica com EDTA.....</i>	<i>71</i>
	<i>4.8.2 Espectrofotometria UV-Visível.....</i>	<i>72</i>
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
5.1	TESTES PRELIMINARES: ÁCIDO CLORÍDRICO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	72
	<i>5.1.1 Produção de gás</i>	<i>72</i>
	<i>5.1.2 Concentração de íons cobre (II) na solução lixiviada.....</i>	<i>73</i>
5.2	PLANEJAMENTO FATORIAL 2^k , $k=3$, PARA AVALIAÇÃO DOS EFEITOS NA REAÇÃO DE LIXIVIAÇÃO DE COBRE COM ÁCIDO CLORÍDRICO E ÁCIDO HEXAFLUOROSILÍSSICO.....	74
5.3	PLANEJAMENTO FATORIAL 2^k , $k=2$, PARA AVALIAÇÃO DOS EFEITOS NA REAÇÃO DE LIXIVIAÇÃO DE COBRE COM ÁCIDO CLORÍDRICO E ÁCIDO HEXAFLUOROSILÍSSICO	79
5.4	CAMINHO DE MÁXIMA INCLINAÇÃO.....	83
5.5	AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE GÁS COM A SOLUÇÃO DE LIXIVIAÇÃO.....	84
6	CONCLUSÕES.....	85
7	TRABALHOS FUTUROS.....	86
	REFERÊNCIAS.....	87

1 INTRODUÇÃO

Lixo eletrônico é qualquer tipo de equipamento eletroeletrônico (EEE) não funcional, quebrado ou descartado, como resíduo, sem a intenção de reciclar (FORTI et al., 2020; NITHYA; SIVASANKARI; THIRUNAVUKKARASU, 2021; KUMAR et al. 2017). Adicionalmente, o lixo eletrônico possui muitos recursos valiosos, incluindo metais tóxicos e materiais perigosos, e é considerado uma fonte secundária polimetálica atraente e um contaminante ambiental (GHOSH et al., 2015; KAYA, 2016).

De acordo com o último Relatório Global do Lixo Eletrônico, em 2019, o mundo gerou 53,6 milhões de toneladas de lixo eletrônico, uma média de 7,3 kg por pessoa. O início do monitoramento global por esses relatórios foi em 2014, quando foram gerados 44,4 milhões de toneladas, e então a geração global cresceu 9,2 milhões de toneladas, e está projetada para alcançar 74,7 milhões de toneladas até 2030, quase duplicando em apenas 16 anos. Além disso, apenas 17,4 % do total de lixo gerado foi corretamente coletado, documentado e reciclado (FORTI et al., 2020). Esses dados evidenciam que as atividades de reciclagem não acompanham o crescimento global de lixo eletrônico e isso representa um grave problema de descarte em rápido crescimento em todo o mundo (KAYA, 2016).

O lixo eletrônico pode ser dividido em várias classificações, e entre elas se encontra a placa de circuito impresso (PCI). Essa placa é o componente essencial de qualquer componente eletrônico e é gerada a partir do descarte de dispositivos eletrônicos (GHOSH et al., 2015; HAO et al., 2020). Estão presentes em geladeiras, máquinas de lavar, TVs, computadores, telefones celulares, CD/DVD players, rádios, câmeras, entre outros (KAYA, 2016; WU et al., 2017). Assim, com o ritmo acelerado das inovações e a com a frequência de substituição desses equipamentos, as placas de circuito impresso tornaram-se um dos fluxos de resíduos que mais crescem no mundo (JI et al., 2022).

As PCIs possuem alta concentração de metais comuns (Cobre, Zinco, Chumbo, Arsênio, Mercúrio, Cromo, Cádmio e Paládio) e preciosos (Ouro, Prata e Platina), sendo o Cobre o metal mais abundante, como também contêm diferentes elementos perigosos e componentes químicos complexos, como retardadores de chama bromados (BFR) e clorofluorcarbonetos (CFC)(NITHYA; SIVASANKARI; THIRUNAVUKKARASU, 2021; ZHANG; XU, 2016). Assim, os resíduos de PCIs são uma fonte de mineração urbana economicamente atraente para reciclagem, devido ao alto teor de metais, muitas vezes maior do que seus respectivos recursos primários, que são os minérios destinados à metalurgia (FORTI et al., 2020). Além disso, quando essas placas não são recicladas de maneira ambientalmente correta, representam um

grave perigo para o ecossistema durante o tratamento convencional em aterros e com incineração (GHOSH et al., 2015).

Logo, para a sustentabilidade em longo prazo é necessário o estudo de novas tecnologias de reciclagem de resíduos de PCIs, que considerem sua complexidade e heterogeneidade, já que possuem uma composição pouco estável, pois a concentração de metais varia entre uma placa e outra, em função do tipo de aparelho eletroeletrônico (HAO et al., 2020). Além disso, a presença de plásticos, cerâmicas e numerosos elementos metálicos leva a dificuldade na liberação e separação de cada fração, como também deixa o processo de recuperação muito complexo, principalmente quando estão presentes em concentrações muito baixas (GHOSH et al., 2015).

Essa pesquisa tem como objetivo estudar o processo hidrometalúrgico de extração de Cobre, presente em placas de circuito impresso de computadores, utilizando como agentes lixiviantes, ácido clorídrico e ácido hexafluorossilícico em conjunto com peróxido de hidrogênio. Para isso, será realizada a otimização do processo em relação à solução proposta, e às condições operacionais para obter maior extração de Cobre da amostra de placas de circuito impresso, como também, será analisada a possibilidade de produzir gás hidrogênio por meio dessa reação de lixiviação.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Neste tópico foi abordado o conhecimento da literatura básica e o estado da arte dos últimos anos sobre os assuntos: situação do lixo eletrônico no mundo, classificação do lixo eletrônico, métodos mais usados na reciclagem de resíduos de placas de circuito impresso, métodos hidrometalúrgicos para reciclagem de metais comuns e preciosos com enfoque na recuperação de cobre. Além disso, foram levantadas as características do ácido hexafluorossilícico, subproduto da indústria de fertilizantes.

Foram abordadas também as técnicas de determinação da concentração de íons de Cobre (II), incluindo a titulação complexométrica com EDTA e análise no espectrofotômetro UV-Visível. Além disso, foram discutidos conceitos de planejamento de experimentos e da metodologia de superfície de resposta.

2.1 LIXO ELETRÔNICO

Os equipamentos eletroeletrônicos (EEE) tornaram-se uma parte essencial do cotidiano. Sua disponibilidade e uso generalizado permitiram que grande parte da população global

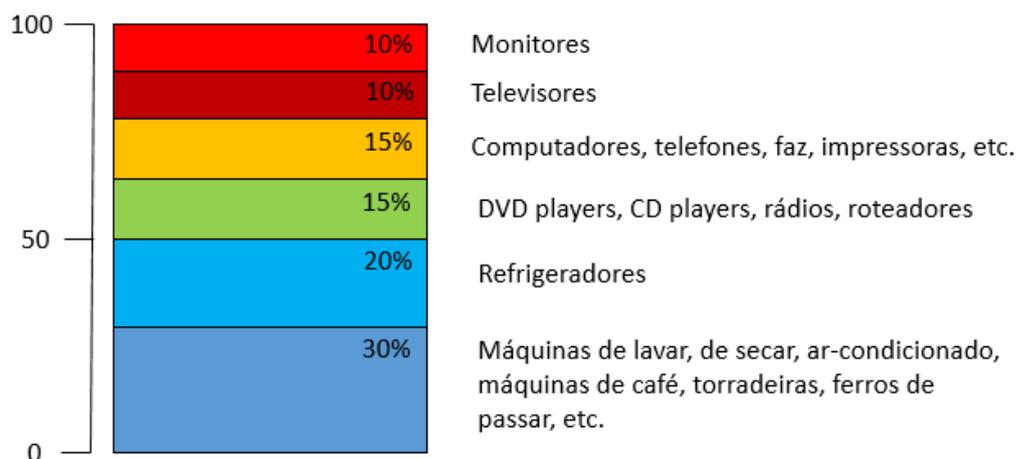
pudesse se beneficiar de padrões de vida mais elevados, devido ao conforto trazido por eles (FORTI et al., 2020).

O número de produtos eletroeletrônicos por pessoa aumentou várias vezes nas últimas décadas, em conjunto com a queda do preço dos produtos mais novos. Isso em razão do intenso avanço tecnológico, das maiores demandas por equipamentos eletroeletrônicos, do desenvolvimento econômico da sociedade e do crescimento das indústrias eletrônicas. Ao mesmo tempo a vida útil média dos produtos eletroeletrônicos também foi intensamente reduzida, resultando na geração massiva desses produtos em fim de vida, popularmente conhecidos como lixo eletrônico (E-waste) (GHOSH et al., 2015; KAYA, 2016). No entanto, a forma como esses equipamentos são produzidos, consumidos e descartados, como lixo eletrônico, é insustentável (FORTI et al., 2020).

Pode-se definir como lixo eletrônico qualquer tipo de equipamento eletroeletrônico (EEE) não funcional, quebrado ou descartado como resíduos, por seus usuários finais, sem a intenção de reciclar (FORTI et al., 2020; NITHYA; SIVASANKARI; THIRUNAVUKKARASU, 2021; KUMAR et al. 2017).

Conforme ilustrado na Figura 1, o lixo eletrônico contém TVs, telefones, computadores, impressoras, aparelhos de fax, DVDs, CDs, máquinas de lavar, geladeiras, secadoras, aspiradores de pó, entre outros. Sendo que, metade do lixo eletrônico é composto por equipamentos eletrodomésticos e o restante por equipamentos eletrônicos (KAYA, 2016).

Figura 1 - Distribuição da composição do lixo eletrônico em relação ao tipo de equipamento eletroeletrônico.



Fonte: Adaptado de (KAYA, 2016). Elaborado pela autora, 2023.

2.1.1 Classificação do Lixo Eletrônico

Existem cerca de 54 categorias diferentes de lixo eletrônico que podem ser agrupados em seis classes gerais diferentes. São classificados com base na similaridade funcional, composição do material, peso médio e seus atributos de obsolescência (FORTI et al., 2020).

Tabela 1 - Divisão do lixo eletrônico em seis classes gerais

Classes Gerais	Alguns exemplos
1. Equipamentos de troca de calor	Refrigeradores, freezers, ar-condicionado, aquecedores e bombas de calor.
2. Telas e monitores	Televisões, monitores, notebooks, laptops e tablets.
3 Lâmpadas	Lâmpadas fluorescentes, lâmpadas de descarga de alta intensidade e lâmpadas de LED.
4 Equipamentos grandes	Lava-louças, lavadoras e secadoras de roupa, fogões elétricos grandes, equipamentos de impressão e cópia, e painéis fotovoltaicos.
5 Equipamentos pequenos	Aspiradores de pó, micro-ondas, ventiladores, torradeiras, chaleiras elétricas, barbeadores, balanças, calculadoras, aparelhos de rádio, câmeras de vídeo, brinquedos elétricos e eletrônicos, ferramentas, dispositivos de monitoramento e instrumentos de controle médicos.
6 Equipamentos de telecomunicação e pequenos eletrônicos	Telefones celulares, aparelhos de GPS, calculadoras de bolso, roteadores, computadores pessoais, impressoras e telefones.

Fonte: Relatório Global de Lixo eletrônico, 2020 (FORTI et al., 2020).

Conforme indicado na Tabela 1, das 6 classes em que o lixo eletrônico é dividido, a classe de equipamentos pequenos (5) contribuiu com 17,4 milhões de toneladas, seguido por equipamentos grandes (4) (13,1 milhões de toneladas) e equipamentos de troca de calor (1) (10,8 milhões de toneladas). As principais razões para esse aumento do lixo eletrônico são: a rivalidade no mercado de eletrônicos, os avanços científicos, a expansão da tecnologia, a vida útil diminuída e o mercado para dispositivos elétricos e eletrônicos mais baratos (FORTI et al., 2020; NITHYA; SIVASANKARI; THIRUNAVUKKARASU, 2021).

2.1.2 Composição do Lixo Eletrônico

O lixo eletrônico contém muitos recursos valiosos (metais comuns e preciosos) juntamente com abundância de materiais perigosos. Por isso, é considerado uma fonte polimetálica secundária atraente e um contaminante ambiental. Sendo assim, representa um grave problema de descarte em rápido crescimento em todo o mundo (KAYA, 2016).

Esses resíduos devem ter seu fluxo e suas quantidades monitorados ao longo do tempo, para auxiliar na definição e avaliação de metas para o desenvolvimento global sustentável e econômico (FORTI et al., 2020).

Qualquer lixo eletrônico é composto por cerca de 50% (m/m) de ferro e aço, de 10 a 30% (m/m) de plásticos na forma de policarbonatos ou poliestireno, e o restante por metais diferentes, incluindo Cu (Cobre), Zn (Zinco), Ni (Níquel), Pb (Chumbo), As (Arsênio), Hg (Mercúrio), Cr (Cromo), Cd (Cádmio), Au (Ouro), Ag (Prata) e Pd (Paládio) (NITHYA; SIVASANKARI; THIRUNAVUKKARASU, 2021). Além disso, contém não apenas grande variedade de metais, como também aditivos tóxicos, substâncias perigosas e componentes químicos, como retardadores de chama bromados (BFR) e clorofluorcarbonetos (CFCs), ou hidroclorofluorcarbonos (HCFC) (NITHYA; SIVASANKARI; THIRUNAVUKKARASU, 2021; ZHANG; XU, 2016).

Com os níveis crescentes de lixo eletrônico, com as baixas taxas de coleta e se esse lixo não for descartado ou recuperado adequadamente, esse fluxo de resíduos representará risco significativo para o ambiente e para a saúde humana (FORTI et al., 2020); (NITHYA; SIVASANKARI; THIRUNAVUKKARASU, 2021; ZHANG; XU, 2016). Por isso, pesquisas sobre reutilização de recursos, descarte seguro de metais provenientes do lixo eletrônico, reciclagem de materiais metálicos e não metálicos valiosos são necessários e de grande importância do ponto de vista econômico e da proteção ambiental (KAYA, 2016; ZHANG; XU, 2016).

O lixo eletrônico é considerado uma “Mina Urbana”, pois contém vários materiais preciosos e metais comuns que podem ser reciclados e reutilizados, e, conseqüentemente, podem oferecer oportunidades para mineração urbana e criação de empregos (FORTI et al., 2020; KAYA, 2016). Além disso, a quantidade de Cobre presente nesses resíduos é cerca de 40 vezes maior do que a quantidade presente em seus minérios naturais (IMRAN et al., 2017). Assim, esses resíduos podem servir como recursos secundários para sua recuperação com baixo custo de operação (NITHYA; SIVASANKARI; THIRUNAVUKKARASU, 2021).

O valor dos materiais metálicos presentes no lixo eletrônico global gerado em 2019 é de, aproximadamente, 57 bilhões de dólares. Sendo que, as contribuições principais para esse

valor são pelo Ferro, Cobre e Ouro. Com a taxa de 17,4% de coleta e reciclagem documentada, um valor de 10 bilhões de dólares de matéria-prima é recuperado de forma ambientalmente saudável, e 4 milhões de toneladas de matérias-primas podem ser disponibilizadas para reciclagem (FORTI et al., 2020).

Um exemplo de que é possível reciclar tanto metais preciosos como metais comuns, foram as medalhas olímpicas e paraolímpicas da Olimpíada de Tóquio 2020, em que foram coletadas 78.985 toneladas de lixo eletrônico no Japão, e dessa quantidade foram recuperados aproximadamente, 32 kg de Ouro, 3.500 kg de Prata e 2.200 kg de Bronze para produzir as medalhas (NITHYA; SIVASANKARI; THIRUNAVUKKARASU, 2021).

No entanto, é necessária uma gestão adequada desse lixo eletrônico. Uma pesquisa realizada pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA e pela ONU estimaram que apenas 15 a 20% do lixo eletrônico é reciclado, o restante desses eletrônicos de consumo vai diretamente para aterros sanitários e incineração (Universidade das Nações unidas, 2009; KAYA, 2016).

Para o gerenciamento adequado de resíduos eletrônicos, existem responsabilidades direcionadas aos produtores de EEE, que incluem: a rotulagem adequada dos materiais para auxiliar na reciclagem, o controle dos constituintes tóxicos nos produtos, a utilização de matérias-primas verdes/recicláveis na produção, a redução da quantidade de resíduos no produto, a criação de programas de devolução, entre outros. Assim como, existem as responsabilidades atribuídas aos governantes, como: a implementação de legislações e leis, a criação de regulamentos rígidos contra o despejo ilegal de lixo eletrônico, a elaboração de pesadas multas às indústrias que não seguirem à legislação e o incentivo à conscientização realizado pelas organizações não-governamentais (ONG) (KAYA, 2016).

2.1.3 Estatísticas Globais do Lixo Eletrônico

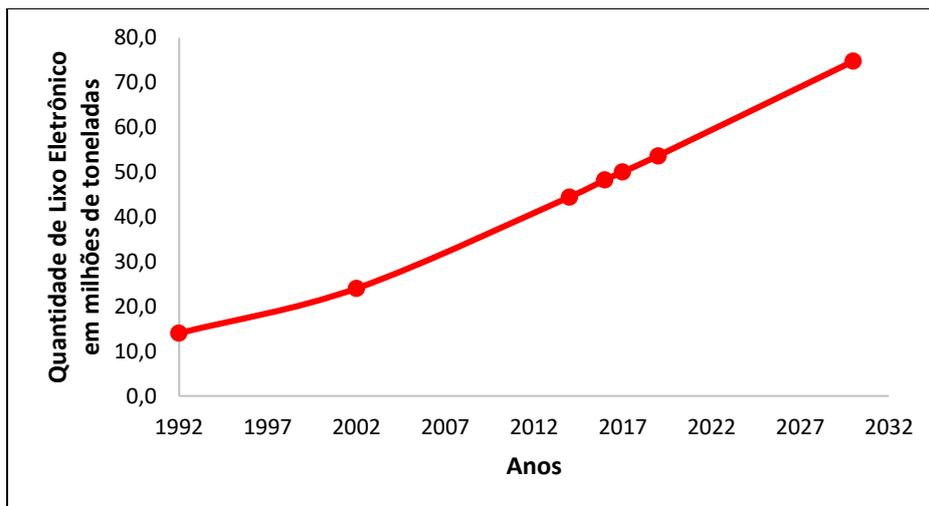
O monitoramento da quantidade e do fluxo de lixo eletrônico mundial é essencial para avaliar o desenvolvimento ao longo do tempo e assim definir metas para alcançar uma sociedade sustentável e uma economia circular próspera (FORTI et al., 2020). Para isso, a Universidade das Nações Unidas (UNU), a União Internacional de Telecomunicações (ITU) e a Associação Internacional de Resíduos Sólidos (ISWA), em colaboração com o Programa das Nações Unidas para o meio ambiente (PNUMA), se uniram na Parceria Global de Estatísticas de Lixo Eletrônico (GESP) e elaboraram as três edições dos Relatórios Globais de Lixo Eletrônico.

Em 2019, foi publicada a terceira edição do “The Global E-waste Monitor”, após a primeira e segunda edições em 2014 e 2017, respectivamente. A quarta edição está prevista para ser lançada em 2023.

Para fazer uma análise do crescimento do lixo eletrônico ao longo de um período maior, foram reunidos, também, dados fornecidos pela Organização das Nações Unidas (ONU) nos anos de 1992, 2002 e 2016. Assim, de acordo com esses dados, foram gerados 14 milhões de toneladas de lixo eletrônico em 1992, passaram para 24 milhões de toneladas em 2002, e mais que triplicaram, para 48,2 milhões de toneladas em 2016 (FORTI et al., 2020; HAO et al., 2020; KAYA, 2016).

A Figura 2 relaciona os dados fornecidos pela ONU e pelos Relatórios Globais de Lixo Eletrônico, e é possível avaliar o crescimento contínuo desses resíduos, desde 1992 até a projeção para 2030.

Figura 2 - Geração de lixo eletrônico no mundo desde 1992 com projeção para 2030.

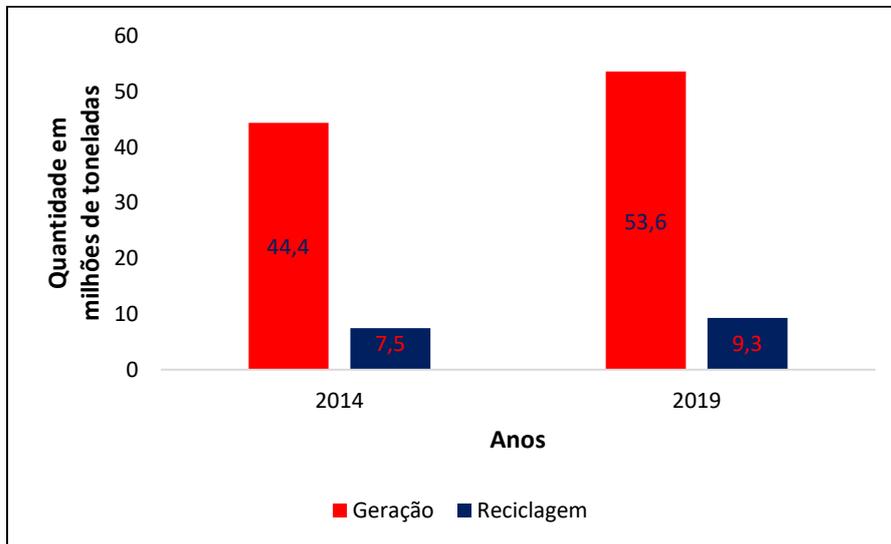


Fonte: Elaborado pela autora, 2023. Relatório Global e-waste 2014, 2017 e 2020 (FORTI et al., 2020; HAO et al., 2020).

Além disso, o Relatório Global do Lixo Eletrônico, evidencia que a coleta formal documentada e reciclada, em 2019, foi de 9,3 milhões de toneladas, ou seja, apenas 17,4% do total de lixo eletrônico gerado, como mostrado na Figura 3. Enquanto que, em relação ao ano de 2014, que foram registrados 7,5 milhões de toneladas de lixo eletrônico coletado e reciclado de maneira formal, houve um crescimento de 1,8 milhões de toneladas, apresentando um crescimento da reciclagem anual de quase 0,4 milhões de toneladas. No entanto, a geração total de lixo eletrônico aumentou 9,2 milhões de toneladas, com um crescimento de quase 2 milhões

de toneladas por ano. Assim, é possível notar que as atividades de reciclagem não estão acompanhando o crescimento global do lixo eletrônico (FORTI et al., 2020).

Figura 3 - Relação entre geração e reciclagem de lixo eletrônico entre os anos de 2014 e 2019.



Fonte: Elaborado pela autora, 2023. Relatório Global e-Waste 2020 (FORTI et al., 2020).

A Europa se destacou em primeiro lugar no mundo em relação ao lixo eletrônico gerado por pessoa, que foi equivalente a 16,2 kg. A Oceania foi o segundo, com 16,1 kg de lixo eletrônico por pessoa, seguido pelas Américas, com 13,3 kg por pessoa. Enquanto a Ásia e a África geraram apenas 5,6 e 2,5 kg de lixo eletrônico por pessoa, respectivamente (FORTI et al., 2020). Em relação a geração de lixo eletrônico por continentes, a Ásia gerou a maior quantidade de lixo eletrônico em 2019, o equivalente a 24,9 milhões de toneladas, seguido das Américas, com 13,1 milhões de toneladas e Europa, com 12 milhões de toneladas. Enquanto a África e Oceania geraram 2,9 e 0,7 milhões de toneladas, respectivamente, conforme exposto pela Figura 4 (FORTI et al., 2020).

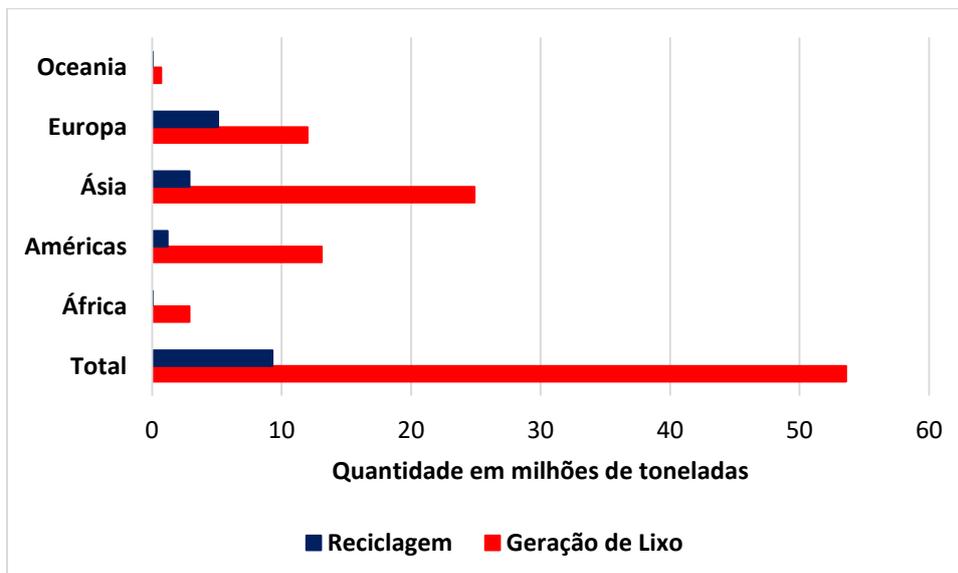
As estatísticas mostram que em 2019, de acordo com a Figura 5, o continente com a maior taxa de coleta e reciclagem foi a Europa, pois possui regulamentos bem organizados e sistemáticos para a gestão de resíduos, logo, a taxa de reciclagem é alta, cerca de 42,5%. Em seguida, a Ásia apresenta taxa de 11,7%, as Américas e Oceania foram semelhantes em 9,4% e 8,8%, respectivamente, e a África teve a menor taxa de coleta e reciclagem, de 0,9% (FORTI et al., 2020).

Figura 4 - Geração total e por pessoa de lixo eletrônico dividida entre os continentes: Américas, Europa, Ásia, África e Oceania, em 2019.



Fonte: Elaborado pela autora, 2023. Relatório Global e-waste 2020 (FORTI et al., 2020).

Figura 5 - Geração total de lixo eletrônico e quantidade de lixo eletrônico coletado e documentado por continentes.



Fonte: Elaborado pela autora, 2023. Relatório Global do lixo eletrônico 2020 (FORTI et al., 2020).

Pode-se notar, de acordo com a Tabela 2, que a taxa de coleta e reciclagem mantém uma estreita relação com a existência de legislação ou regulamentação local para o lixo eletrônico, ou seja, quanto maior o número de países com regulamentações locais maior a taxa de coleta e reciclagem de lixo eletrônico. No entanto, a África mesmo apresentando regulamentações em 13 países em um total de 49 apresenta apenas 0,9% de lixo eletrônico coletado e documentado, enquanto que a Oceania, que possui regulamentação sobre o lixo eletrônico em apenas 1 país em um total de 12, apresenta 8,8% de lixo eletrônico coletado e documentado. Logo, é

necessária uma adesão maior dos países em relação a criação de novas legislações e regulamentações sobre o lixo eletrônico, assim como é necessário promover uma maior taxa de coleta e reciclagem desse lixo.

Tabela 2 - Status do lixo eletrônico por continente em 2019.

Continente	Lixo eletrônico coletado e documentado (%)	Países com legislação ou regulamentação local para o lixo eletrônico/Total de países analisados
África	0,9 %	13/49
Américas	9,4 %	10/34
Ásia	11,7 %	17/46
Europa	42,5 %	37/39
Oceania	8,8 %	1/12
Total	17,4 %	78/180

Fonte: Elaborado pela autora, Relatório Global do lixo eletrônico 2020, 2023

Em relação as sub-regiões das Américas (Tabela 3), é possível separá-las em Caribe, América do Norte, América Central e América do Sul. A América do Norte é responsável pela maior parte da geração de lixo das Américas, contribuindo com 7,6 milhões de toneladas em 2019, e possui uma taxa de 15% de coleta de lixo eletrônico, com uma população de 367 milhões de habitantes. Em seguida, se encontra a América do Sul, com geração de 3,9 milhões de toneladas e apenas 0,7% de taxa de coleta de lixo eletrônico, com uma população de 425 milhões de habitantes. Atrás dessas sub-regiões se encontram a América Central com geração de 1,5 milhões de toneladas, e 3% de taxa de coleta de lixo eletrônico, com uma população de 176 milhões de habitantes; e o Caribe com geração de 0,1 milhões de toneladas, e 1% de taxa de coleta de lixo eletrônico, com uma população de 16 milhões de habitantes.

Dentre os países da América do Sul, o Brasil possui a maior geração de lixo eletrônico, o equivalente a 2,143 milhões de toneladas em 2019, seguida da Argentina, com 0,465 milhões de toneladas, e da Colômbia, com 0,318 milhões de toneladas de lixo eletrônico (FORTI et al., 2020).

Tabela 3 - Status do lixo eletrônico nas Américas em 2019.

Sub-Regiões	Geração de lixo eletrônico (Mt)	Lixo eletrônico coletado e documentado (Mt)(%)	População (milhões)
Caribe	0,1	0,001 (1%)	16
América do Norte	7,6	1,2 (15%)	367
América Central	1,5	0,04 (3%)	176
América do Sul	3,9	0,03 (0,7%)	425
Total	13,1	1,2 (9,4%)	984

Fonte: Elaborado pela autora, 2023. Relatório Global do lixo eletrônico 2020.

Além disso, desses mais de 2 milhões de toneladas de resíduos eletrônicos descartados pelo Brasil, menos de 3% foram reciclados. Essa estatística classifica o Brasil como o quinto país maior produtor de lixo eletrônico no mundo, antecedido apenas pelo Japão, Índia, EUA e China, conforme a Tabela 4 (FORTI et al., 2020; NITHYA; SIVASANKARI; THIRUNAVUKKARASU, 2021).

Tabela 4 - Dez maiores produtores globais de lixo eletrônico em 2019.

Classificação	País	Geração de lixo eletrônico (Mt)
1	China	10,129
2	EUA	6,918
3	Índia	3,230
4	Japão	2,569
5	Brasil	2,143
6	Rússia	1,631
7	Indonésia	1,618
8	Alemanha	1,607
9	Reino Unido	1,598
10	França	1,362

Fonte: Relatório Global de Lixo eletrônico de 2020, (FORTI et al., 2020).

Pode-se perceber, de acordo com as estatísticas informadas no Relatório Global de Lixo Eletrônico, que o destino de 82,6% do lixo eletrônico (44,3 milhões de toneladas) gerados em 2019 possui uma direção incerta, e o impacto ambiental causado por essa finalidade equivocada varia entre as diferentes regiões do mundo (FORTI et al., 2020).

As taxas de reciclagem em diferentes países variam muito, a maioria das quais foram inferiores a 50%, resultando em desperdício significativo de recursos e graves poluições ambientais (HAO et al., 2020; VERMA; SINGH; MANKHAND, 2017).

Os países de alta renda, geralmente enviam os produtos descartados para serem reconicionados e reutilizados em países de baixa ou média renda. No entanto, grande parte do lixo eletrônico é exportado ilegalmente para países de renda média e baixa, sob o pretexto de ser para reutilização ou fingindo ser sucata. Diante disso, é estimado que de 7 a 20% do lixo eletrônico gerado seja direcionado aos movimentos transfronteiriços entre os países (FORTI et al., 2020; NITHYA; SIVASANKARI; THIRUNAVUKKARASU, 2021).

Na União Europeia, 9,3 milhões de toneladas de lixo eletrônico foram coletadas, e apenas 35% desse valor foram recicladas em 2012. Nos Estados Unidos e em outros países desenvolvidos, de 50-80% de lixo eletrônico coletados são exportados para países em desenvolvimento (KAYA, 2016).

Nesses países, para onde o lixo eletrônico é direcionado, a infraestrutura e a gestão do mesmo ainda não estão totalmente desenvolvidas ou, em alguns casos, estão totalmente ausentes. Dessa maneira, a gestão do lixo eletrônico é realizada pelo setor informal, e tratado em péssimas condições, causando sérios prejuízos à saúde dos trabalhadores, como também à saúde de crianças que muitas vezes vivem, trabalham e brincam perto dos locais onde esse lixo é manipulado (FORTI et al., 2020; HSU et al., 2019).

A maioria das nações desenvolvidas e em desenvolvimento está estruturando as políticas e leis rigorosas para promover o gerenciamento do lixo eletrônico de forma sustentável desde a coleta até as etapas de reciclagem. Essas circunstâncias têm impulsionado o desenvolvimento, execução e reforço de muitas políticas regulatórias (KUMAR; HOLUSZKO; ESPINOSA, 2017; NITHYA; SIVASANKARI; THIRUNAVUKKARASU, 2021).

Alguns países desenvolvidos já possuem sistemas de reciclagem e processamento de resíduos eletrônicos relativamente maduros. Japão, Alemanha e Suíça são líderes mundiais no que diz respeito à reciclagem de lixo eletrônico. Esses países usam sistemas de reciclagem para reduzir a poluição e reciclar recursos. Redes de larga escala e sistemas de coleta de recursos são construídos em parques industriais, para alcançar o descarte centralizado de resíduos (NNOROM; OSIBANJO, 2008; WU et al., 2017).

Desde 2001, o Japão implementou a “lei de reciclagem de eletrodomésticos” para ajudar os fabricantes a coletar lixo eletrônico. Como também, a Alemanha desenvolveu um sistema de “responsabilidade dividida pelo produto”, na qual os fabricantes também são obrigados a promover o reaproveitamento dos resíduos. Além disso, a Suíça foi o primeiro país a estabelecer um sistema de gestão de reciclagem, e possui dois conjuntos de sistemas, que são a Associação Suíça de Informação, Comunicação e Tecnologia Organizacional (SWICO) e a Fundação para Descarte da Suíça (SENS). Esses sistemas gerenciam resíduos de computadores, equipamentos eletrônicos de tecnologia da informação e eletrodomésticos (NNOROM; OSIBANJO, 2008; WU et al., 2017).

Desde 2014, o número de países que adotaram uma política nacional de lixo eletrônico, com legislação ou regulamentação aumentou de 61 para 78. No entanto, os avanços regulatórios em algumas regiões são lentos, a aplicação é deficiente e a política, legislação ou regulamentação ainda não estimula a coleta e o manejo adequado do lixo eletrônico devido à falta de investimento e motivação política (FORTI et al., 2020).

Assim, a gestão adequada do lixo eletrônico para todos os países é necessária e crucial para garantir a saúde humana e alcançar a sustentabilidade do ecossistema. Uma vez que o tratamento inadequado do lixo eletrônico gera sérios problemas de poluição do solo, do ar e da água. Isto é, o lixo eletrônico polui os lençóis freáticos, acidifica o solo, gera fumaça e gases tóxicos após a queima, acumula-se mais rapidamente nas áreas de descarte municipal e libera substâncias cancerígenas no ar (KAYA, 2016; NITHYA; SIVASANKARI; THIRUNAVUKKARASU, 2021).

2.2 PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO

A placa de circuito impresso (PCI) é o componente essencial de qualquer equipamento eletrônico. São utilizadas para conectar eletricamente e suportar mecanicamente os outros componentes eletrônicos. A estrutura básica das placas de circuito impresso são caminhos condutores ou trilhas gravadas em folhas de Cobre laminadas sobre um substrato não condutor, que consiste em resina epóxi reforçada com vidro, e vários materiais metálicos, como também metais preciosos (GHOSH et al., 2015; HAO et al., 2020; KAYA, 2016).

As PCIs residuais são geradas a partir do descarte de dispositivos eletrônicos, ou seja, fazem parte do lixo eletrônico, e estão presentes desde itens maiores, como em geladeiras, em máquinas de lavar, em TVs, em computadores pessoais e em laptops, até em itens menores como telefones celulares, CD/DVD players, rádios, barbeadores, modems e câmeras (HAO et al., 2020; WU et al., 2017). Assim, o ritmo acelerado das inovações e a frequência de

substituição desses equipamentos elétricos e eletrônicos tornaram as placas de circuito impresso um dos fluxos de resíduos que mais crescem no mundo (JI et al., 2022).

Na maioria dos equipamentos eletrônicos, resíduos de PCIs são componentes importantes que contêm a maior quantidade de metais, especialmente Cobre e metais preciosos (BIRLOAGA et al., 2013; TUNCUK et al., 2012). Por isso, sua principal característica é ter a composição altamente heterogênea, já que possui vários metais, não metais, cerâmica, fibra de vidro e plásticos (ANWER et al., 2022).

Além disso, em comparação com os recursos de metais primários, como minérios e concentrados minerais, vale ressaltar que as PCIs possuem teores de Ouro, Platina e Cobre que são de 50-100, 7-200 e 50 vezes maiores do que os recursos primários de metal, respectivamente, e, portanto, tornam-se um atrativo recurso secundário de metal (TUNCUK et al., 2012; WU et al., 2017).

O alto valor monetário referente aos metais preciosos como, Ouro, Prata e Platina, presentes nos resíduos, tornou-se a principal força motriz econômica para a reciclagem de lixo eletrônico (CUI; ZHANG, 2008; DAS; VIDYADHAR; MEHROTRA, 2009; WU et al., 2017). O Ouro tem a maior prioridade de recuperação, seguido pelo Cobre, Paládio, Alumínio, Estanho, Chumbo, Platina, Níquel, Zinco e Prata (WANG; GAUSTAD, 2012; WU et al., 2017).

Então, pode-se perceber que muitos materiais valiosos contidos nos PCIs fazem com que valham a pena ser reciclados, exceto as substâncias perigosas. Logo, desenvolver uma tecnologia de processamento não poluente, eficiente e de baixo custo para a reciclagem de PCIs pode não apenas evitar a poluição ambiental, como também ajudar a reciclar recursos valiosos, que têm grande importância para a melhoria contínua do ambiente de vida humano e para os recursos naturais (JI et al., 2022; KAYA, 2016).

Informações contidas nos Relatórios da EPA (Agência de Proteção Ambiental dos EUA) afirmaram que reciclando 1 milhão de telefones celulares, pode-se recuperar 10 toneladas de cobre, 0,01 toneladas de paládio, 0,275 toneladas de prata e 0,025 toneladas de ouro. Portanto, para aproveitar essa oportunidade, há a necessidade de estruturar novas políticas que auxiliem no desenvolvimento de uma infraestrutura com equipamentos avançados capazes de recuperar metais de valor inestimável do lixo eletrônico (THAKUR; KUMAR, 2020).

Devido ao grande aumento do lixo eletrônico em todo o mundo, e o alto teor de metais, especialmente metais preciosos presentes, a reciclagem de PCIs está ganhando importância, o que não apenas reduzirá a poluição ambiental, mas também conservará os recursos naturais e a energia (DUTTA et al., 2018; VATS; SINGH, 2015; WU et al., 2017). Por isso, fabricantes, agências ambientais e governos de todo o mundo estão procurando uma tecnologia de

reciclagem sistemática e ecológica para esses resíduos de PCIs, pela qual se pode recuperar a maioria dos valores metálicos e não metálicos, proporcionando um impacto mínimo ao meio ambiente (GHOSH et al., 2015).

2.2.1 Composição química

A composição elementar varia dependendo do tipo de PCIs e suas aplicações. No entanto, de maneira geral, as PCIs contêm, aproximadamente, 40% m/m de metais, 30% m/m de plásticos e 30% m/m de materiais cerâmicos e vidro (ANWER et al., 2022; GHOSH et al., 2015; ZHOU; QIU, 2010).

Cerca de 10 – 20% das placas de circuito impresso são feitas de Cobre, pois é esse metal que forma a camada condutora para conexão elétrica entre os diferentes componentes. Metais preciosos como Ouro e Paládio são usados como materiais de contato em juntas. As soldas típicas de Chumbo e Estanho são usadas para unir diferentes componentes e representam de 4 – 6% do peso total das placas. Os metais do grupo da Platina estão presentes em relés, chaves ou sensores (GHOSH et al., 2015; TUNCUK et al., 2012).

O substrato é feito principalmente de resinas epóxi ou cianeto, no caso de multicamadas, ou resinas fenólicas, no caso de face simples. O principal material de reforço para o substrato é o tecido, feito de fibras de vidro ou sílica. Além disso, são necessários diferentes tipos de endurecedores para formar plásticos termofixos. Os mais comuns são: dicianodiamida, 4,4'-diaminodifenil sulfona e 4,4'-diaminodifenil metano. (GHOSH et al., 2015).

A composição básica das placas de circuito impresso consiste em resina epóxi reforçada com fibra de vidro, laminado de cobre e vários materiais metálicos, incluindo metais preciosos (Au, Ag, Pd e Pt) (TUNCUK et al., 2012). A composição aproximada de uma placa de circuito impresso é mostrada na Tabela 5.

Além disso, as PCIs também contêm diferentes elementos perigosos, incluindo metais potencialmente tóxicos (Cr, Hg, Cd, etc), elementos de terras raras (La, Ce, Pr, etc) e retardadores de chama que representam um grave perigo para o ecossistema durante o tratamento convencional em aterros e incineração (GHOSH et al., 2015; ZHOU; QIU, 2010).

É importante notar que diferentes tipos de PCIs possuem diferentes teores de metais, especialmente em relação aos metais preciosos. Por exemplo, uma placa de circuito impresso de computador típica contém 20% de cobre, 1000 ppm de prata, 250 ppm de ouro e 110 ppm de paládio. Enquanto que, uma placa de circuito impresso de telefone celular contém 13% de cobre, 1380 ppm de prata, 350 ppm de ouro e 210 ppm de paládio. Como também, uma placa de circuito impresso de TV contém 10% de cobre, 280 ppm de prata, 20 ppm de ouro e 10 ppm

de paládio (CUI; ZHANG, 2008; WU et al., 2017). Na Tabela 6 estão expostos os teores de metais presentes em uma placa de circuito impresso de computadores de mesa.

Tabela 5 - Composição aproximada de placas de circuito impresso

Metais	(%)	Cerâmica	(%)	Plástico	(%)
Cu	6-27	SiO ₂	15-30	PE	10-16
Fe	1,2-8,0	Al ₂ O ₃	6,0-9,4	PP	4,8
Al	2,0-7,2	Óxidos de alcalinos terrosos	6,0	PS	4,8
Sn	1,0-5,6			Epóxi	4,8
Pb	1,0-4,2			PVC	2,4
Ni	0,3-5,4			PTPE	2,4
Zn	0,2-2,2			Nylon	0,9
Sb	0,1-0,4				
Au (ppm)	250-2050				
Ag (ppm)	110-4500				
Pd (ppm)	50-4000				
Pt (ppm)	5-30				
Co (ppm)	1-4000				

Fonte: (KAYA, 2016).

Tabela 6 - Concentração de metais em placas de circuito impresso de computadores

Metal	Quantidade (%)
Prata (Ag)	0,10
Paládio (Pd)	0,011
Alumínio (Al)	5,7
Ouro (Au)	0,025
Cobre (Cu)	20,19
Ferro (Fe)	7,33
Níquel (Ni)	0,43
Chumbo (Pb)	5,53
Estanho (Sn)	8,83
Zinco (Zn)	4,48

Fonte: (JING-YING; XIU-LI; WEN-QUAN, 2012; WU et al., 2017).

Devido ao baixo valor econômico, a reciclagem de não metais tem sido frequentemente ignorada causando desperdício de recursos e poluição ambiental (HAO et al., 2020).

2.2.2 Classificação das Placas de Circuito Impresso

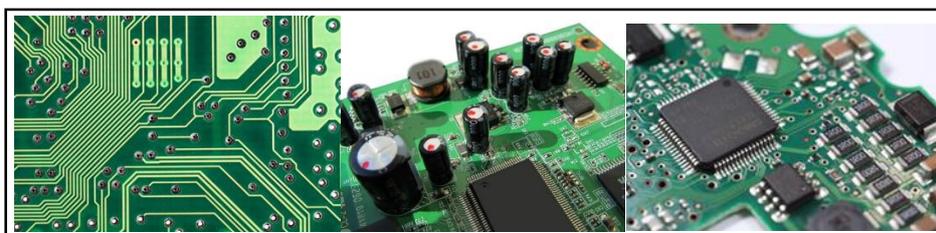
A reciclagem de resíduos de placas de circuito impresso tem sido um desafio devido às suas estruturas e composições complexas. Por isso, é necessário caracterizar as estruturas e composições das PCIs antes da reciclagem (HAO et al., 2020).

As placas de circuito impresso consistem basicamente em três partes:

- Um substrato ou laminado não condutor;
- Linhas impressas conduzidas sobre ou dentro do laminado;
- Os componentes ligados ao substrato.

As PCIs podem ser classificadas de acordo com suas características físicas, composição química e campos de aplicação. A estrutura básica é o Cobre laminado folheado consistindo em substratos de meio orgânico (como poliamida, resina epóxi reforçada com fibra de vidro e politetrafluoretileno) e vários materiais metálicos, incluindo metais preciosos para realizar a conexão elétrica dentro da placa (HAO et al., 2020; TUNCUK et al., 2012). Exemplos de placas de circuito impresso são mostrados na Figura 6.

Figura 6 - Exemplos de placas de circuito impresso



Fonte: Internet, Pixabay, 2023.

Também podem ser classificadas, dependendo da estrutura e do alinhamento, como de face única, dupla face, multicamadas, rígidas, flexíveis e flex-rígidas (HAO et al., 2020). Nas PCIs de face única e dupla face, possuem uma camada condutora em um ou em ambos os lados dos laminados, com ou sem furos chapeados para interligar os lados. Esses tipos de PCIs podem ser encontrados em equipamentos eletrônicos e automotivos. O substrato pode ser resina fenólica reforçada com papel celulose para eletrônicos de consumo ou Teflon de baixa perda para aplicações de radiofrequência (GHOSH et al., 2015; RITCHEY; COOMBS, 2008).

A maioria dos equipamentos eletrônicos usa uma estrutura multicamada devido aos tamanhos reduzidos de PCIs e ao aumento do número de chips por unidade de área. As placas

de circuito impresso possuem seis camadas de fibra de vidro de substrato, duas camadas de fibra de vidro isolantes, trilhas condutoras e mascaras de solda. As principais diferenças de PCIs entre produtos eletrônicos por exemplo, são que os PCIs de computadores de mesa possuem duas camadas de folha de cobre, enquanto os de vídeos possuem apenas uma camada de folha de cobre (HAO et al., 2020).

Os circuitos condutores no substrato são impressos com uma fina folha de cobre. São usados também vários metais resistentes a corrosão, como Ouro, Níquel, Prata, Estanho e Chumbo, para proteger o Cobre durante a gravação (GHOSH et al., 2015).

Com base nas composições do substrato, as PCIs podem ser classificadas como tipo FR-4 e tipo FR-2. A composição principal do tipo FR-4 que é usado principalmente em pequenos dispositivos e tem alto valor, é resina epóxi reforçada com fibra de vidro, resistente ao calor e com pouca absorção de água. O tipo FR-2, utilizado em eletrodomésticos e de baixo valor, é composta por base fenólica (HAO et al., 2020).

2.2.3 Toxicidade

A manipulação dos resíduos de placas de circuito impresso gera efeitos adversos à saúde, como anormalidades na função da tireóide, diminuição da função pulmonar, parto prematuro, peso e comprimento de nascimento reduzidos, entre outros (GHOSH et al., 2015).

Elementos tóxicos pesados, especialmente Chumbo, Cádmio, Mercúrio, Arsênio e Cromo estão, significativamente, presentes em PCIs. Níveis elevados de Cromo no sangue do cordão umbilical em bebês estão correlacionados com danos no DNA e à exposição da mãe à reciclagem informal de lixo eletrônico. A exposição ao lixo eletrônico induz danos citogenéticos na população em geral perto do local de processamento do lixo eletrônico (GHOSH et al., 2015).

O Chumbo, um metal tóxico bem conhecido, gera um efeito irreversível no sistema nervoso, causando anemia, alteração comportamental, danos cerebrais, insuficiência renal, interrupção do aprendizado e abortos (THAKUR; KUMAR, 2020). A ingestão de Chumbo por um longo período de tempo pode causar mau funcionamento dos órgãos e síndromes crônicas (LIU et al., 2011). Mesmo em baixa concentração, o Estanho, pode se apresentar muito tóxico, por ser prontamente absorvido pelas plantas (GHOSH et al., 2015; ROBINSON, 2009).

2.2.4 Reciclagem informal de placas de circuito impresso

Os resíduos de PCIs têm recebido muita atenção de pesquisadores e empresas, não apenas devido ao seu rico conteúdo de recursos, mas também devido ao seu risco potencial ao meio ambiente e a saúde humana com a reciclagem informal (KAYA, 2016; WU et al., 2017).

Além disso, grande parte do lixo eletrônico coletado para reciclagem nos países desenvolvidos, é exportado para países em desenvolvimento como China e Índia, onde é tratado de maneira informal, em que a parcela mais pobre da população encontra benefícios econômicos ao recuperar metais preciosos com métodos rudimentares (GHOSH et al., 2015).

A recuperação de metais da forma informal é realizada por meios não científicos com mínimas ou nenhuma medida de segurança. Esse processo de recuperação contamina os recursos naturais e coloca em risco a saúde humana (NITHYA; SIVASANKARI; THIRUNAVUKKARASU, 2021).

O alto custo dos equipamentos e instalações restringem o uso do processamento formal em muitos países em desenvolvimento. Geralmente, as unidades informais de reciclagem são domiciliares, nas quais os metais são recuperados de maneira não qualificada e não científica, sem equipamentos adequados. Vários estudos afirmam que a reciclagem informal por meio de técnicas tradicionais pode levar a diferentes problemas de saúde, como câncer e distúrbios neurológicos (LIU et al., 2011; THAKUR; KUMAR, 2020).

As técnicas comuns e primárias de descarte de lixo eletrônico nos países desenvolvidos são aterros sanitários e incineração (GHOSH et al., 2015). Esses resíduos são tradicionalmente destinados a aterros sanitários, onde sua lixiviação contamina o solo e as águas subterrâneas em regiões próximas (TSYDENOVA; BENGTTSSON, 2011; WU et al., 2017). Além disso, outra importante via de descarte envolve a incineração, na qual gera vários problemas ambientais, como produção de produtos estrogênicos e presença de gases tóxicos nas emissões (WU et al., 2017).

Quando se utiliza meios informais de combustão para recuperar metais economicamente valiosos como Cu, Al, Au, Pb, Hg, Cd, Pd e Pt, o ar fica poluído devido a liberação de hidrocarbonetos. Desses metais, o Cobre é considerado altamente tóxico e perigoso para o sistema ecológico, resultando na liberação de compostos perigosos no meio ambiente (NITHYA; SIVASANKARI; THIRUNAVUKKARASU, 2021).

Além disso, a eficiência de extração de metais nas reciclagens informais é inferior a 80%, ao passo que pode ser alcançada mais de 95% no processamento formal de lixo eletrônico (NITHYA; SIVASANKARI; THIRUNAVUKKARASU, 2021).

No entanto, as operações de reciclagem informal na Ásia e na África, especialmente na China, Índia e Gana, são preocupantes, devido à adoção de técnicas primitivas de reciclagem que levam a maioria dos elementos perigosos a se infiltrar em cursos d'água próximos ou no solo. Conseqüentemente, o meio ambiente e a população ao redor dos locais de reciclagem são altamente afetados (GHOSH et al., 2015). Por exemplo, o nível médio de chumbo no sangue ($15,3 \pm 5,79$ mg/dL) das crianças que vivem em Guiyu, um dos destinos desejados de lixo eletrônico na China, é alarmante, já que o nível médio normal de chumbo no sangue ($9,94 \pm 4,05$ mg/dL) das crianças que vivem em uma cidade vizinha sem processamento de lixo eletrônico (GHOSH et al., 2015).

Além disso, solo, água e ar ao redor dos locais de processamento de lixo eletrônico são 100 vezes mais contaminados por éteres difenílicos polibromatos (PBDEs), metais pesados e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) do que outros locais (GHOSH et al., 2015).

Assim, para a sustentabilidade a longo prazo, um sistema integrado de gestão de resíduos consiste principalmente em três fatores principais – reduzir, reutilizar e reciclar, mais conhecido como política 3R é a abordagem preferível (GHOSH et al., 2015).

2.2.5 Reciclagem formal de placas de circuito impresso

Existem vários fatores a serem considerados para implementar uma nova tecnologia de reciclagem de resíduos de PCIs, que deve ser impulsionada por inovações, pelo impacto social e ambiental, pela política integrada de gestão de resíduos e pela economia do processo (KAYA, 2016).

Os principais fatores são:

- Os resíduos de PCIs são diversos e complexos, e com o tempo, a composição está mudando continuamente, tornando mais difícil obter uma composição de material estável (HAO et al., 2020).

- A presença de plásticos, cerâmicas e metais leva a dificuldade na liberação e separação de cada fração;

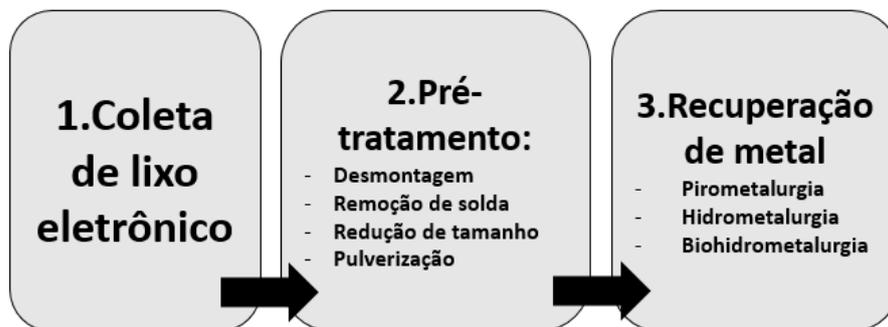
- A presença de numerosos elementos metálicos deixa o processo de recuperação muito complexo. Principalmente quando estão presentes em concentrações muito baixas.

- O objetivo da reciclagem é a recuperação de elementos metálicos, que representam cerca de 30% do peso total dos resíduos de PCIs. Os elementos não metálicos têm um valor econômico bem menor (GHOSH et al., 2015; HAO et al., 2020).

- O objetivo da maioria dos processos de reciclagem existentes é recuperar o máximo de valores metálicos, no entanto, muitas vezes os processos não são ambientalmente corretos (GHOSH et al., 2015).

Na reciclagem formal, existe uma abordagem sistemática de reciclagem que envolve a coleta de lixo eletrônico, seguida do processo de pré-tratamento e por fim o processo de recuperação do metal, conforme ilustrado na Figura 7.

Figura 7 - Etapas para reciclagem formal



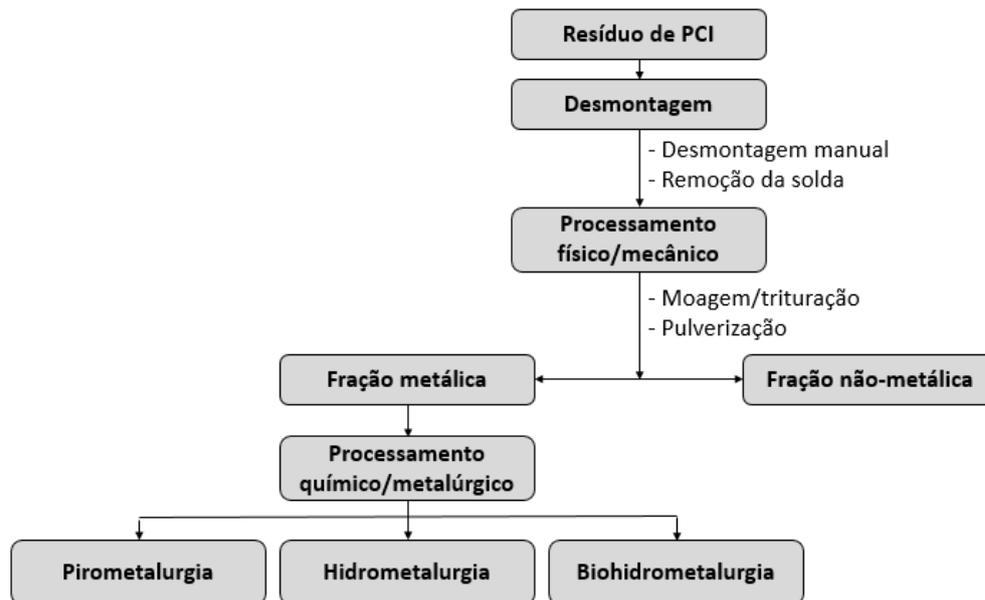
Fonte: Elaborado pela autora, 2023. Adaptado de (NITHYA; SIVASANKARI; THIRUNAVUKKARASU, 2021).

O lixo eletrônico coletado contendo sucatas, fios e outros materiais condutores tem seus componentes separados fisicamente, são triturados em partículas grossas e em seguida moído em pó fino. Assim, as formas metálicas são fracionadas por técnicas de triagem e são permitidos qualquer processo de recuperação de metais, como a pirometalurgia, hidrometalurgia e biohidrometalurgia (NITHYA; SIVASANKARI; THIRUNAVUKKARASU, 2021).

2.3 MÉTODOS DE RECICLAGEM

O tratamento dos resíduos de placas de circuito impresso para recuperação de metais é benéfico tanto do ponto de vista ecológico quanto econômico, pois haverá recuperação dos metais valiosos e conservação dos recursos naturais (JI et al., 2022; THAKUR; KUMAR, 2020). No entanto, nenhum processo único é satisfatório para o processo de recuperação por completo, por isso, várias etapas, como tratamento mecânico, separação física e tratamentos metalúrgicos são aplicados para desenvolver um processo múltiplo (THAKUR; KUMAR, 2020). Para isso, existem vários métodos usados para extração de metais, conforme Figura 8.

Figura 8 - Processos tradicionais aplicados para extração de metais de resíduos de PCIs.



Fonte: Elaborado pela autora, 2023. Adaptado de (THAKUR; KUMAR, 2020).

Inicialmente, antes da recuperação dos metais, os resíduos de PCIs são submetidos ao processamento mecânico, que inclui desmontagem manual, trituração, técnicas para redução de tamanho e separação por gravidade, com o objetivo de separar a fração metálica da fração não metálica (THAKUR; KUMAR, 2020). Em seguida, a fim de recuperar os metais, a parte que contém a fração metálica é direcionada para processos metalúrgicos tradicionais, tais como: processos pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos e biohidrometalúrgicos. Ao fim desses processos, os metais podem ser recuperados por outros métodos, como: extração por solvente, troca iônica, precipitação, entre outros.

Devido ao baixo valor econômico, a reciclagem da fração não metálica tem sido frequentemente ignorada causando desperdício de recursos e poluição ambiental (HAO et al., 2020). No entanto, algumas tecnologias vêm sendo desenvolvidas para o processamento da fração não metálica, assim como novos processos, mais eficientes e com menor impacto ambiental, para o processamento da fração metálica presente nos resíduos de PCIs (JI et al., 2022).

Os métodos e as tecnologias de reciclagem de metais de resíduos de placas de circuito impresso são totalmente diferentes das tecnologias de separação mineral. Assim, para desenvolver e implementar processos de reciclagem de metais ecologicamente corretos e economicamente viáveis, um grande número de novas tecnologias foram desenvolvidas nos últimos anos, que incluem as tecnologias pirometalúrgica, de extração suave (hidrometalúrgicas

modificadas), eletroquímica, biometalúrgica, super-crítica, entre outros (JI et al., 2022; ZHANG; XU, 2016).

Tradicionalmente, o processo pirometalúrgico envolve o enriquecimento de metais por fundição, conversão, refino e outros processos para remover o material não metálico dos resíduos. Além disso, o processo hidrometalúrgico está associado ao uso de soluções ácidas ou alcalinas para solubilizar os resíduos triturados, e esse processo é chamado de lixiviação (ZHANG; XU, 2016). Como também, o processo biohidrometalúrgico é aquele em que os microrganismos auxiliam na solubilização dos elementos das substâncias sólidas nas soluções que podem ser recuperadas posteriormente através de operações de separação (NITHYA; SIVASANKARI; THIRUNAVUKKARASU, 2021).

Embora existam vantagens especiais dessas tecnologias, as desvantagens também as acompanham. Esses processos de reciclagem são relativamente únicos, limitados e alguns métodos ainda têm efeitos negativos ao meio ambiente (ZHANG; XU, 2016).

Logo, para identificar as melhores opções para reciclagem, é necessário discutir em detalhes o estado atual das tecnologias de recuperação de metais básicos e preciosos de resíduos de placas de circuito impresso.

2.3.1 Métodos mecânicos/físicos

O processamento mecânico é o requisito prévio das técnicas de hidrometalurgia e biohidrometalurgia para recuperar metais, e são divididas nas seguintes etapas: pré-tratamento, separação de frações metálicas e não metálicas, e técnicas químicas para reciclagem das frações não metálicas. Cada etapa será explorada nos tópicos seguintes.

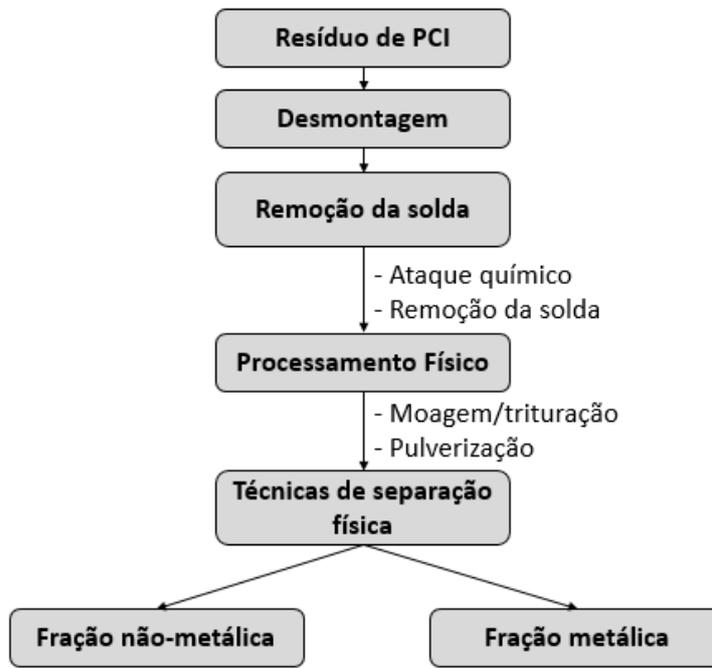
2.3.1.1 Pré-tratamento

O pré-tratamento de resíduos de PCIs geralmente consiste em desmontagem, remoção de solda e processamento físico, que então alimenta as técnicas de separação física (HSU et al., 2019). A Figura 9 resume essas etapas.

A desmontagem é a remoção sistemática de componentes e peças das placas de circuito impresso (KAYA, 2016). Ela é dividida em dois tipos: a seletiva e a simultânea. Na desmontagem seletiva o processo é gradual, no qual os componentes específicos são localizados e removidos individualmente. Enquanto que, a desmontagem simultânea é realizada em apenas uma etapa, já que nesse caso a placa de circuito impresso é aquecida para dessoldar os componentes simultaneamente. Embora esse método tenha alta eficiência, também corre o risco

de danificar os componentes durante o aquecimento, e como o tempo de processamento é maior, consequentemente o custo também é maior (HSU et al., 2019).

Figura 9 - Metodologia típica de pré-tratamento de resíduos de PCIs.



Fonte: Elaborado pela autora, 2023. Adaptado de (HSU et al., 2019)

Após essa etapa de remoção dos componentes perigosos e reutilizáveis, os resíduos de PCIs restantes passam por processamento físico, como trituração, moagem e pulverização. São utilizadas diferentes máquinas e equipamentos para o processo de trituração, como trituradores de martelo, moinhos de corte, granuladores, cortadores, moinhos de bolas, pulverizadores, entre outros (HSU et al., 2019; KAYA, 2016). Como também, granuladores de alta capacidade (200 a 500 kg/h) para produzir vários tamanhos de partículas e recuperar componentes metálicos, ferrosos, não ferrosos e plásticos (CHAUHAN et al., 2018; THAKUR; KUMAR, 2020). Além disso, para evitar a poluição por poeira, são utilizados equipamentos para sua remoção em três estágios (ciclone, saco e filtro de ar) (KAYA, 2016).

Esses processos de separação física se beneficiam de baixos custos operacionais e de capital, no entanto sofrem com uma alta perda de metal valioso (10-35%) causada pela liberação insuficiente de metal (KAYA, 2016). Além disso, após o processo de trituração, as placas de circuito impresso não resultam em uma fração granulométrica específica, devido principalmente à heterogeneidade da composição física dos PCIs, em que as frações não

metálicas tendem a se concentrar em frações mais finas, enquanto as frações metálicas apresentam maior tamanho de partículas (HSU et al., 2019).

2.3.1.2 Separação de frações metálicas e não metálicas

As frações não metálicas são compostas por polímeros (plásticos), naturalmente hidrofóbicos, por exemplo: PE (polietileno), PP (polipropileno), PVC (policloreto de vinila), PTFE (politetrafluoretileno), nylon, resina epóxi; por retardadores de chama, que são componentes tóxicos, como: flúor, cloro, bromo, BRF (retardadores de chama bromados), PBB (bifenilos polibromados) e PBDE (éteres difenílicos olibrominados); por fibra de vidro, que é abrasiva e inclui fibras e resina epóxi; e por materiais cerâmicos não condutores, como sílica, alumina e óxidos de alcalinos terrosos (HSU et al., 2019; KAYA, 2016).

É necessário recuperar as frações não metálicas sem perda de metais valiosos. E para isso, três principais técnicas são utilizadas: separação por densidade, separação eletrostática e separação magnética (HAO et al., 2020; HSU et al., 2019; KAYA, 2016). A Figura 10 mostra um esquema de técnica de separação física para a separação de frações metálicas e não metálicas.

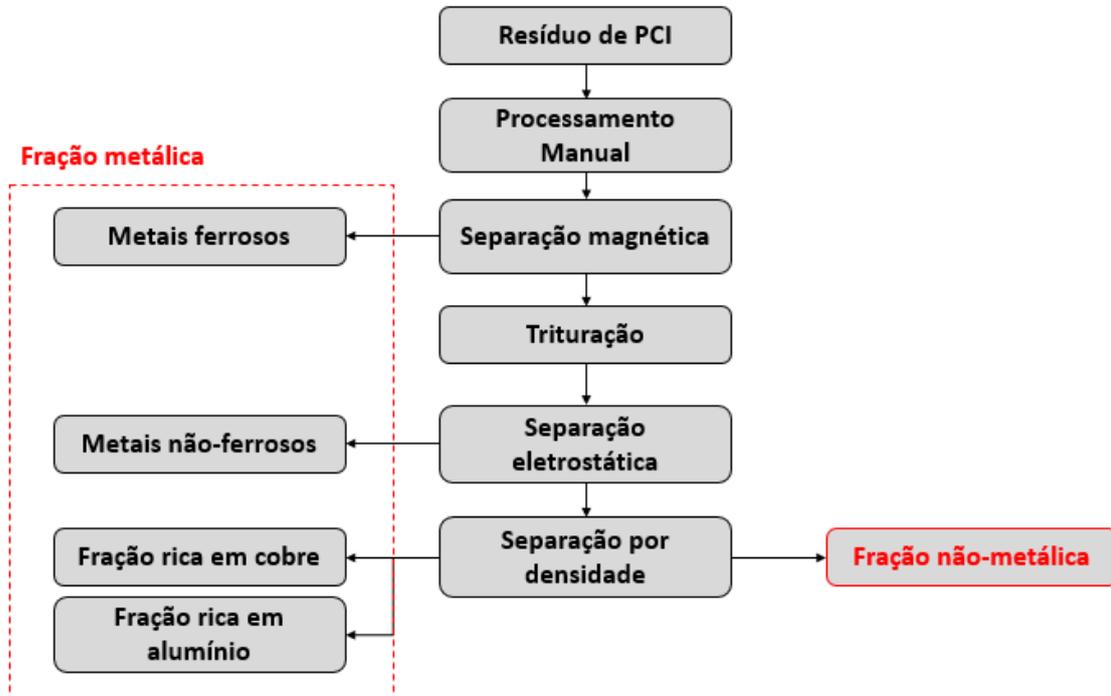
Inicialmente, os resíduos de placas de circuito impresso são submetidos a separação magnética. Nessa técnica são usados separadores de tambor especiais de baixa intensidade para recuperar materiais ferrosos das frações não magnéticas das PCIs. Esse procedimento só é eficaz para placas que ainda não foram trituradas (HSU et al., 2019; ZHANG; XU, 2016).

Após a trituração, é realizada a separação eletrostática. Essa técnica é baseada na diferença de condutividade elétrica, para obter uma mistura de pó metálico condutor, contendo Cu, Pb, Zn, Al, Sn, Au, Ag, entre outros metais e pó de resina não condutor, através de uma fonte corona ou de uma corrente parasita (KAYA, 2016). Ela é menos prejudicial ao ambiente, requer menos energia e é fácil de operar. Na separação eletrostática de fonte corona foi observado que quanto menor o tamanho da partícula mais eficiente a separação (HSU et al., 2019; ZHANG; XU, 2016). Enquanto que na separação eletrostática baseada em correntes parasita além das partículas finas, as partículas grossas também podem sofrer uma separação eficiente (HSU et al., 2019).

Em seguida, o restante do material é submetido a separação por densidade. Essa separação é baseada na forma das partículas, ou seja, os resíduos de PCIs triturados são separados em uma fração leve e uma pesada, onde a fração leve flutua e a fração pesada afunda

(ZHANG; XU, 2016). Os metais são efetivamente separados dos plásticos através do uso de misturas líquidas, como tetrabromoetano e acetona (HSU et al., 2019).

Figura 10 - Fluxograma de separação física para separação de frações metálicas e não metálicas.



Fonte: Elaborado pela autora, 2023. Baseado em (HSU et al., 2019)

O principal desafio associado a essas técnicas de separação física é o alto potencial de perda de metais preciosos. Além disso, do ponto de vista energético e econômico, todos esses tratamentos físicos podem incorrer em altos custos operacionais (HSU et al., 2019).

Os pesquisadores começaram a investigar uma nova técnica de separação física, chamada de classificação optoeletrônica. A classificação optoeletrônica usa raios-X para classificar materiais e permite a separação de BFRs de metais pesados por meio de espectroscopia de ruptura induzida por laser (LIBS) e análise de fluorescência de raios-X (XRF) (HSU et al., 2019).

A Figura 11, mostra um exemplo de linha de produção de reciclagem de PCI a seco. Nela a separação física dos pós metálicos e de resina plástica são realizados usando triturador, pulverizador, classificador ciclone, equipamentos de limpeza de ar, peneiras vibratórias e separador eletrostático. Existem também as plantas de reciclagem de PCI úmido, e possuem separadores por gravidade, para separar metais de alta densidade misturados de maneira grosseira com plásticos e resinas de baixa densidade e finos (KAYA, 2016).

Figura 11 - Conjunto de máquina de reciclagem de placas de circuito impresso a seco e produtos obtidos após a separação.



Fonte: (KAYA, 2016).

2.3.1.3 Técnicas químicas para reciclagem de frações não metálicas

2.3.1.3.1 Pirólise

A pirólise é uma das principais rotas de reciclagem química de frações não metálicas em placas de circuito impresso. Nesse processo, os plásticos são degradados em óleo, gases e carvão sólido, em uma faixa de temperatura de 200 a 700 °C em um reator de leito fixo, e podem ser transformados em produtos combustíveis de alta qualidade (HSU et al., 2019).

Além disso, a composição dos produtos de pirólise depende da temperatura de reação, do tempo de residência no reator e do tipo de reator e o maior desafio associado ao processo está no óleo de pirólise, pois esse pode conter grandes quantidades de compostos bromados, dificultando a reutilização do óleo, e ainda existe o potencial de formação de dioxinas na forma de precursores, como os dibenzofuranos (HSU et al., 2019).

2.3.1.3.2 Fluidos supercríticos

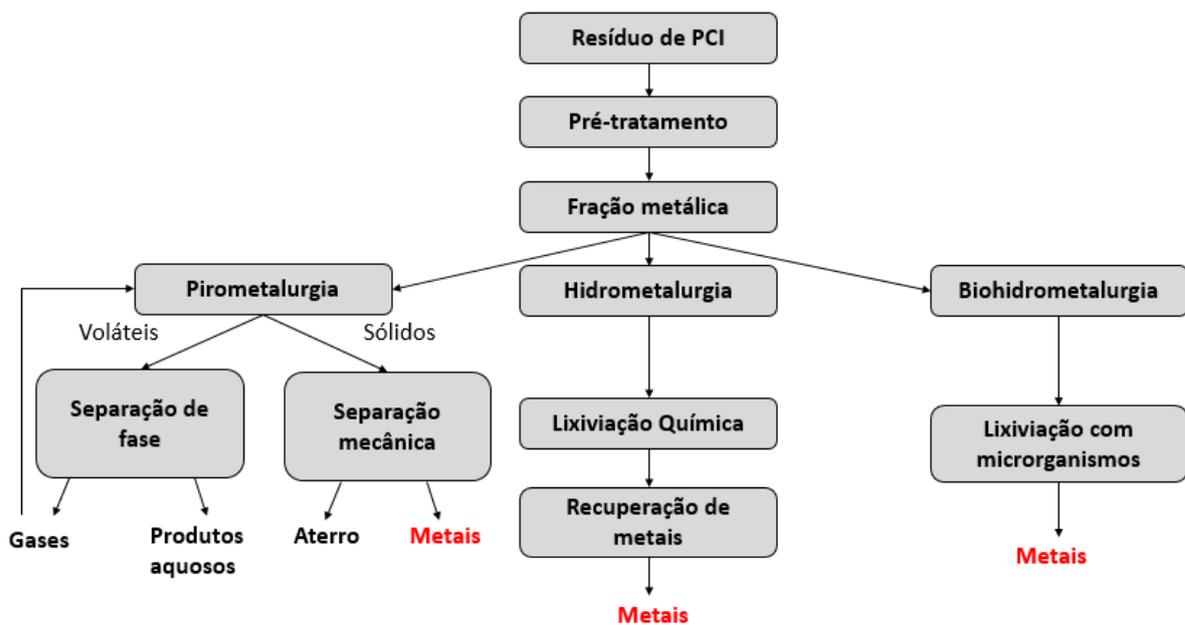
Sistemas de solventes orgânicos e fluidos supercríticos para remoção das camadas plásticas de resíduos de PCIs tornaram-se uma alternativa atraente para tratamentos térmicos e físicos. Para delaminar os PCIs e degradar os polímeros são usados solventes como metanol, acetona e diclorometano (HSU et al., 2019).

2.3.2 Métodos Metalúrgicos/ Químicos

Os processos metalúrgicos são utilizados nas etapas de beneficiamento e refino da cadeia de reciclagem de resíduos de placas de circuito impresso (HAO et al., 2020; JI et al., 2022; KAYA, 2016).

Os principais processos de recuperação de metais são pirometalúrgico e hidrometalúrgico. O processo pirometalúrgico envolve o enriquecimento de metais por fundição, conversão e refino, e é considerado o tratamento mais tradicional e usado industrialmente. O processo hidrometalúrgico está associado ao uso de soluções ácidas ou alcalinas para solubilizar os resíduos triturados, por uma técnica chamada de lixiviação (HAO et al., 2020; ZHANG; XU, 2016). Além desses processos, mais recentemente o processo biohidrometalúrgico ganhou força com o crescente desenvolvimento da técnica de biolixiviação, em que os microrganismos auxiliam na solubilização dos metais (HSU et al., 2019). Os principais processos de separação e recuperação de metais são mostrados na Figura 12.

Figura 12 - Principais processos de separação e recuperação de metais.



Fonte: Elaborado pela autora, 2023. Adaptado de (HSU et al., 2019).

2.3.2.1 Pirometalurgia

A pirometalurgia é um processo de uso intensivo de energia empregado no refino ou extração de metais não ferrosos de materiais metalúrgicos em temperaturas extremas (NITHYA; SIVASANKARI; THIRUNAVUKKARASU, 2021). Como também, é a rota mais tradicional e utilizada para separação e recuperação de metais e envolve diversos processos, tais como: incineração, fundição em arco de plasma ou fornos de alta temperatura, sinterização, conversão, fusão, reações em fase gasosa em altas temperaturas e refino (HSU et al., 2019;

ZHANG; XU, 2016). No entanto, a incineração, fundição e torrefação são os métodos pirometalúrgicos mais utilizados (THAKUR; KUMAR, 2020).

O método pirometalúrgico pode recuperar os vários metais como Cu, Ag, Au, Pd, Ni, Se, Zn e Pb das diferentes fontes de lixo eletrônico. Porém, é altamente desafiador manter os parâmetros operacionais para a recuperação bem-sucedida de metais preciosos (NITHYA; SIVASANKARI; THIRUNAVUKKARASU, 2021).

Durante o processo de fundição, os resíduos de PCIs contendo metais (comuns e preciosos) são queimados em um forno de alta temperatura (1250 °C), e em seguida, os metais são volatilizados, com 99,1% de pureza, por uma reação química ou por calor, e as impurezas são convertidas em escórias. Assim, os metais enriquecidos são fundidos em fornos e podem ser obtidos lingotes grossos de metais (THAKUR; KUMAR, 2020; ZHANG; XU, 2016).

Nesse processo de fundição, os resíduos contendo metais (comuns e preciosos) são queimados em um forno de alta temperatura e, em seguida, os metais são volatilizados por uma reação química ou por calor, e as impurezas são convertidas em escórias. Assim, os metais enriquecidos são fundidos em fornos e podem ser obtidos lingotes grossos de metal (ZHANG; XU, 2016).

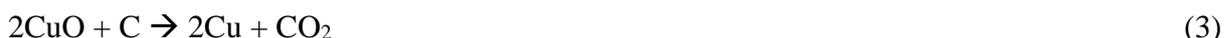
A etapa mais importante para a pirometalurgia é a fundição, e existem dois processos básicos de fundição: a fundição instantânea (*flash*) e a fundição por banho. A principal diferença entre essas duas técnicas é que na fundição instantânea há o emprego de gás oxigenado para promover condições autógenas, enquanto que na fundição por banho a reação ocorre em uma poça de fusão contendo as fases de fusão e escória (HSU et al., 2019; MONTENEGRO; SANO; FUJISAWA, 2013; ZHANG; XU, 2016).

O processo de fundição Noranda no Canadá e o processo de fundição Umicore, mais avançado, na Bélgica são os principais exemplos de técnicas pirometalúrgicas industriais simplificadas (CUI; ZHANG, 2008; HSU et al., 2019; ZHANG; XU, 2016). O processo Umicore é mais refinado com sua etapa de lixiviação e eletroextração de cobre, seguida por etapas de recuperação de metais preciosos para aumentar o valor da recuperação do metal. Além disso, esse processo inclui o tratamento avançado de gases de escape que evita a liberação de materiais tóxicos e reduz os riscos humanos e ambientais (HSU et al., 2019).

As seguintes reações (Equações 1 e 2) ocorrem em um processo de fundição em forno de alta temperatura (KANG; SCHOENUNG, 2005):

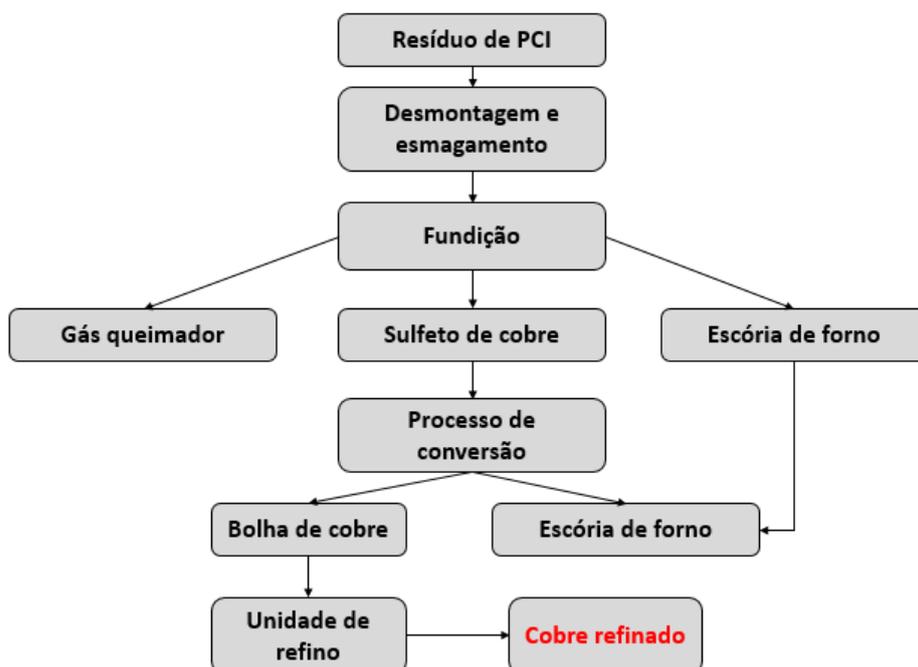


O produto do forno de altas temperaturas quando utilizado para recuperação de cobre é chamado de cobre negro e inclui 70-85% em massa de cobre. Este cobre negro é alimentado no conversor para ser oxidado. O conversor usa ar ou ar enriquecido com oxigênio para produzir óxidos. Impurezas (Sn, Pb, Zn) são queimadas e o ferro é removido como escória. Em um forno de ânodo, bolhas e sucata de cobre são fundidas. Metais menos nobres que o cobre são seletivamente oxidados (KANG; SCHOENUNG, 2005). Ao adicionar um agente redutor (coque, madeira e plástico), o cobre fundido é reduzido, conforme a Equação 3:



Em seguida, existe o processo de conversão. Nessa etapa ocorre a oxidação do sulfeto de ferro e a conversão de sulfeto de cobre em cobre metálico. O último processo é o de refino, que tem o objetivo de obter cobre de alta pureza nos fornos reverberatórios ou rotativos (ZHANG; XU, 2016). O fluxograma de um processo pirometalúrgico para reciclagem de cobre está indicado na Figura 13.

Figura 13 - Fluxograma esquemático do processo pirometalúrgico para reciclagem de cobre



Fonte: Adaptado de (ZHANG; XU, 2016).

A presença de ligas e misturas de metais puros torna a recuperação dos metais finais uma tarefa desafiadora e requer mais energia (THAKUR; KUMAR, 2020). Além disso, a formação de escória afeta fortemente o rendimento de recuperação do processo, pois pode

prejudicar o processo de extração do metal (NITHYA; SIVASANKARI; THIRUNAVUKKARASU, 2021).

Além disso, durante o processo pirometalúrgico a formação de escórias, fuligem e gases de combustão, compostos por poeira de alta temperatura, fumaça e gases tóxicos são inevitáveis. Os gases tóxicos incluem dibenzodioxinas polibromadas (PBDDs), fenol, dibenzo-p-dioxina, bifenil, antraceno, dibromobenzano, naftaleno e dibenzofuranos polibromados (PBDFs), que são altamente perigosos e são capazes de afetar a saúde humana e a atmosfera, causando sérios problemas ambientais (NITHYA; SIVASANKARI; THIRUNAVUKKARASU, 2021; SUN et al., 2017; THAKUR; KUMAR, 2020).

Portanto, a pirometalurgia é capaz de reciclar metais comuns, como Cobre, Chumbo, Zinco, entre outros, e esses metais podem ser obtidos com alta pureza através do processo de fundição e refino. No entanto, mesmo que as técnicas da pirometalurgia tenham melhorado no decorrer dos anos, os problemas de poluição ainda são inevitáveis, com a liberação de partículas finas e gases tóxicos (NITHYA; SIVASANKARI; THIRUNAVUKKARASU, 2021). Além disso, os equipamentos são caros (alto investimento de capital), consomem grande quantidade de energia e não são adequados para pequenas e médias empresas. E mais importante: a tecnologia não possui seletividade na reciclagem de metais raros e preciosos, e apresenta complexidade na recuperação de metais puros (HSU et al., 2019; JI et al., 2022; THAKUR; KUMAR, 2020; ZHANG; XU, 2016).

Há também a pirometalurgia à vácuo, que consiste em outra forma de pirometalurgia, na qual metais com diferentes pressões de vapor são separados por destilação ou sublimação e recuperados por condensação, e a temperatura e pressão podem ser reduzidas (HAO et al., 2020; HSU et al., 2019).

Análises tecnoeconômicas recentes da pirometalurgia revelaram que o processo de reciclagem de lixo eletrônico incorporado na fundição de cobre tem valor potencial e é economicamente viável com uma capacidade mínima da planta de 30.000 toneladas de lixo eletrônico por ano, o que equivale a um processamento de 2.500 toneladas por mês (HSU et al., 2019).

2.3.2.2 Hidrometalurgia

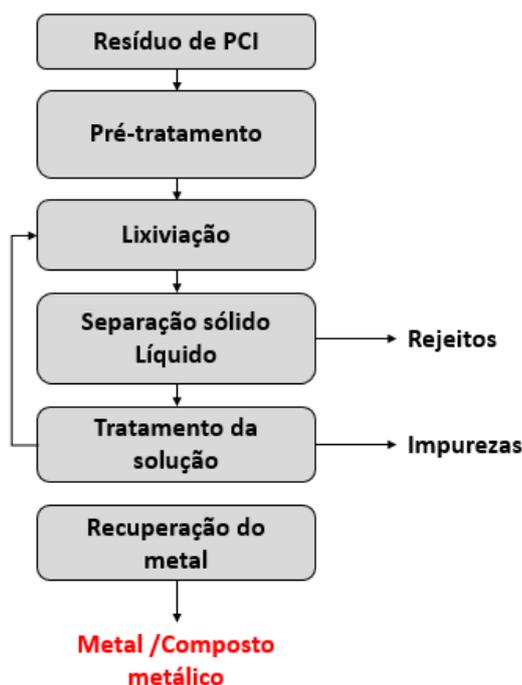
O método hidrometalúrgico designa processos de extração de metais nos quais a principal etapa de separação envolve reações de dissolução dos resíduos de placas de circuito impresso, chamada de etapa de lixiviação (VALENZUELA GARCÍA, 2022).

Esse método envolve uma série de lixiviações ácidas ou cáusticas de resíduos de placas de circuito impresso, seguidas de técnicas de separação e purificação, como cimentação, extração por solvente, troca iônica e adsorção por carvão ativado, entre outros, para isolar e concentrar os metais das soluções lixiviadas (BIRLOAGA et al., 2013; HSU et al., 2019; HUY DO et al., 2023). Essa técnica é facilmente controlável, mais exata, previsível e amiga do ambiente em comparação com a pirometalurgia (HSU et al., 2019).

Devido à preocupação ambiental, estão sendo desenvolvidas novas técnicas hidrometalúrgicas voltadas à reciclagem ecologicamente correta de metais. Assim, alguns agentes de lixiviação suaves e tecnologias modificadas são propostas, pois oferecem custos de construção mais exatos, relativamente baixos e uma certa taxa de recuperação de metais com sua adequação para aplicações em pequena escala (ZHANG; XU, 2016).

As etapas principais do processo hidrometalúrgico estão representadas na Figura 14.

Figura 14 - Etapas principais de um processo hidrometalúrgico



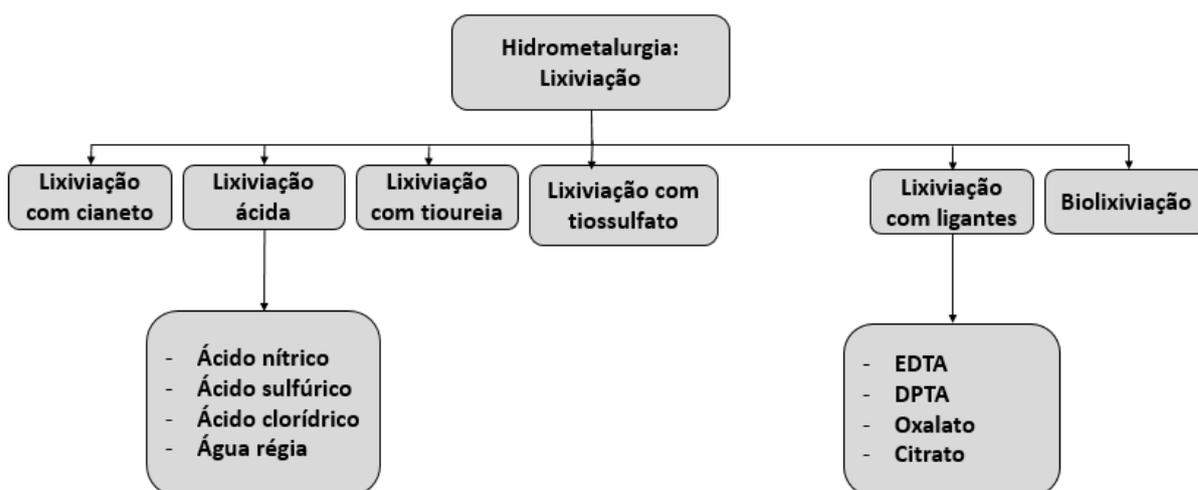
Fonte: Elaborado pela autora. Adaptado de (VALENZUELA GARCÍA, 2022).

Nos processos tradicionais de hidrometalurgia é utilizada principalmente a lixiviação ácida para recuperar metais (HSU et al., 2019; PANT et al., 2012; WATLING, 2013; ZHANG; XU, 2016).

Existem várias técnicas usadas no método hidrometalúrgico para dissolução de metais em resíduos de placas de circuito impresso, e as principais são divididas em convencionais e mais verdes. Dentro das técnicas convencionais, estão englobadas a lixiviação com cianeto; a lixiviação ácida, com utilização dos ácidos nítrico, sulfúrico, clorídrico e água régia; a lixiviação com tiourea e com tiosulfato, para recuperação de metais preciosos. Enquanto que, nas técnicas mais verde, estão a lixiviação com ligantes, com a utilização de EDTA, DTPA (Dietilenotriaminopentaacético Pentassódico, complexante alcalino), oxalato e citrato; gravação com FeCl_2 , CuCl_2 , HCl e solventes orgânicos; e a biolixiviação, com utilização de microrganismos (HSU et al., 2019; HUY DO et al., 2023; PANT et al., 2012).

A Figura 15 destaca os vários ramos da hidrometalurgia e os principais agentes de lixiviação utilizados para extração de metais de resíduos de PCIs (HSU et al., 2019; PANT et al., 2012).

Figura 15 – Principais agentes de lixiviação utilizados na recuperação de metais



Fonte: Elaborado pela autora, 2023. Adaptado de (HSU et al., 2019).

Em seguida, são necessárias técnicas para recuperação dos cátions metálicos dissolvidos em solução aquosa, resultante da etapa de lixiviação. As técnicas mais utilizadas são: as técnicas de precipitação, em que estão incluídas a cimentação, a extração por solvente, a adsorção com carvão ativado e a troca iônica; e a eletrodeposição, com o uso de soluções de ácido nítrico, sulfúrico, água régia e amoniacais (HSU et al., 2019; WU et al., 2017).

Até o momento, as tecnologias hidrometalúrgicas têm sido extensivamente aplicadas para recuperar metais preciosos, como Ouro e Prata, do lixo eletrônico devido sua alta eficácia, acessibilidade, baixa temperatura operacional e baixa emissão de gases (DING et al., 2019; HUY DO et al., 2023; ZHANG et al., 2018).

As técnicas tradicionais de lixiviação incluem ácidos minerais, como: ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido nítrico. Os ácidos sulfúrico e clorídrico sozinhos não são eficazes e requerem a presença de um oxidante adequado, como por exemplo peróxido de hidrogênio (H_2O_2), Fe^{3+} (em forma de óxidos), Cl_2 ou bactérias. Por outro lado, o ácido nítrico tem a peculiaridade de ser um ácido oxidante forte, o que o torna um agente de lixiviação adequado para o tratamento de lixo eletrônico (BAS; DEVECI; YAZICI, 2014).

Geralmente, os metais comuns como Zn, Sn, Fe e Al podem ser dissolvidos em ácidos diluídos (BIRLOAGA et al., 2013; HAO et al., 2020). No entanto, o cobre só pode ser lixiviado usando ácidos oxidantes ou misturas de ácidos não oxidantes com oxidantes. Além disso, a concentração de ácidos é o parâmetro mais influente durante os processos de lixiviação (BAS; DEVECI; YAZICI, 2014; HAO et al., 2020).

Os principais lixiviantes utilizados para extrair metais como Cobre, Chumbo e Zinco de resíduos de placas de circuito impresso são: ácido nítrico (HNO_3), ácido clorídrico (HCl) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) (BIRLOAGA et al., 2013; THAKUR; KUMAR, 2020; WU et al., 2017; ZHANG; XU, 2016). Além disso, ácido nítrico em combinação com ácido clorídrico na forma de água régia promove uma digestão não seletiva e agressiva de metais básicos e preciosos, incluindo Cobre, Chumbo, Zinco, Prata, entre outros (JI et al., 2022; THAKUR; KUMAR, 2020; ZHANG; XU, 2016).

Para a extração de metais preciosos, como o ouro, a lixiviação com a uso de cianeto tem sido utilizada há mais de um século devido à seletividade e estabilidade do complexo (dicianoaurato) formado. Porém a toxicidade do cianeto pode causar problemas ambientais e de segurança dos trabalhadores se utilizado de maneira inadequada (DING et al., 2019; THAKUR; KUMAR, 2020; ZHANG; XU, 2016). Por isso, a lixiviação com cianeto está sendo descartada devido à sua alta toxicidade, enquanto outros processos hidrometalúrgicos são desenvolvidos (HSU et al., 2019).

Existem estudos que comprovam a eficiência da tioureia e do tiosulfato como agentes lixiviantes para a extração de metais preciosos, considerados processos mais verdes se comparados com a lixiviação ácida e com a lixiviação com cianeto (HSU et al., 2019; HUY DO et al., 2023; THAKUR; KUMAR, 2020). Enquanto a lixiviação com agentes ligantes e a biolixiviação são menos desenvolvidas e apresentam menor potencial econômico (DING et al., 2019; HSU et al., 2019).

A lixiviação ácida é o método mais popular e tem vantagens como, a alta taxa de lixiviação e a cinética rápida, porém é bastante corrosiva (HSU et al., 2019; HUY DO et al., 2023). A lixiviação com cianeto, muito utilizada para a mineração de ouro, está cada dia sendo

menos usada devido sua alta toxicidade (CHAUHAN et al., 2018; HSU et al., 2019). A lixiviação com tioureia, que possui baixa estabilidade, e tiosulfato, que possui cinética lenta, são métodos menos perigosos, mas não são economicamente viáveis, pois ambos requerem grandes quantidades de reagente (HSU et al., 2019). A seguir, são detalhados os principais agentes de lixiviação utilizados.

2.3.2.2.1 Lixiviação com Ácido Nítrico

Dentre as principais soluções ácidas, o ácido nítrico é a solução de lixiviação mais estudada, principalmente para a lixiviação de Cobre, Estanho e Chumbo em resíduos de placas de circuito impresso (HSU et al., 2019)

Na lixiviação ácida com ácido nítrico, a reação geral (Equação 4), é a seguinte:



Pesquisadores realizaram o delineamento Box-Behnken para estudar o efeito e a interação dos parâmetros de lixiviação, tais como: concentração de ácido nítrico (0,2-2 mol/L), temperatura (30-70°C) e densidade da polpa (2-10% m/v). Além disso a cinética de lixiviação também foi examinada usando o modelo de partícula de encolhimento (experimentos de 120 min). Como resultado, concluíram que altas concentrações de ácido nítrico (2-5 mol/L HNO₃) foram necessários para atingir alta extração de cobre (88,5-99,9%) a uma densidade de polpa de 6% massa/volume. Assim, o Cobre pode ser extraído seletivamente dos resíduos de placas de circuito impresso de TV ajustando a concentração de ácido nítrico (BAS; DEVECI; YAZICI, 2014).

Também foram feitos estudos sistemáticos para recuperação de metais usando ácido nítrico em sistema fechado. Foi utilizado ácido nítrico 3 mol/L, e comparando com outros ácidos puros, como HCl e H₂SO₄, o ácido nítrico apresentou vantagens, como alta seletividade, baixo custo e capacidade de fácil regeneração. Utilizando HNO₃, 3 mol/L, densidade de polpa de 75 g/L a 75°C, cerca de 91,58% de cobre foi lixiviado em um tempo único de 120 minutos. No entanto, em duas etapas de lixiviação mantendo a condição experimental otimizada foi possível recuperar 99,99% de cobre (DUTTA et al., 2018).

2.3.2.2.2 Lixiviação com Ácido Sulfúrico

Na lixiviação com ácido sulfúrico junto com agente oxidante, peróxido de hidrogênio, a reação geral (Equação 5), para a dissolução do Cobre pode ser expressa:



O ácido sulfúrico apresenta-se como uma alternativa promissora e eficaz, principalmente quando combinado com um agente oxidante (BIRLOAGA et al., 2013; HSU et al., 2019). Ele é mais barato e mais fácil de regenerar do ponto de vista industrial, em relação à água régia (HSU et al., 2019). No entanto, devido ao fato dessa reação ainda ser extremamente corrosiva, é necessário o uso de um reator apropriado.

Pesquisadores realizaram a lixiviação de Cobre com uso de solução de ácido sulfúrico, e peróxido de hidrogênio como oxidante à temperatura ambiente. Como resultado, obtiveram alta taxa de recuperação de cobre (aproximadamente 99,9%) com utilização de 100 mL de solução de ácido sulfúrico (15% em massa) e 10 mL de peróxido de hidrogênio (30%) para lixiviação de 10 gramas de resíduos de PCIs, numa relação de sólido/líquido de 1/10 por 3 horas (YANG; LIU; YANG, 2011).

Os oxidantes comumente usados no sistema com ácido sulfúrico para lixiviar Cobre são o ar ou o peróxido de hidrogênio. O ar é um oxidante promissor considerando a economia, enquanto que o peróxido de hidrogênio não é regenerável e seu preço é mais alto. No entanto, a condição do experimento é facilmente controlada e a reação de lixiviação é mais eficaz em comparação com o ar. Além disso, a recuperação de Cobre aumenta com o aumento da concentração de ácido sulfúrico (YANG; LIU; YANG, 2011).

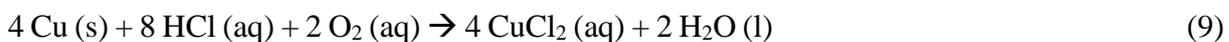
Foram realizados experimentos de lixiviação de Cobre em resíduos de placas de circuito impresso com o uso de solução de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio. Os pesquisadores realizaram um planejamento fatorial com três variáveis (concentração de ácido sulfúrico, volume de peróxido de hidrogênio e temperatura) e dois níveis, com 3 repetições no ponto central. Como resultado obtiveram uma taxa de 76,12% na extração de cobre no ponto ótimo (2 mol/L ácido sulfúrico, 20 mL de peróxido de hidrogênio 30% e 30°C) e realizando uma segunda lixiviação obtiveram 90% de extração de Cu. Concluiu-se também que a lixiviação oxidativa deve ser conduzida sem agitação ou com taxas de agitação muito baixas para evitar a degradação do peróxido de hidrogênio (BIRLOAGA et al., 2013).

O ácido sulfúrico forma o ácido peroxissulfúrico na reação com peróxido de hidrogênio. Este é um forte oxidante para o cobre e também auxilia na dissolução de outros metais (THAKUR; KUMAR, 2020). A dissolução do cobre na presença de peróxido de hidrogênio é mostrada nas reações (6, 7 e 8) a seguir:



2.3.2.2.3 Lixiviação com Ácido Clorídrico

Na lixiviação com ácido clorídrico para dissolução de Cobre, é necessário que seja usado um agente oxidante, como peróxido de hidrogênio ou oxigênio, já que se trata de um ácido não oxidante (JADHAV; HOCHENG, 2015). A reação geral ocorre de acordo com a Equação 9.



Foi estudada a lixiviação de PCIs em 100 mL de solução de HCl 1 M, à temperatura ambiente (28°C) com agitação a 150 rpm e após 17 horas a solução se tornou azul, indicando que o cobre já estava presente na solução, porém o tempo para a reação foi longo. Assim, com a adição de peróxido de hidrogênio, foi possível dissolver o cobre em um tempo mais curto. Para isso a solução de lixiviação obedeceu a proporção 2:1:1 em volume de água, HCl (20%) e H₂O₂ (30%). O HCl apresentou uma recuperação significativa de Ag, Al, Cu e Fe. Além disso, o cobre possui maior lixiviação apenas em ambiente oxidativo (ANWER et al., 2022).

2.3.2.2.4 Lixiviação com Água-régia

Outra lixiviação bastante comum é com o uso de água régia, que consiste em uma mistura de ácido clorídrico com ácido nítrico. Essa solução é altamente corrosiva e direcionada para recuperação de metais preciosos, com foco no ouro. A reação geral é a seguinte:



Em geral, quanto mais concentrado o ácido na solução e quanto maior o tempo de lixiviação, maior a extração do metal. A Água régia é eficaz para lixiviação de Cobre, Ouro e Prata, mas sua natureza altamente corrosiva impede que seja industrialmente realizável (HSU et al., 2019).

Na indústria a água régia é usada apenas para processos de digestão, na abertura de amostras, para determinar o teor de metais preciosos e metais básicos, e não para a lixiviação de metais preciosos, pois resulta na liberação de gases tóxicos como, monóxido e dióxido de nitrogênio. Além disso, é altamente corrosiva, perigosa e resulta em alto consumo. Logo, a água régia não tem sido utilizada como lixiviante de metais (WU et al., 2017).

2.3.2.2.5 Lixiviação com Ácido Cítrico

O ácido cítrico apresentou resultados promissores para extração de Alumínio, Cobre e Chumbo. O ácido cítrico extraiu 98% de alumínio, 94% de chumbo e 85 % de cobre em 4 horas. A maior taxa de lixiviação de metais por uma solução de ácido cítrico contendo peróxido de

hidrogênio é devido à formação de ácido peroxicarboxílico, que é um oxidante forte (THAKUR; KUMAR, 2020).

O ácido cítrico recuperou cerca de 85% de Al, Cu e Pb, com solução 0,5 mol L⁻¹, 5,83% (v/v) de peróxido de hidrogênio, na temperatura de 30°C por 4 horas (THAKUR; KUMAR, 2020). O uso de um ácido orgânico combinado com H₂O₂ tem sido demonstrado como um agente de lixiviação promissor, por ser um substituto ecologicamente correto para os ácidos inorgânicos que afetam o meio ambiente (JADHAV; SU; HOCHENG, 2016).

2.3.2.2.6 Lixiviação com Cianeto

A cianetação é um método tradicional, utilizado desde 1887 para lixiviar ouro e prata (HILSON; MONHEMIUS, 2006; WU et al., 2017). Por isso, o cianeto tem sido usado para recuperar metais preciosos de resíduos de PCIs devido à sua alta taxa de recuperação e baixo custo (HAO et al., 2020).

Comparado com sistemas lixiviantes sem cianeto, a operação é eficiente, de baixo custo e amplamente utilizado na indústria (WU et al., 2017).

No entanto, grandes quantidades de complexos de cianeto são produzidas, o que gera impactos perigosos ao meio ambiente e à saúde humana, já que as águas residuais são tóxicas e prejudiciais (HAO et al., 2020; HSU et al., 2019).

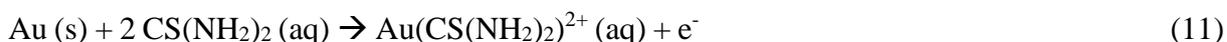
Assim, mesmo sendo o reagente mais utilizado para extração de ouro de minérios, os processos de cianetação estão sendo gradualmente substituídos por lixiviação com tioureia ou tiosulfato, devido a toxicidade letal e consumo de grandes quantidades de cianeto (BIRLOAGA et al., 2013; HILSON; MONHEMIUS, 2006).

Muitos estudos relatam uma série de acidentes ambientais que justificam a preocupação do uso de cianeto como reagente de lixiviação para extração de ouro. Por isso, são estudadas diversas alternativas à cianetação (HILSON; MONHEMIUS, 2006; HUY DO et al., 2023; RAO et al., 2020; SYED, 2012; WANG et al., 2021).

2.3.2.2.7 Lixiviação com Tioureia

A tioureia pode ser usada para lixiviar metais preciosos (principalmente ouro) de resíduos de PCIs e ganhou atenção em todo mundo devido ao seu baixo impacto ambiental (WU et al., 2017). Como possui baixa toxicidade e cinética rápida, é considerada um dos substitutos mais realistas ao cianeto para a lixiviação de ouro de resíduos de placas de circuito impresso (BIRLOAGA et al., 2013; HUY DO et al., 2023).

Sob condições ácidas, a tiouréia ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) pode ser usada para dissolver o ouro, a semi-reação de oxidação está descrita na Equação 11.



Nesse caso, há baixa estabilidade e alto consumo de reagentes (HSU et al., 2019).

A tioureia não é estável em condições ácidas e oxidantes, já que é facilmente oxidada em dissulfeto de formamidina, que se decompõe em enxofre elementar e cianamida, ou um complexo estável de sulfato férrico. Essas reações consomem grande quantidade de tioureia e apresentam grandes desvantagens (HUY DO et al., 2023). No entanto, em condições alcalinas a tioureia é estável, e alguns pesquisadores identificaram estabilizadores eficientes e vêm aprimorando a técnica, embora ainda esteja em um estágio inicial de desenvolvimento (WU et al., 2017).

No entanto, esses estabilizadores só podem inibir a decomposição irreversível da tioureia até certo ponto. No caso da lixiviação do ouro por tioureia alcalina, a taxa de lixiviação não pode atingir a taxa obtida com a lixiviação com cianeto, ou seja, o processo possui baixa eficiência, o que limita seu uso na indústria (WU et al., 2017).

Podem ser usados diferentes oxidantes no processo de lixiviação com tioureia, como peróxido de sódio, peróxido de hidrogênio, íons férricos, oxigênio, ozônio, dióxido de manganês, íons manganato e dicromato (BIRLOAGA et al., 2013). No entanto, a adição de íons férricos tem se mostrado o mais eficaz (HUY DO et al., 2023).

Mesmo que a eficácia da tioureia como reagente de lixiviação tenha sido comprovada em diversos estudos ainda existem poucas operações em larga escala e sua aplicação comercial tem disso dificultada por diversos fatores, como alto custo, instabilidade e procedimentos complexos (CUI; ZHANG, 2008; HUY DO et al., 2023; RAO et al., 2020).

2.3.2.2.8 Lixiviação com Tiosulfato

O método de lixiviação com tiosulfato tem sido reconhecido como uma alternativa promissora à cianetação quando se trata de recuperação mais limpa e segura de metais preciosos de resíduos de PCIs usando a hidrometalurgia (HUY DO et al., 2023; WU et al., 2017).

Na lixiviação com tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), a reação geral está descrita na Equação 12.

$$\text{Au (s)} + 5\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ (aq)} + \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} \text{ (aq)} \rightarrow \text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} \text{ (aq)} + \text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-} \text{ (aq)} + 4\text{NH}_3 \text{ (aq)} \quad (12)$$

Neste caso, há alta seletividade, porém, alto consumo de reagentes (HSU et al., 2019).

O tiosulfato tem sido considerado um reagente para substituir o cianeto devido a sua alta seletividade, baixa corrosividade e baixo preço. Por causa da instabilidade em ambiente ácido, o tiosulfato sempre foi usado em ambiente alcalino ($\text{pH} = 9-10,5$) (HAO et al., 2020).

A lixiviação com tiosulfato tem muitas vantagens como: é atóxico, não corrosivo e oferece alta seletividade. O principal problema envolve o alto consumo de reagente durante a extração (WU et al., 2017). Esse consumo de reagentes torna a maioria dos sistemas de tiosulfato de alto custo, apesar de seus potenciais benefícios ambientais (WU et al., 2017).

2.3.2.3 Biohidrometalurgia

A biohidrometalurgia é uma forma ecologicamente correta e econômica de tratamento de resíduos eletrônicos. Esse processo utiliza o potencial de solubilização de metais de microrganismos a partir de resíduos sólidos seguido de recuperação da solução (THAKUR; KUMAR, 2020). Com menor consumo de energia e uso mínimo de produtos químicos, este processo tornou-se uma estratégia promissora e alternativa para o processo de recuperação de metais (NITHYA; SIVASANKARI; THIRUNAVUKKARASU, 2021).

O processo biometalúrgico é bastante utilizado no processamento mineral como tecnologia alternativa para a recuperação de metais de muito baixo teor de minérios e concentrados (WATLING, 2006; ZHANG; XU, 2016). Além disso, tornou-se uma direção bem estabelecida para recuperação de metais, principalmente Cobre e Ouro, de resíduos de PCIs, e é um processo favorável devido ao baixo custo de investimento, baixo impacto ambiental e baixo consumo de energia (HSU et al., 2019; ZHANG; XU, 2016). Essa técnica pode ser resumida em duas etapas principais: a biolixiviação e a biossorção (HSU et al., 2019).

A biolixiviação utiliza microrganismos de ocorrência natural, como grupos acidófilos de bactérias (*Acidithiobacillus ferrooxidans e thiooxidans*) e fungos (*Penicillium, Aspergillus, Fusarium, Alternaria, Candida*), e seus produtos metabólicos para recuperar metais valiosos (JI et al., 2022). É uma tecnologia promissora devido à sua relação custo-benefício, baixo consumo de energia, respeito ao meio ambiente e sustentabilidade (JI et al., 2022; WU et al., 2017). Sua principal limitação é o tempo elevado para atingir altas taxas de recuperação de metais preciosos de PCI (WU et al., 2017).

A biossorção é semelhante às técnicas de recuperação de metal, mas envolve materiais biológicos (HSU et al., 2019). Ocorre um processo físico-químico e independe do metabolismo microbiano, pois envolve mecanismos como quelação, coordenação, troca iônica e complexação, para a remoção de metais da solução por materiais biológicos (HSU et al., 2019; ZHANG; XU, 2016). As interações físico-químicas ocorrem entre os íons metálicos e a superfície dos microrganismos (HSU et al., 2019).

Normalmente existem duas maneiras diferentes de biolixiviação, a heterotrófica e a autotrófica, e três grupos de microrganismos, os procariontes quimiolitotróficos

(*Acidithiobacillus thiooxidans*, *Acidithiobacillus ferrooxidans*), as bactérias heterotróficas (*Chromobacterium violaceum*, *Pseudomonas sp.*, *Bacillus megaterium*) e os fungos (*Aspergillus niger*, *Penicillium simplicissimum*) (JI et al., 2022; XIA et al., 2018). As bactérias oxidantes de ferro e enxofre são os microrganismos mais utilizados em processos biometalúrgicos (JI et al., 2022).

Os processos de biolixiviação podem ser operados de 2 maneiras: de estágio único e estágio duplo. Na técnica de estágio único, os microrganismos e os resíduos contendo metais são adicionados juntamente ao meio nutricional, assim o crescimento microbiano ocorre junto com a dissolução do metal. No entanto, na maioria dos casos, a presença de alta concentração de íons metálicos pode induzir toxicidade celular, limitar o crescimento microbiano e afetar a eficiência de recuperação. Enquanto isso, nos processos de dois estágios os microrganismos são cultivados no meio nutricional até atingir a fase estacionária do seu período de crescimento, e somente em seguida o material residual a ser reciclado é adicionado para permitir o processo de recuperação (LI et al., 2020; NITHYA; SIVASANKARI; THIRUNAVUKKARASU, 2021).

Os pesquisadores descobriram que o pH ideal para biolixiviação de Cobre de resíduos de PCIs fica na faixa entre 1,8-2,5, e que concentrações mais altas de íons Fe^{3+} levaram a taxas mais rápidas de lixiviação, alcançando 99% de extração de Cu (HSU et al., 2019; LI et al., 2020). Além disso, estudos de biolixiviação com ácido sulfúrico biológico (ácido sulfúrico produzido pelos microrganismos) foram realizados utilizando *A. thiooxidans* e sob condições ótimas, 1,6 g/L de concentração de biochar (catalisador de biocarvão de madeira de carvalho), e 16 g/L de densidade de polpa, os rendimentos de lixiviação de cobre e níquel foram de 98% e 82%, respectivamente, em um curto período de 72 horas. Conclui-se que o biochar é capaz de reduzir o tempo de biolixiviação em 2 dias (KADIVAR; POURHOSSEIN; MOUSAVI, 2021).

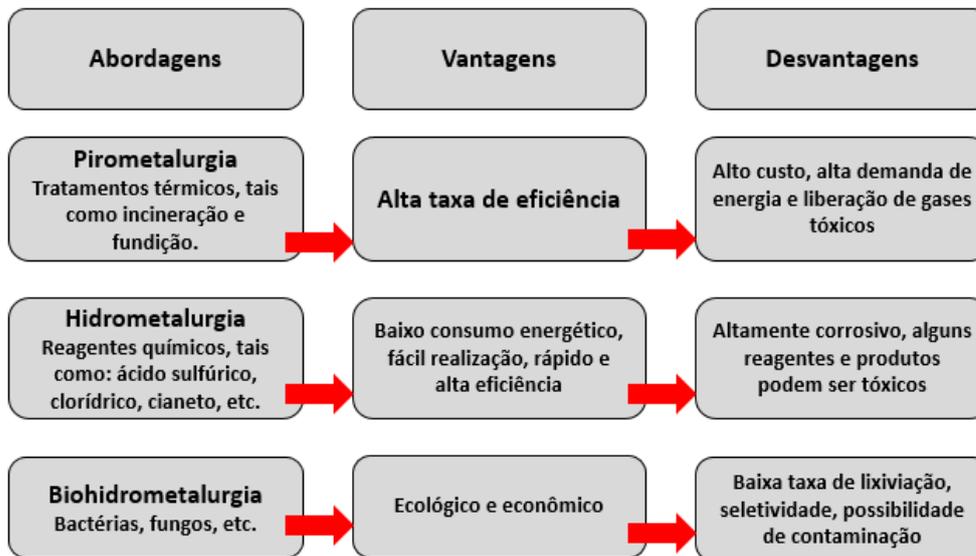
As principais desvantagens da biolixiviação são as baixas taxas de reação, a precipitação de metais durante o tratamento, os longos tempos de reação e a toxicidade bacteriana (HSU et al., 2019). E alguns fatores são significativos durante o processo como, a escolha dos microrganismos, a área de superfície, a densidade da polpa, a seleção de precursor, a temperatura e o pH.(NITHYA; SIVASANKARI; THIRUNAVUKKARASU, 2021).

2.3.3 Comparação entre os métodos convencionais

Crítérios como capacidade de extração do metal, mão de obra, necessidade de tempo, energia e compatibilidade com o meio ambiente são parâmetros que devem ser avaliados/considerados antes da utilização da técnica metalúrgica (THAKUR; KUMAR, 2020).

Algumas vantagens e desvantagens estão ilustradas na Figura 16.

Figura 16 - Vantagens e desvantagens de diferentes abordagens metalúrgicas



Fonte: Elaborado pela autora, 2023. Adaptado de (THAKUR; KUMAR, 2020).

O tratamento pirometalúrgico envolve tratamento térmico de alta velocidade e é considerado o tratamento que supera outras técnicas de gerenciamento de resíduos em escala industrial, no entanto devido a exigência de alimentação com alto teor de metais, a pirometalurgia não é a técnica mais adequada para o lixo eletrônico (THAKUR; KUMAR, 2020; XIA et al., 2018). Como também, a perda de metais na forma de escória ou pó e a emissão de gases venenosos também são uma limitação desse tratamento.

Na maioria das indústrias, a reciclagem de lixo eletrônico é restrita ao uso de processos físicos e pirometalúrgicos. No entanto, quando se comparam os métodos pirometalúrgicos com os métodos hidrometalúrgicos, estes apresentam muitas vantagens, que são: níveis baixos ou ausência de gases tóxicos liberados, pouca ou nenhuma poeira gerada, baixo consumo de energia, facilidade de realização em ambiente laboratorial e menores custos operacionais aliados a alta taxa de recuperação (CHAUHAN et al., 2018; DING et al., 2019; HSU et al., 2019; NITHYA; SIVASANKARI; THIRUNAVUKKARASU, 2021; THAKUR; KUMAR, 2020; WU et al., 2017).

No entanto, os processos hidrometalúrgicos consomem grandes quantidades de reagentes químicos, e produzem um grande volume de efluentes, e essas são as principais limitações associadas à hidrometalurgia (JI et al., 2022; LI et al., 2020; THAKUR; KUMAR, 2020). Como também requerem uma etapa de pré-tratamento em que a trituração mecânica é seguida pelo processo de triagem para que as frações metálicas possam ser expostas às ações

químicas do processo de lixiviação, assim como na biohidrometalurgia (HUY DO et al., 2023; NITHYA; SIVASANKARI; THIRUNAVUKKARASU, 2021).

A biohidrometalurgia é uma alternativa verde e econômica, no entanto possui baixa taxa de lixiviação, alta seletividade e possibilidade de contaminação (THAKUR; KUMAR, 2020). Os principais desafios no processo de biohidrometalurgia são o tempo prolongado de operação e os efeitos de toxicidade sobre os microrganismos, pois inviabilizam o processo para comercialização (JI et al., 2022; NITHYA; SIVASANKARI; THIRUNAVUKKARASU, 2021).

2.4 ÁCIDO HEXAFLUOROSSILÍCICO

O ácido hexafluorossilícico é um composto inorgânico com a fórmula H_2SiF_6 . É originado da produção de fluoreto de hidrogênio e da produção de fertilizantes de fosfato, considerado um subproduto da indústria de fertilizantes.

Os fertilizantes fosfatados, como o fosfato monoamônico - MAP e superfosfato triplo - TSP, são formados a partir de um concentrado fosfatado contendo fluorapatina ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) e sílica (SiO_2). O ácido sulfúrico (H_2SO_4) em contato com esse concentrado reage com a fluorapatina formando fluoreto de hidrogênio (HF). Assim, a sílica (SiO_2) reage com o fluoreto de hidrogênio (HF) produzindo ácido hexafluorossilícico (H_2SiF_6) como mostrado na Equação 12.



No entanto, o ácido hexafluorossilícico sofre dissociação de acordo com a Equação 13 resultando no gás tetrafluoreto de silício (SiF_4).



Este gás, quando lavado em purificadores, reage com a água para formar novamente ácido hexafluorossilícico (Equação 14).



Esse ácido é usado na fluoretação da água, em tratamento preliminar de couros e peles, e também como redutor de reflexibilidade de vidros e superfícies. Em indústrias químicas é utilizado na fabricação de outros produtos (FISPQ, 2020). É um líquido incolor a amarelo escuro, com odor penetrante, possui pH igual a 1,2, ponto de fusão menor que -20°C e ponto de ebulição igual a 108°C e é miscível em água.

Devido à sua acidez, é considerado um ácido bastante corrosivo para a maioria dos metais, e também é considerado um agente de lixiviação eficiente na reciclagem de cobre de placas de circuito impresso de telefones celulares (Lana et al., 2022).

Pesquisadores, do mesmo grupo de pesquisa do Laboratório de Processos Químicos Tecnológicos e Ambientais da UFTM, obtiveram alta taxa de recuperação de cobre em resíduos de PCIs com o uso de uma solução de lixiviação contendo ácido hexafluorossilícico. A melhor condição para extração de cobre foi de 4 horas de tratamento, com temperatura de 25 °C, utilizando 25% (v/v) de H_2SiF_6 na composição da solução (Lana et al., 2022).

O ácido hexafluorossilícico se apresenta como um bom agente de lixiviação de metais, especialmente de cobre, como também possui a capacidade de gerar gás hidrogênio na reação com metais. É considerado um reagente promissor e de baixo custo na reciclagem de lixo eletrônico, e pode ser adicionado à outras soluções ácidas lixivantes, melhorando a eficiência da reação de lixiviação. Além disso, em sua decomposição pode originar produtos como fluoreto de hidrogênio e tetrafluoreto de sílica.

2.5 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Com a técnica de planejamento de experimentos, baseados em princípios estatísticos, é possível extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil fazendo um número mínimo de experimentos. Assim, a essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que se procura (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

A primeira coisa a se fazer é realizar uma triagem e descartar as variáveis não significativas, e para isso podem ser utilizados os planejamentos fatoriais. Além disso, os planejamentos fatoriais também são usados para avaliar a influência das variáveis estudadas. Em seguida, para promover a otimização do sistema em estudo, ou seja, determinar em quais níveis as variáveis significativas estudadas promoverão maior ou menor resposta, pode ser utilizada a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR).

No planejamento fatorial, às variáveis estudadas, são atribuídos níveis. Assim, para um sistema com b níveis e k variáveis, tem-se um número b^k de experimentos. Para avaliações preliminares, muitos estudos usam de dois níveis, resultando em um planejamento 2^k . Os níveis são codificados como +1 para o superior, e -1 para o inferior, ambos adimensionais, proporcionais à localização no espaço experimental (BEZERRA et al., 2008). A equação 15 correlaciona as unidades reais e codificadas:

$$N_c = \frac{N_r - \bar{N}_m}{\frac{V}{2}} \quad (15)$$

No qual, N_c é o nível do fator codificado, N_r é o nível do fator original, N_m é o valor médio entre os níveis avaliados e $V/2$ é a metade da variação entre os níveis.

Para determinar o erro experimental do planejamento, pode-se fazer triplicatas no ponto central ou duplicatas genuínas nos ensaios. Utiliza-se a equação 16 para estimar o erro experimental.

$$s = \sqrt{\frac{v_1 s_1^2 + v_2 s_2^2 + \dots + v_m s_m^2}{v_1 + v_2 + \dots + v_m}} \quad (16)$$

No qual, η_i é o número de réplicas do i -ésimo experimento, $v_i = \eta_i - 1$ é o número de graus de liberdade de s_i^2 , e m é o número de experimentos distintos.

A partir dos dados gerados, pode-se fazer a modelagem dos mesmos por regressão linear. A equação 17 apresenta um modelo cuja função descreve os dados de um planejamento fatorial 2^3 , em que $b_0, b_1, b_2, b_3, b_{12}, b_{13}, b_{23}, b_{123}$ são coeficientes estimadores do modelo e x_1, x_2 e x_3 são os valores das variáveis codificadas (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (17)$$

Com essa primeira modelagem do sistema, é possível avaliar a significância das variáveis dentro do intervalo analisado. Para isso, se utiliza o Diagrama de Pareto (um gráfico de colunas que ordena os efeitos de acordo com seus coeficientes estimadores). Com esse gráfico, pode-se visualizar as variáveis que possuem maior influência no sistema, com nível de confiança de 95%, se as variáveis são significativas ou não, como também pode-se inferir se os efeitos influenciam positiva ou negativamente sobre os resultados.

Esse planejamento preliminar fornece informações importantes sobre a direção ao longo da qual se encontra a região ótima do sistema. Para encontrar o ponto ótimo do sistema, é necessário realizar o caminho de máxima inclinação, em que é determinada a variável de maior contribuição como referência e seus níveis são variados unitariamente, enquanto as outras variáveis são calculadas de acordo com a Equação 18, sendo b os valores dos coeficientes obtidos pelo modelo ajustado, x a variável codificada, e i e j os subíndices referentes às variáveis de referência e codificada, respectivamente.

$$\Delta x_j = \frac{b_j}{b_i} \Delta x_i \quad (18)$$

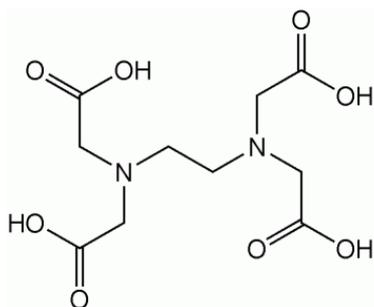
Totalizando 6 experimentos ao longo do caminho de máxima inclinação, eles são capazes de indicar um máximo ou mínimo na resposta do sistema, se houver. Em seguida, se realiza uma varredura na região ao redor desse ponto, para, assim se obter a superfície na qual o ponto ótimo do sistema está localizado.

2.6 COMPLEXAÇÃO COM EDTA PARA QUANTIFICAÇÃO DE ÍONS COBRE

2.6.1 EDTA

O ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA), com fórmula estrutural indicada na Figura 17, é um composto orgânico que age como agente quelante, muito usado em análise quantitativa, que forma complexos estáveis com a maioria dos íons metálicos na proporção 1:1 (metal: EDTA). Esse ácido atua como ligante hexadentado, ou seja, pode complexar o íon metálico através de seis posições de coordenação, através de quatro ânions carboxilato (-COO⁻), após a saída dos 4 H⁺ dos grupos carboxílicos, e também através dos dois átomos de nitrogênio (HARRIS, 2017).

Figura 17 - Fórmula estrutural do EDTA



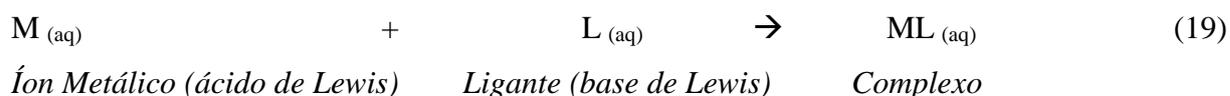
Fonte: HARRIS, 2017.

A principal aplicação prática do EDTA é como agente complexante capaz de se ligar fortemente a íons metálicos, sendo usado em diferentes processos industriais e em vários produtos de uso diário, como detergentes, produtos de limpeza e aditivos que impedem a oxidação de alimentos catalisada por íons metálicos (HARRIS, 2017).

2.6.2 Titulação complexométrica

Uma titulação complexométrica é uma titulação que se fundamenta na formação de complexos. A estequiometria é 1:1 e independente da carga do íon. O EDTA é o agente de complexação mais usado em química analítica, metais em sua forma iônica podem ser determinados quantitativamente pelo EDTA pela titulação direta ou por uma sequência de reações indiretas (HARRIS, 2017).

Um íon metálico reage com ligante formando um complexo suficientemente estável, de acordo com a Equação 19.



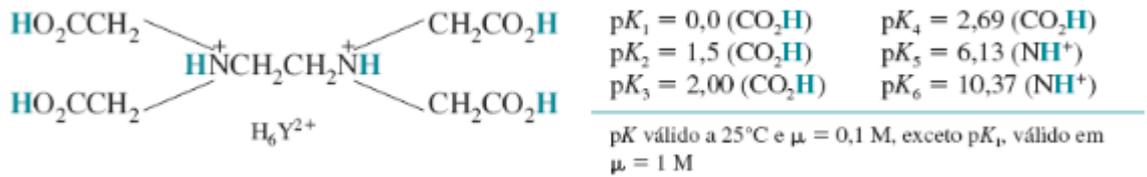
Os íons metálicos são ácidos de Lewis, receptores de pares de elétrons de um ligante doador de elétrons que são bases de Lewis.

Ligante é um íon ou molécula que forma uma ligação covalente com um cátion ou átomo metálico neutro por meio da doação de um par de elétrons que é compartilhado por ambos.

Os ligantes podem ser classificados em monodentados/unidentados, ou seja, são aqueles que se ligam a um íon por um grupo contido na sua estrutura. Os principais ligantes monodentados são: água, amônia, cianeto, íons haletos, que formam aminocomplexos (diaminoprata), complexos de cianeto (hexacianoferrato), complexos de halogenetos (dicloroargentato), entre outros. Como também podem ser classificados em multidentados ou quelantes, que são aqueles que se ligam a um íon por dois ou mais grupos contidos na sua estrutura. Os principais ligantes quelantes são: etilenodiamino (bidentado), adenosina tripfosfato (ATP) (tridentado) e o ácido etilenodiamino tetracético (EDTA) (hexadentado) (HARRIS, 2017)

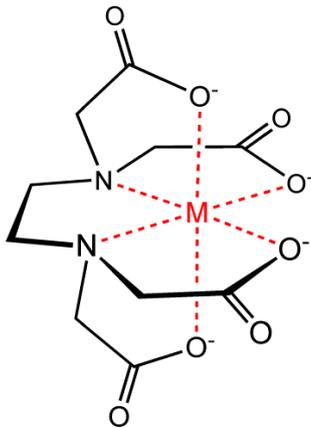
Na titulação complexométrica com EDTA, o ácido etilenodiamino tetracético é um sistema hexaprótico, H_6Y^{2+} , e em soluções aquosas dissocia-se produzindo espécies aniônicas. Assim, os átomos de hidrogênio, representados na Figura 18, são removidos para a formação de complexos metálicos e possuem valores de pK diferentes, os 4 primeiros correspondem aos prótons da carboxila e os 2 últimos aos prótons dos grupos amônio. A estrutura geral da molécula de EDTA complexada com um metal está ilustrada na Figura 19.

Figura 18 - Átomos de hidrogênio e seus respectivos valores de pK.



Fonte: HARRIS, 2017.

Figura 19 - Complexação de um metal com EDTA

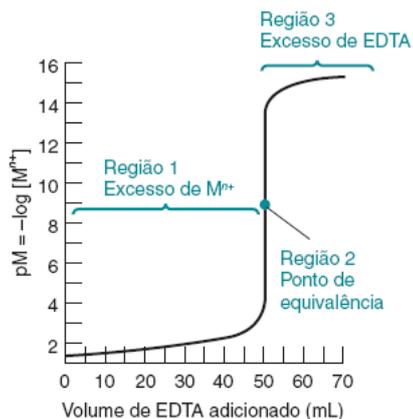


Fonte: HARRIS, 2017.

2.6.3 Curvas de titulação com EDTA

A curva de titulação com EDTA, é semelhante àquela do valor de pH contra o volume de titulante em uma titulação ácido-base. Assim, é um gráfico de $pM = -\log [M^{n+}]$ em função do volume de EDTA adicionado. Há três regiões distintas na curva de titulação, conforme indica a Figura 20.

Figura 20 - As três regiões em uma curva de titulação com EDTA.



Fonte: HARRIS, 2017.

Considerando que a reação de titulação é:



No qual, K_f' é a constante de formação efetiva no pH estabelecido da solução.

Há 3 regiões nessa curva de titulação:

Região 1: Antes do Ponto de Equivalência → Há um excesso de íons M^{n+} em solução após o EDTA ter sido consumido.

Região 2: No ponto de Equivalência → Há exatamente a mesma quantidade de EDTA e de metal em solução, ou seja, $[M^{n+}] = [EDTA]$.

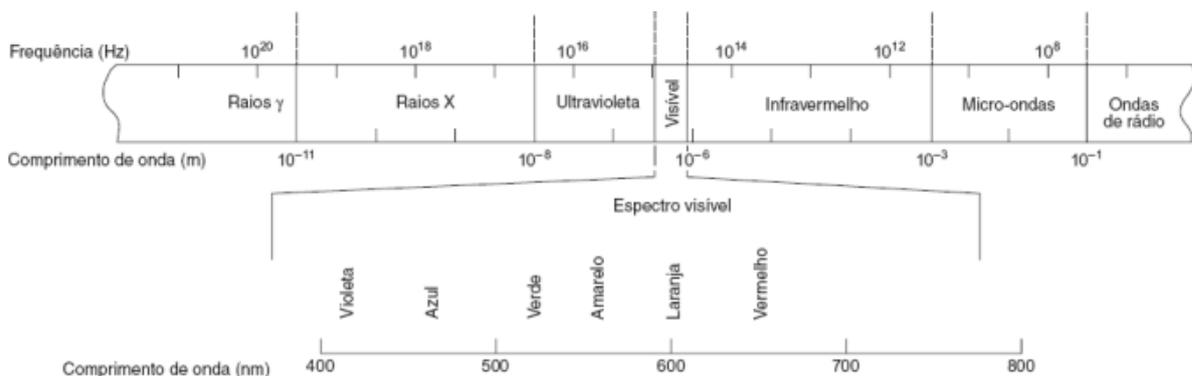
Região 3: Após o ponto de equivalência → Há excesso de EDTA, e todo íon metálico está na forma complexada MY^{n-4} .

2.7 ESPECTROFOTÔMETRO UV-VIS

Toda técnica que envolve a utilização da luz para medir concentrações de espécies químicas é chamada de espectrofotometria. Um procedimento baseado na absorção da luz visível é chamado de colorimetria. Logo, a técnica que relaciona o espectro de luz ultravioleta e visível é chamada, também, de espectrofotometria UV-Vis (HARRIS, 2017).

As regiões do espectro eletromagnético estão assinaladas na Figura 21. Nessa figura, pode-se notar que a luz visível (tipo de radiação eletromagnética que é vista pelo olho humano) representa apenas uma parte muito pequena do espectro eletromagnético, entre 400 e 800 nm.

Figura 21 - Regiões do espectro eletromagnético



Fonte: HARRIS, 2017.

Quando a luz é absorvida por uma amostra, a energia radiante do feixe de luz diminui. A energia radiante (P) é a energia por segundo por unidade de área do feixe de luz. Essa luz passa por um monocromador com um determinado comprimento de onda. A luz com um único

comprimento de onda é denominada monocromática. A luz monocromática, com uma energia radiante P_0 , atinge uma amostra de espessura b . A energia radiante do feixe que sai do outro lado da amostra é P . Parte da luz pode ser absorvida pela amostra, de modo que $P \leq P_0$.

A transmitância (T) é definida como a fração de luz original que passa pela amostra (Equação 21).

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (21)$$

O valor de T está entre 0 e 1. A absorbância é definida como a fração de luz que é absorvida pela substância. Assim, a absorbância é definida pela Equação 22.

$$A = \log\left(\frac{P_0}{P}\right) = -\log T \quad (22)$$

A absorbância é muito importante, pois ela é diretamente proporcional à concentração (c) da espécie que absorve a luz na amostra. A Lei de Beer (Equação 23) relaciona o valor da absorbância com a concentração da substância, e expressa a essência da espectrofotometria quando aplicada à química analítica.

$$A = \epsilon bc \quad (23)$$

O uso de um espectrofotômetro, normalmente, exige a elaboração de uma curva de calibração padrão. Para construir essa curva é necessário realizar a leitura de uma solução formada por uma quantidade conhecida da substância de interesse, lida pelo aparelho (HARRIS, 2017). Primeiramente, deve-se determinar qual comprimento de onda ótimo para a leitura de absorbância para o analito de interesse, por meio de uma varredura de comprimento de onda. Em seguida, a absorbância é plotada no gráfico em função da concentração do analito, obtendo-se uma reta, caso a Lei de Beer-Lambert seja atendida (VOGUEL, 1981). O gráfico e a equação obtidos podem ser usados em outras determinações que considerem as mesmas condições experimentais e o mesmo analito.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo estudar o processo hidrometalúrgico de extração de Cobre, presente em placas de circuito impresso de computadores, utilizando como agentes lixiviantes, ácido clorídrico e ácido hexafluorossilícico em conjunto com peróxido de hidrogênio.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar a eficiência da solução de lixiviação composta por ácido hexafluorossilícico, ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio, no processo de extração de cobre presente nas placas de circuito impresso.
- Realizar a otimização do processo em relação à solução proposta, e às condições operacionais para maior extração de Cobre das placas de circuito impresso
- Confirmar a produção de gás hidrogênio por meio dessa reação de lixiviação.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta seção foram abordados todos os materiais, reagentes, equipamentos e procedimentos utilizados para execução dos experimentos propostos neste trabalho. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Processos Químicos, Tecnológicos e Ambientais, situado no Instituto de Ciências e Tecnologia – Campus 1, (ICTE) da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, em Uberaba-MG.

4.1 PRÉ-TRATAMENTO DAS PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO

Foram utilizadas placas de circuito impresso de computadores de mesa obsoletas que seriam descartadas (Figura 22), sendo então chamadas de resíduos de placas de circuito impresso de computadores. Essas placas foram doadas ao Laboratório de Processos Químicos, Tecnológicos e Ambientais pelo Instituto Agronelli de Desenvolvimento Social com sede em Uberaba-MG.

Figura 22 - Placas de circuito impresso de computadores de mesa doadas para pesquisa

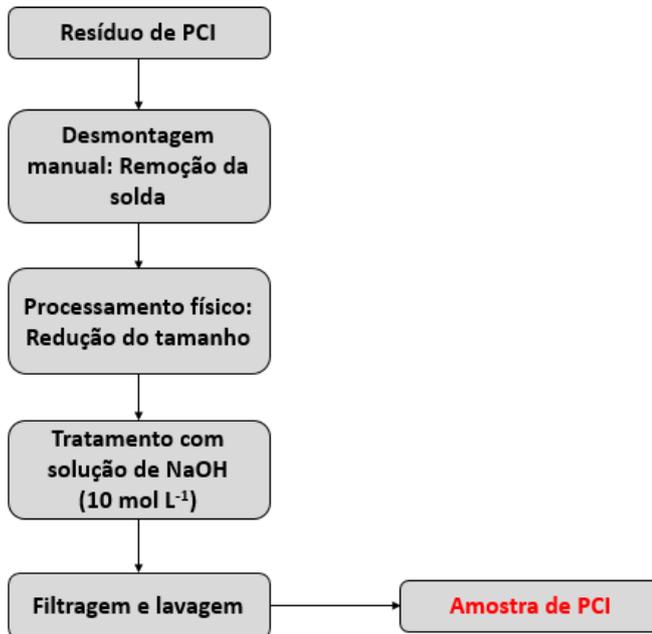


Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

4.1.1 Pré-tratamento

O pré-tratamento é composto por várias etapas, conforme a Figura 23.

Figura 23 - Fluxograma do pré-tratamento das placas de circuito impresso



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

A primeira etapa consiste na remoção manual dos componentes eletrônicos com a utilização de um soprador térmico ($T > 300^{\circ}\text{C}$), um alicate de bico curvo e uma morsa de bancada, para que a superfície fique lisa e os componentes sejam descartados da forma correta. Foi utilizado um soprador, pois a solda quando exposta ao calor funde-se, facilitando a retirada dos componentes. Em seguida, foi realizado o corte em tiras dessas placas usando uma serra de fita de bancada, da marca Lynus, modelo Hobby SFM-250. E por fim, as tiras de placas foram cortadas em quadrados e reduzidas a tamanhos menores que 2 mm, com a utilização de alicates de corte (Figura 24).

Antes de iniciar os processos de lixiviação, as placas cortadas foram submetidas a um banho com solução de hidróxido de sódio ($\text{NaOH} - 10 \text{ mol L}^{-1}$) por 24 horas. Foi utilizada uma bomba à vácuo, um enlenmeyer de vidro de 500 mL, um funil de vidro e um papel de filtro com porosidade de $28 \mu\text{m}$ (Quanty®).

Figura 24 - Demonstração das placas cortadas



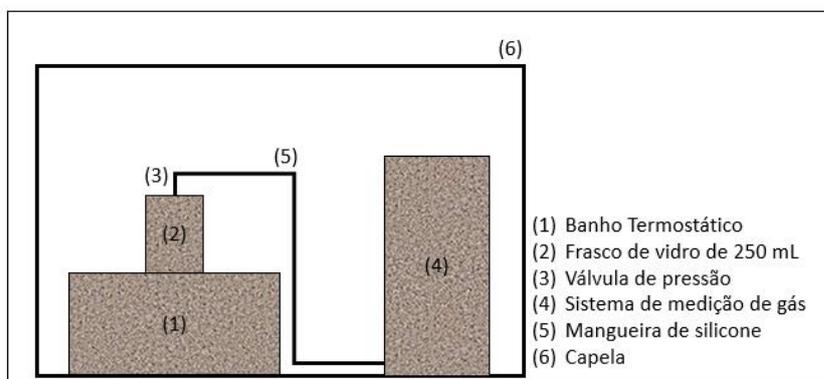
Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

4.2 REAÇÕES DE LIXIVIAÇÃO

As reações de lixiviação estudadas foram realizadas com a utilização de um aparato experimental apropriado para promover o controle da temperatura do experimento, como também para medir o volume e evitar escape de gás produzido.

Para isso, o sistema foi fechado com o uso de uma válvula de pressão ligada ao frasco de vidro, onde foram inseridas a solução de lixiviação e a amostra de placas de circuito impresso, em cada experimento. Esse frasco de vidro foi colocado em banho-maria dentro de um banho termostático, para controle da temperatura. Além disso, o frasco com a válvula de pressão foi conectado a uma mangueira de silicone, que direciona o fluxo de gás para o sistema de medição de gás. Esse sistema consiste em uma proveta invertida preenchida com água. Todo o sistema experimental foi montado dentro da capela, como ilustrado na Figura 25.

Figura 25 - Sistema experimental para reações de lixiviação e produção de gás



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

4.3 TESTES PRELIMINARES: ÁCIDO CLORÍDRICO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Foram realizados experimentos iniciais para avaliação da capacidade de lixiviação e produção de gás das soluções propostas.

Para isso, foi testada a solução de ácido clorídrico com peróxido de hidrogênio, na ausência de ácido hexafluorossilícico. O peróxido de hidrogênio é um agente oxidante, e combinado com ácidos, na preparação da solução de lixiviação, é capaz de aumentar as taxas de lixiviação (BIRLOAGA et al., 2013; HSU et al., 2019; THAKUR; KUMAR, 2020; YANG; LIU; YANG, 2011).

Os resultados obtidos nessas avaliações guiaram a escolha das variáveis e das condições operacionais para o planejamento fatorial 2^k , com 3 variáveis, realizado em seguida, para análise dos efeitos e significância de cada variável.

Foram utilizados os seguintes reagentes:

- Placas de circuito impresso com tamanhos médios inferiores a 2 mm (10g);
- Solução de ácido clorídrico – 1 mol L^{-1} (100 mL);
- Peróxido de hidrogênio 35% (20 mL);

A solução de ácido clorídrico e o peróxido de hidrogênio foram adicionados ao frasco de vidro contendo as placas e sua tampa foi fechada. Nesse experimento as placas foram submetidas ao tratamento com NaOH (10 mol L^{-1}) por 24 horas, lavadas com água destilada e filtradas, para remover qualquer resíduo de hidróxido de sódio. Então, o frasco foi colocado em banho-maria dentro do banho termostático com a temperatura já constante (30°C). A mangueira foi conectada ao sistema de medição de gás e a válvula do frasco foi aberta. Foi iniciada a medida do tempo, e finalizado 24 horas depois. O volume de gás produzido foi monitorado e anotado.

Ao fim do tempo de lixiviação, a válvula do frasco foi fechada, o banho termostático desligado e a solução lixiviada foi submetida a uma filtração à vácuo. As placas que ficaram no filtro foram levadas para uma estufa à 60°C para completa secagem do material. A solução lixiviada foi armazenada em um frasco para posterior quantificação da concentração de íons Cobre (II).

Para a quantificação da concentração de íons Cobre (II) presentes nas soluções lixiviadas foi realizado o procedimento de titulação complexométrica com EDTA. Assim para preparar essa solução com concentração ideal e compatível com o teor de Cobre presente na solução lixiviada foram necessários alguns cálculos.

A taxa de sólido/líquido na solução inicial é igual a 1:12. Se em 10 gramas de placas, cerca de 20 % é constituído por Cobre (JING-YING; XIU-LI; WEN-QUAN, 2012; KAYA,

2016; WU et al., 2017), tem-se, no máximo, 2 gramas de Cobre (0,0315 mol) em 120 mL de solução. Como foram usados, na titulação, 20 mL de solução lixiviada, tem-se um máximo de cobre igual a, aproximadamente, 0,005 mol de Cobre.

Como a reação de complexação do Cobre com EDTA acontece com estequiometria 1:1, é preciso de uma quantidade máxima, em mols, de EDTA igual a 0,005 mol, logo uma concentração de EDTA igual a 0,05 mol L⁻¹ foi satisfatória.

No erlenmeyer foram colocados a solução lixiviada, a solução tampão e o indicador PAN, enquanto que na bureta foi colocada a solução de EDTA 0,05 mol L⁻¹. O pH da solução lixiviada foi igual a 4,2. Esse experimento foi realizado em triplicata.

4.4 PLANEJAMENTO FATORIAL 2^k, COM k=3, PARA REAÇÃO DE LIXIVIAÇÃO COM ÁCIDO CLORÍDRICO E ÁCIDO HEXAFLUOROSILÍSSICO

Testes preliminares guiaram a escolha das variáveis, dos níveis estudados e das condições operacionais para esses experimentos. Assim como trabalhos recentes de lixiviação de cobre de pesquisadores do mesmo grupo de pesquisa do laboratório de processos químicos, tecnológicos e ambientais (LANA et al., 2022).

As soluções de lixiviação foram compostas por ácido hexafluorossilícico (H₂SiF₆), ácido clorídrico (HCl) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂ - 35 volumes). As amostras de PCIs foram submetidas ao processo de pré-tratamento completo por 24 horas. Nesses experimentos foi analisada a concentração de íons Cobre (II) (variável de resposta) extraídos das amostras, e não foi avaliada a produção de gás.

Assim, foi realizado um planejamento estatístico para guiar a execução dos experimentos, com o objetivo de obter o máximo de informações válidas com o menor número de experimentos (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Os experimentos seguiram um planejamento fatorial 2^k, sendo k = 3, com 4 réplicas no ponto central. Esse tipo de planejamento fatorial é útil nos estágios iniciais de um trabalho experimental, pois esse procedimento fornece o menor número de corridas com os quais as 3 variáveis podem ser estudadas em um planejamento fatorial completo, ou seja, são amplamente usados em experimentos de varredura de variáveis. Além disso, o planejamento 2^k com pontos centrais é uma excelente maneira de se obter uma indicação de curvatura (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Foi utilizado o software Statística®10, e a variável de resposta, concentração, em mol.L⁻¹, de íons Cobre (II) extraídos na solução lixiviada foi obtida pela titulação complexométrica com EDTA. Foram avaliadas as variáveis temperatura, concentração de ácido clorídrico, em

mol.L⁻¹, e volume de ácido hexafluorossilícico na solução de lixiviação. As variáveis e seus níveis são mostrados na Tabela 8.

Tabela 7 - Variáveis e níveis utilizados no planejamento fatorial 2^k, sendo k = 3, com 4 réplicas no ponto central

Variáveis		Níveis		
Reais	Codificadas	-1	0	+1
Concentração de HCl (mol L ⁻¹)	X ₁	1 mol.L ⁻¹	2 mol.L ⁻¹	3 mol.L ⁻¹
Volume de H ₂ SiF ₆ (mL)	X ₂	10 mL	20 mL	30 mL
Temperatura(°C)	X ₃	30 °C	35 °C	40 °C

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Nos experimentos foram utilizados um volume total de solução ácida de 100 mL, divididos da seguinte forma: 50 mL de solução de ácido clorídrico, 30 mL de solução de ácido hexafluorossilícico, ou seja, quando usados 10 ou 20 mL de ácido hexafluorossilícico, os respectivos 20 ou 10 mL restantes foram completados com água destilada, e 20 mL de peróxido de hidrogênio (35 volumes). Essa solução foi denominada de solução de lixiviação. A fração de placas utilizadas em cada experimento foi igual a 1:10, ou seja, foram usadas 10 gramas de placas de circuito impresso, com granulometria menor que 2 mm, para 100 mL de solução de lixiviação.

Em um erlenmeyer foram inseridas a solução de lixiviação e a amostra de placas de circuito impresso tratadas, e este foi colocado em banho-maria dentro de um banho termostático. Estudos indicam que a utilização em conjunto de ácido e de peróxido de hidrogênio aumenta a eficiência de extração dos metais presentes nas PCI (JADHAV; HOCHENG, 2015). A matriz de planejamento experimental está descrita na Tabela 9.

Finalizado o tempo de cada experimento, igual a 24 horas, as soluções foram levadas para um banho de gelo, com objetivo cessar a reação. Em seguida, o conteúdo de cada erlenmeyer foi submetido ao processo de filtração à vácuo. Assim, a solução lixiviada, resultante do processo de filtração, foi armazenada em um frasco para posterior quantificação de íons Cobre (II) por titulação complexométrica com EDTA. As placas que ficaram retidas no filtro de papel foram transferidas para um vidro de relógio e levadas para uma estufa à 60°C para completa secagem do material.

Tabela 8 - Matriz de planejamento experimental do planejamento fatorial 2^k , sendo $k = 3$, com 4 réplicas no ponto central

Experimento	Concentração de HCl (mol.L⁻¹)	Volume de H₂SiF₆ (mL)	Temperatura (°C)
1	-1 (1 mol.L ⁻¹)	-1 (10 mL)	-1 (30°C)
2	+1 (3 mol.L ⁻¹)	-1 (10 mL)	-1 (30°C)
3	-1 (1 mol.L ⁻¹)	+1 (30 mL)	-1 (30°C)
4	+1 (3 mol.L ⁻¹)	+1 (30 mL)	-1 (30°C)
5	-1 (1 mol.L ⁻¹)	-1 (10 mL)	+1 (40°C)
6	+1 (3 mol.L ⁻¹)	-1 (10 mL)	+1 (40°C)
7	-1 (1 mol.L ⁻¹)	+1 (30 mL)	+1 (40°C)
8	+1 (3 mol.L ⁻¹)	+1 (30 mL)	+1 (40°C)
9	0 (2 mol.L ⁻¹)	0 (20 mL)	0 (35°C)
10	0 (2 mol.L ⁻¹)	0 (20 mL)	0 (35°C)
11	0 (2 mol.L ⁻¹)	0 (20 mL)	0 (35°C)
12	0 (2 mol.L ⁻¹)	0 (20 mL)	0 (35°C)

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

A partir da análise estatística dos resultados obtidos em cada experimento é possível avaliar a influência e significância estatística das variáveis, na variável de resposta: concentração, em mol L⁻¹, de íons Cobre (II) extraídos na solução lixiviada obtida pela titulação complexométrica com EDTA.

4.5 PLANEJAMENTO FATORIAL 2^k , $k=2$, PARA REAÇÃO DE LIXIVIAÇÃO COM ÁCIDO CLORÍDRICO E ÁCIDO HEXAFLUOROSILÍSSICO

Para alcançar maiores valores de taxa de lixiviação, com consequente, maior concentração de íons Cobre (II) extraídos, foi proposto um novo planejamento fatorial 2^k , com 2 variáveis, e réplicas em todos os pontos. Além de aumentar o tempo de pré-tratamento com solução de NaOH para 144 horas, equivalente a 6 dias.

Assim, a temperatura, como já comprovado seu efeito positivo e significativo na resposta, foi fixada e mantida constante no seu nível +1, igual a 40 °C. As variáveis utilizadas foram, concentração de ácido clorídrico e volume de ácido hexafluorossilícico, enquanto que o volume de peróxido de hidrogênio continuou constante. A variável de resposta também

continuou sendo a concentração de íons Cobre (II) extraídos na solução lixiviada. As variáveis e seus níveis são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 - Variáveis e níveis utilizados no planejamento fatorial 2^k , sendo $k = 2$, com réplicas em todos os pontos

Variáveis		Níveis	
Reais	Codificadas	-1	+1
Concentração de HCl (mol L ⁻¹)	X ₁	1 mol.L ⁻¹	3 mol.L ⁻¹
Volume de H ₂ SiF ₆ (mL)	X ₂	10 mL	30 mL

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

O procedimento experimental foi realizado da mesma maneira que foi feito no planejamento fatorial 2^k , com 3 variáveis. A matriz de planejamento experimental está descrita na Tabela 10.

A partir da análise estatística dos resultados obtidos em cada experimento foi possível avaliar a influência e a significância estatística das variáveis indicadas na Tabela 9, na variável de resposta: concentração, em mol L⁻¹, de íons Cobre (II) extraídos da amostra de placas na solução lixiviada, obtida por análise no espectrofotômetro UV-Visível.

Tabela 10 - Matriz de planejamento experimental do planejamento fatorial 2^k , sendo $k=2$, com réplicas em todos os pontos

Experimento	Concentração de HCl (mol L ⁻¹)	Volume de H ₂ SiF ₆ (mL)
1	-1 (1 mol.L ⁻¹)	-1 (10 mL)
2	+1 (3 mol.L ⁻¹)	-1 (10 mL)
3	-1 (1 mol.L ⁻¹)	+1 (30 mL)
4	+1 (3 mol.L ⁻¹)	+1 (30 mL)
5	-1 (1 mol.L ⁻¹)	-1 (10 mL)
6	+1 (3 mol.L ⁻¹)	-1 (10 mL)
7	-1 (1 mol.L ⁻¹)	+1 (30 mL)
8	+1 (3 mol.L ⁻¹)	+1 (30 mL)

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

4.6 CAMINHO DE MÁXIMA INCLINAÇÃO

Para realizar a otimização do valor da variável de resposta, concentração de íons Cobre (II) extraídos, ou seja, encontrar o ponto ótimo em que a resposta possui um valor máximo nas condições do experimento, foi realizado o caminho de máxima inclinação, utilizando os conceitos da Metodologia de Superfície de Resposta.

Assim foi construída a Tabela 11, com utilização da Equação 26 do modelo ajustado do planejamento fatorial 2^k , com 2 variáveis, e com a Equação 18.

Tabela 11 - Caminho de máxima inclinação para o modelo do planejamento 2^k , com 2 variáveis

Etapa	X1	X2	Concentração de HCl	Volume de H₂SiF₆
Centro (1)	0	0	2 mol L ⁻¹	20 mL
Centro + Δ (2)	+1	-0,23	3 mol L ⁻¹	17,7 mL
Centro + 2Δ (3)	+2	-0,46	4 mol L ⁻¹	15,4 mL
Centro + 3Δ (4)	+3	-0,69	5 mol L ⁻¹	13,1 mL
Centro + 4Δ (5)	+4	-0,92	6 mol L ⁻¹	10,8 mL
Centro + 5Δ (6)	+5	-1,15	7 mol L ⁻¹	8,5 mL

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

A variável concentração de ácido clorídrico apresenta o maior coeficiente em módulo no modelo, por isso foi escolhida como a base. A base tem seu deslocamento de 1 unidade, para mais ou para menos. O deslocamento da outra variável é calculada pela Equação 18. Os deslocamentos codificados são convertidos de volta às unidades originais e os novos níveis das variáveis são determinados.

E então esses experimentos foram realizados seguindo o mesmo procedimento experimental dos planejamentos fatoriais. Foi realizado o pré-tratamento com solução de NaOH por 144 horas, como também utilizado 20 mL de peróxido de hidrogênio, com temperatura de 40 °C, em todos os experimentos, com duração de 24 horas. Os resultados de concentração de íons Cobre (II) foram analisados pelo espectrofotômetro UV-Vis.

4.7 AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE GÁS COM A SOLUÇÃO DE LIXIVIAÇÃO

Para avaliar a produção e a composição do gás, na reação de lixiviação entre a amostra de placas de circuito impresso e a solução de lixiviação, composta por ácido clorídrico, ácido

hexafluorossilícico e peróxido de hidrogênio, foi realizado um experimento de lixiviação com as seguintes condições:

- Concentração de ácido clorídrico igual a 3 mol L^{-1}
- Volume de ácido hexafluorossilícico igual a 17,7 mL
- Volume de peróxido de hidrogênio igual a 20 mL
- Temperatura igual a 40°C
- Amostra de placas de circuito impresso (10 g) com pré-tratamento por 144 horas.

Esse experimento foi realizado seguindo o procedimento experimental completo, com utilização do frasco com a mangueira ligada a um sistema de coleta de amostras em ampolas gasométricas, para posterior análise por cromatografia gasosa.

4.8 CONCENTRAÇÃO DE ÍONS COBRE (II) NA SOLUÇÃO LIXIVIADA

4.8.1 Titulação complexométrica com EDTA

Para analisar a concentração de íons Cobre (II) presente nas soluções lixiviadas foi utilizada a técnica de titulação complexométrica com EDTA nas amostras finais de cada experimento. Foi necessário preparar uma solução de EDTA com concentração ideal e compatível com o teor de Cobre previsto de estar presente na quantidade de solução lixiviada analisada, de acordo com a literatura. Foram utilizados os seguintes reagentes:

- Solução de EDTA sal dissódico PA, de massa molar igual a $372,24 \text{ g mol}^{-1}$ e fórmula molecular, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, com concentração igual a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.
- Indicador metalocrômico 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN);
- Solução de NaOH, 10 mol L^{-1} ;
- Solução tampão de ácido acético-acetato de sódio, molaridade igual a 3 mol L^{-1}
- Água destilada;
- Solução lixiviada;

Dentro de um erlenmeyer foram inseridos: 20 mL da solução lixiviada resultante de cada experimento, 80 mL de água destilada, 6 gotas do indicador metalocrômico PAN, a solução tampão, de 5 a 7 mL de solução de NaOH (10 mol L^{-1}) para elevar o pH da solução a ser titulada. Isso porque, quando se utiliza o indicador metalocrômico PAN, o pH da solução deve estar entre 3,5 e 7 (HARRIS, 2017). Assim, o pH da solução contida no erlenmeyer foi medido e mantido nesse intervalo, com auxílio de um medidor de pH.

Além disso, a solução de EDTA, $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, foi colocada na bureta e o processo de titulação foi iniciado. Essa análise foi realizada em triplicata.

4.8.2 Espectrofotometria UV-Visível

Para determinar a concentração de íons Cobre (II) nas soluções lixiviadas foram realizadas análises no espectrofotômetro UV-Vis. Para isso foram preparadas soluções de Sulfato de Cobre penta hidratado com concentrações conhecidas de íons Cu^{+2} . Foi feita a varredura de comprimento de onda e identificado o $\lambda_{\text{máx}} = 610 \text{ nm}$. Os valores de absorvância de todas essas soluções foram medidas e foi construída a curva de calibração, que consiste em um gráfico da absorvância em função da concentração do analito em solução aquosa.

A curva de calibração possui equação da reta descrita na Equação 24, e coeficiente de correlação igual a 0,9999, logo atende a Lei de Beer e pode ser utilizada em outras determinações que considerem as mesmas condições experimentais e o mesmo analito.

$$y = 0,6369x + 0,0247 \quad (24)$$

Em que, y é a concentração de íons Cobre (II) e x é o valor da absorvância média.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico foram inseridos os resultados obtidos com o teste preliminar com ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio, com o planejamento fatorial com 3 e 2 variáveis, com o caminho de máxima inclinação e com a avaliação da produção de gás com a reação de lixiviação utilizando ácido hexafluorossilícico.

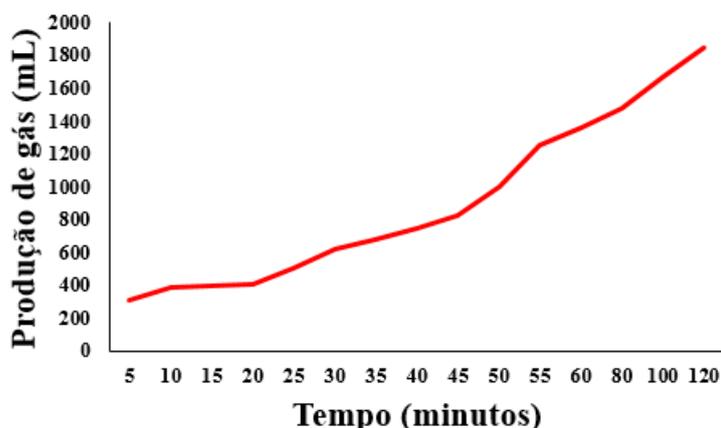
5.1 TESTES PRELIMINARES: ÁCIDO CLORÍDRICO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

5.1.1 Produção de gás

O pré-tratamento com solução de NaOH foi capaz de remover parte do epóxi presente nas placas, e deixar a fina camada de cobre mais exposta (ANWER et al., 2022).

Desde o fechamento do frasco e abertura da válvula de gás, houve produção contínua de gás, sendo que nos primeiros 120 minutos de experimento foram produzidos $1845 \pm 10 \text{ mL}$ de gás, como pode ser visto na Figura 26. Ao final de 24 horas foram produzidos um total de $2295 \pm 10 \text{ mL}$.

Figura 26 - Produção de gás em função do tempo para a reação de lixiviação com ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio.



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

5.1.2 Concentração de íons cobre (II) na solução lixiviada

O valor médio de EDTA gasto até a solução mudar de cor foi de $1,133 \text{ mL} \pm 0,058$. Então, se foram gastos $5,67 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ de EDTA, na solução lixiviada têm-se $5,67 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ de íons Cu (II) em 20 mL de solução lixiviada. Então a concentração de íons Cobre (II) na solução lixiviada é igual a $2,83 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Assim, a reação de lixiviação de placas de circuito impresso com solução de ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio nas condições em que foram feitas recuperou, aproximadamente, 1 % de íons Cobre em solução.

Logo, foi possível constatar que a reação entre os reagentes, solução de ácido clorídrico (1 mol L^{-1}) e peróxido de hidrogênio (20 mL – 35 volumes), com as amostras de placas de circuito impresso, a 30°C , é capaz de produzir gás e lixiviar o cobre presente nessas placas. No entanto, a taxa de lixiviação é baixa nessas condições. Com essas informações, um planejamento fatorial 2^k , com 3 variáveis, foi proposto com as seguintes medidas:

- Usar soluções de ácido clorídrico com concentrações maiores;
- Aumentar a temperatura, para avaliar se seu aumento é capaz de melhorar a taxa de lixiviação;
- Adicionar ácido hexafluorossilícico, para avaliar se sua presença é capaz de aumentar a taxa de lixiviação;
- Manter o pré-tratamento com NaOH por 24 horas;
- Manter o volume de peróxido de hidrogênio já utilizado.

5.2 PLANEJAMENTO FATORIAL 2^k , $k=3$, PARA AVALIAÇÃO DOS EFEITOS NA REAÇÃO DE LIXIVIAÇÃO DE COBRE COM ÁCIDO CLORÍDRICO E ÁCIDO HEXAFLUOROSILÍSSICO

Com a titulação complexométrica é possível identificar a quantidade de cobre que está presente na solução lixiviada por meio da complexação dos íons Cu^{+2} disponíveis com a solução de EDTA, e essa é a variável resposta. O EDTA complexa com íons cobre na proporção de 1:1 (HARRIS, 2001), ou seja, ao fim da titulação, o número de mols de EDTA gastos na titulação até a solução contida no erlenmeyer mudar de cor (ponto de viragem do indicador) é igual ao número de mols de íons Cu^{+2} presentes na solução lixiviada.

Assim, com o volume de EDTA gasto com concentração conhecida, é possível calcular o número de mols de EDTA que foram necessários para complexar todos os íons Cu^{+2} presentes na solução lixiviada. Esse número de mols de Cobre obtidos são referentes a 20 mL de solução lixiviada.

Para avaliar os efeitos da concentração de HCl, do volume de ácido hexafluorossilícico (H_2SiF_6) e da temperatura sobre a taxa de lixiviação, ou seja, a concentração de íons Cu^{+2} extraídos em solução lixiviada, o planejamento fatorial 2^k , com 3 variáveis e 4 réplicas no ponto central, foi analisado estatisticamente, com auxílio do software. Os resultados obtidos pela titulação complexométrica são mostrados na Tabela 12.

Logo, foi possível obter o modelo de regressão, ou modelo estatístico, a significância de cada variável estudada e seus respectivos efeitos na variável resposta. Assim como, o diagrama de Pareto e as superfícies de resposta.

Pode-se notar que o experimento que apresentou a maior remoção de íons Cu^{+2} foi aquele em que a concentração de HCl, o volume de H_2SiF_6 e temperatura estavam no nível +1. Enquanto que o experimento que apresentou a menor taxa de remoção de íons cobre foi aquele em que as mesmas variáveis estavam no nível -1. A partir do cálculo dos efeitos de cada variável (Tabela 13), observa-se que todas as variáveis são consideradas significativas e com efeitos positivos, sendo a concentração de ácido clorídrico o efeito dominante, seguida da temperatura e depois do volume de ácido hexafluorossilícico, visto que o valor de p foi abaixo de 0,05.

O diagrama de Pareto apresenta de forma rápida e clara os efeitos que são estatisticamente importantes, e serve para melhor visualizar os efeitos estatisticamente importantes. Os efeitos cujos retângulos estiverem à direita da linha divisória ($p=0,05$) devem ser considerados no modelo matemático (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Tabela 12 - Volume médio gasto de EDTA (mL) nas titulações complexométricas em cada experimento do planejamento fatorial 2^k , e valores das respectivas concentrações de íons cobre (II) em mol.L^{-1} .

Experimento	Volume de EDTA gasto (mL) (Média das duplicatas)	Concentração de íons Cobre (II) (mol.L^{-1})
1	0,95	$2,375 \cdot 10^{-3}$
2	1,15	$2,875 \cdot 10^{-3}$
3	1	$2,5 \cdot 10^{-3}$
4	1,25	$3,125 \cdot 10^{-3}$
5	1,05	$2,625 \cdot 10^{-3}$
6	1,25	$3,125 \cdot 10^{-3}$
7	1,25	$3,125 \cdot 10^{-3}$
8	1,45	$3,625 \cdot 10^{-3}$
9	1,15	$2,875 \cdot 10^{-3}$
10	1,15	$2,875 \cdot 10^{-3}$
11	1,25	$3,125 \cdot 10^{-3}$
12	1,2	$3,0 \cdot 10^{-3}$

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Tabela 13 - Efeito das variáveis avaliadas na reação de lixiviação.

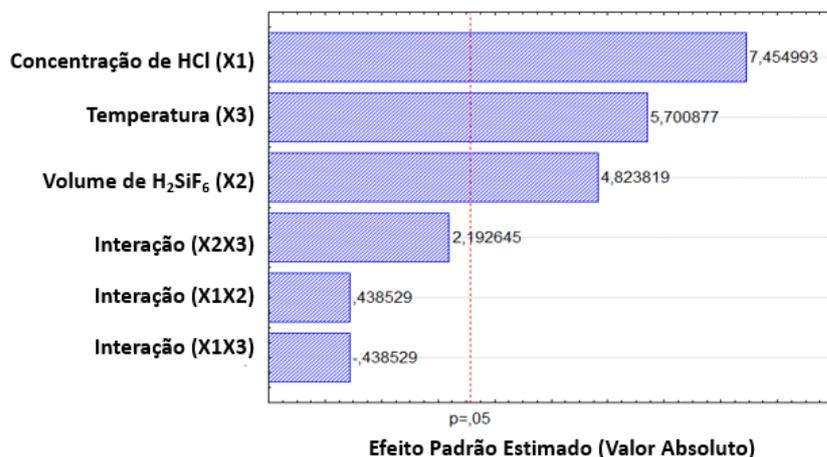
Variável	Efeito	p
Concentração de HCl (1)	0,000531	0,000685
Volume de H_2SiF_6 (2)	0,000344	0,004782
Temperatura (3)	0,000406	0,002318
1 com 2	0,000031	0,679303
1 com 3	-0,000031	0,679303
2 com 3	0,000156	0,079830

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Na Figura 27 é mostrado o gráfico de Pareto com as variáveis avaliadas. Os valores obtidos confirmam os resultados da Tabela 13, evidenciando a significância estatística das três variáveis e a intensidade dos seus efeitos. É possível notar que a concentração de ácido clorídrico é a variável com efeito dominante, seguida da temperatura e depois pelo volume de

ácido hexafluorossilícico, enquanto que todas as interações entre as variáveis não foram consideradas significativas.

Figura 27 - Gráfico de Pareto com a influência de cada variável na concentração de íons cobre extraídos



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

A concentração de ácido clorídrico foi a variável que apresentou a maior significância. Isso já era esperado, pois diversos estudos relacionam fortemente as maiores taxas de lixiviação com maiores concentrações de íons H⁺ na solução (BAS; DEVECI; YAZICI, 2014; HAO et al., 2020; JADHAV; HOCHENG, 2015; YANG; LIU; YANG, 2011), principalmente quando utilizado peróxido de hidrogênio simultaneamente, gerando um ambiente oxidante que tem a capacidade de acelerar a reação de lixiviação e aumentar a recuperação de metais (ANWER et al., 2022; BIRLOAGA et al., 2013; HSU et al., 2019; JADHAV; SU; HOCHENG, 2016; THAKUR; KUMAR, 2020).

A temperatura também apresentou uma influência positiva na recuperação de Cobre, ou seja, quanto maior a temperatura em que a reação ocorre, maior a taxa de lixiviação e maior a concentração de cobre recuperado. A variável, volume de ácido hexafluorossilícico, também apresentou significância e influência positiva na recuperação de íons Cobre, ou seja, quanto maior o volume de ácido hexafluorossilícico, maior a recuperação de cobre, já que é considerado um ácido bastante corrosivo para a maioria dos metais (FISPQ, 2020).

O ácido hexafluorossilícico também apresenta influência positiva quando usado junto com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio na lixiviação de placas de circuito impresso, conseguindo extrair cerca de 15,58 g L⁻¹ de íons Cobre lixiviados, em 50 mL de solução, de

acordo com uma pesquisa realizada pelo mesmo grupo do Laboratório de Processos Químicos, Tecnológicos e Ambientais (LANA et al., 2022).

Os resultados apresentados pelo diagrama de Pareto também podem ser visualizados através das Superfícies de Respostas. A Figura 28 apresenta as superfícies de resposta correspondentes para cada par de variáveis em função da resposta, concentração de íons Cobre extraídos. É possível visualizar que quanto maior o nível da variável, volume de ácido hexafluorossilícico, e quanto maior o nível da variável, concentração de ácido clorídrico, maior a concentração de íons Cobre (II), sendo a inclinação na concentração de ácido clorídrico maior, enfatizando que seu efeito é dominante, como pode ser visto na Figura 28 (a). O mesmo acontece quando se relaciona, temperatura e concentração de ácido clorídrico, e, temperatura e volume de ácido hexafluorossilícico, Figuras 28 (b) e 28 (c), com o aumento do nível das duas variáveis, há o aumento da concentração de íons Cobre (II).

A partir dessa análise estatística foi possível determinar o modelo de regressão, ou modelo estatístico. Esse modelo é capaz de prever novas observações, desde que se esteja limitado à faixa experimental (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; CALADO; MONTGOMERY, 2003). Assim, com coeficiente de correlação igual a 0,95886, o modelo proposto está indicado na Equação 25.

$$y = 0,00294 + 0,00027 X_1 + 0,00017 X_2 + 0,00020 X_3 + 0,00002 X_1 X_2 - 0,00002 X_1 X_3 + 0,00008 X_2 X_3$$

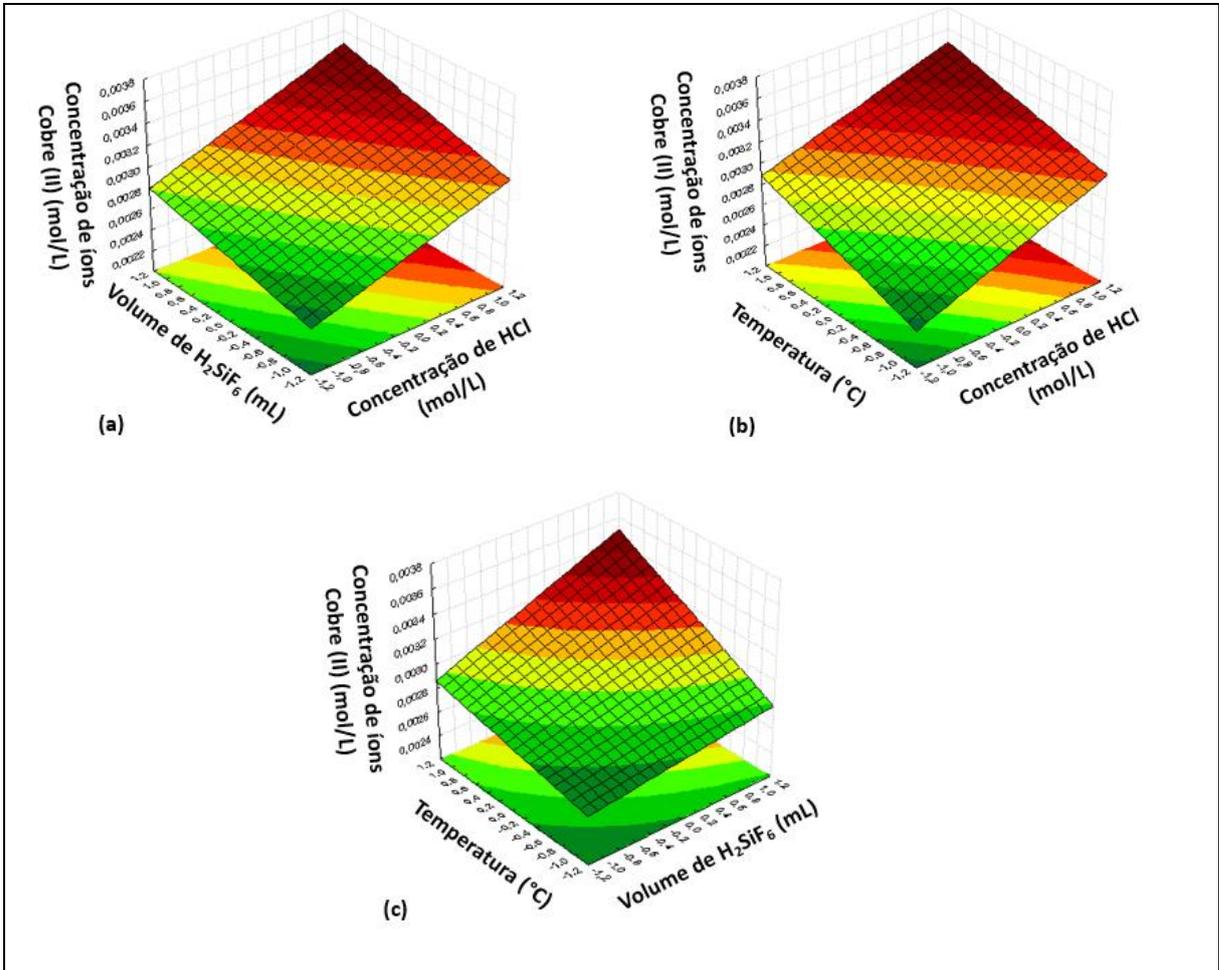
(25)

Sendo, X_1 a concentração de ácido clorídrico, X_2 o volume de ácido hexafluorossilícico e X_3 a temperatura.

Para verificar a adequação ao modelo, foi construído o gráfico de valores previstos versus valores observados. Nesse gráfico, quando os desvios-padrão dos parâmetros forem maiores que os próprios, ou seja, os dados estiverem muito longe da reta, será caracterizado um ajuste insatisfatório (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; CALADO; MONTGOMERY, 2003). No entanto, de acordo com a Figura 29a, como os dados estão bem próximos da reta, isso indica que o ajuste está satisfatório.

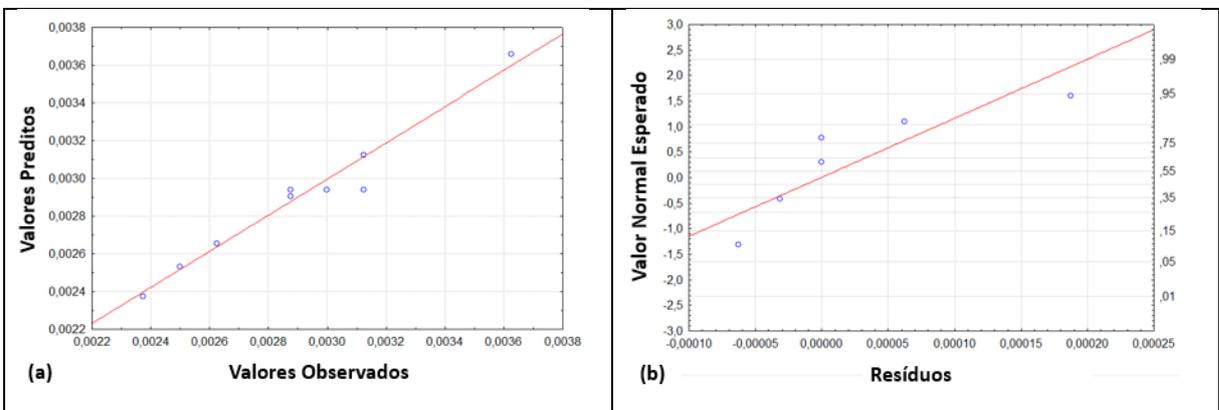
Além disso, também foi construído o gráfico da probabilidade normal (Figura 29b). Esse gráfico permite afirmar que os resíduos obedecem a distribuição normal, confirmando que o modelo proposto descreve bem os dados experimentais, visto que os pontos caem bem próximos à linha reta.

Figura 28 - Superfícies de resposta da relação entre as variáveis e a resposta (concentração de cobre extraído): (a) Volume de ácido hexafluorossilícico versus concentração de ácido clorídrico; (b) Temperatura versus concentração de ácido clorídrico; (c) Volume de ácido hexafluorossilícico e temperatura.



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Figura 29 - (a) Gráfico dos valores previstos versus valores observados; (b) Gráfico da probabilidade normal: valor normal esperado versus resíduos.



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Nesse caso foi possível avaliar os efeitos das variáveis na concentração de íons Cobre (II) extraídos da amostra de placa, como explicado anteriormente. No entanto, a porcentagem máxima de Cobre removida, que foi obtida no experimento 8, no qual todos os níveis são +1, foi muito baixa, igual a 1,15% do total teórico de Cobre presente em 10 gramas de placas de circuito impresso. Com essas informações, para aumentar a taxa de lixiviação de cobre, foi necessário inserir algumas modificações:

- Aumentar o tempo de pré-tratamento com NaOH, para 144 horas (6 dias), para remover o máximo do epóxi na superfície da amostra de placas, a fim de aumentar a exposição do cobre e, conseqüentemente, melhorar a taxa da reação de lixiviação (ANWER et al., 2022).

- Como a temperatura foi considerada uma variável significativa e com efeito positivo, foi realizado um novo planejamento fatorial 2^k , com 2 variáveis, em que a temperatura foi fixada no nível +1, igual a 40°C.

5.3 PLANEJAMENTO FATORIAL 2^k , $k=2$, PARA AVALIAÇÃO DOS EFEITOS NA REAÇÃO DE LIXIVIAÇÃO DE COBRE COM ÁCIDO CLORÍDRICO E ÁCIDO HEXAFLUOROSILÍSSICO

Os resultados de absorvância obtidos pela análise no espectrofotômetro UV-Vis são mostrados na Tabela 14, assim como a concentração de íons Cobre (II) extraídos na solução lixiviada.

Tabela 14 - Valores de absorvância média das amostras analisadas no espectrofotômetro UV-Vis de cada experimento e as respectivas concentrações de íons Cobre (II) extraídos em mol L⁻¹

Experimento	Absorvância Média	Concentração de íons Cobre (II) (mol L⁻¹)
1	0,092 ± 0,001	0,084
2	0,138 ± 0,001	0,113
3	0,095 ± 0,001	0,085
4	0,105 ± 0,001	0,091
5	0,093 ± 0,001	0,084
6	0,121 ± 0,001	0,102
7	0,107 ± 0,001	0,093
8	0,117 ± 0,001	0,099

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Assim, esses dados foram analisados no software, e foi possível obter o modelo de regressão, ou modelo estatístico, a significância de cada variável estudada e seus respectivos efeitos na variável resposta. Assim como, o diagrama de Pareto e as superfícies de resposta.

Pode-se notar que o experimento que apresentou a maior remoção de íons Cu^{+2} foi aquele em que a concentração de HCl era de 3 mol L^{-1} , e o volume de H_2SiF_6 era 10 mL, correspondente a $0,113 \text{ mol L}^{-1}$ de Cobre. Enquanto que o experimento que apresentou a menor taxa de extração de íons cobre ($0,084 \text{ mol L}^{-1}$) foi aquele em que as mesmas variáveis eram 1 mol L^{-1} e 10 mL. A partir do cálculo dos efeitos de cada variável (Tabela 15), observou-se que apenas a variável, concentração de ácido clorídrico, é considerada significativa e com efeitos positivos, enquanto que a variável, volume de H_2SiF_6 , possui efeitos negativos, porém não é considerada significativa, visto que o valor de p é maior que 0,05.

Tabela 15 - Efeito das variáveis avaliadas na reação de lixiviação

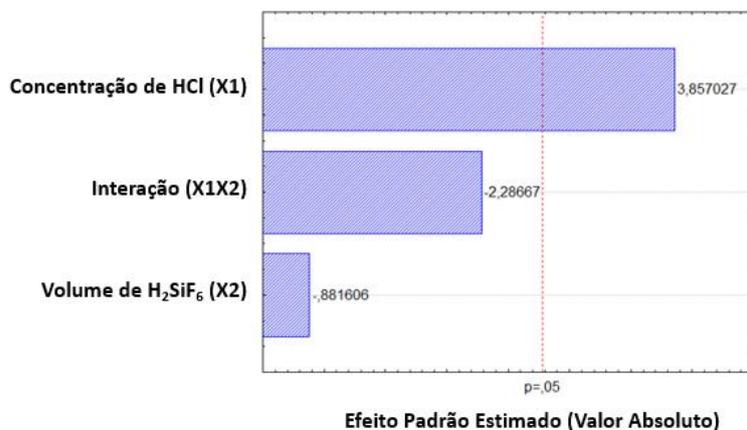
Variável	Efeito	p
Concentração de HCl (1)	0,0149	0,0182
Volume de H_2SiF_6 (2)	-0,0034	0,4278
1 com 2	-0,0089	0,0842

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

O diagrama de Pareto apresenta de forma rápida e clara os efeitos que são estatisticamente importantes, e serve para melhor visualizar esses efeitos. Os efeitos cujos retângulos estiverem à direita da linha divisória ($p=0,05$) devem ser considerados no modelo matemático (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Na Figura 30 é mostrado o gráfico de Pareto com as variáveis avaliadas. Os dados obtidos confirmam os dados da Tabela 15, evidenciando a significância estatística de apenas uma variável e a intensidade dos efeitos de todas as variáveis. É possível notar que a concentração de ácido clorídrico é única variável significativa, enquanto que o volume de H_2SiF_6 e a interação entre as variáveis não foram consideradas significativas.

Figura 30 - Gráfico de Pareto com a influência de cada variável na concentração de íons cobre extraídos.



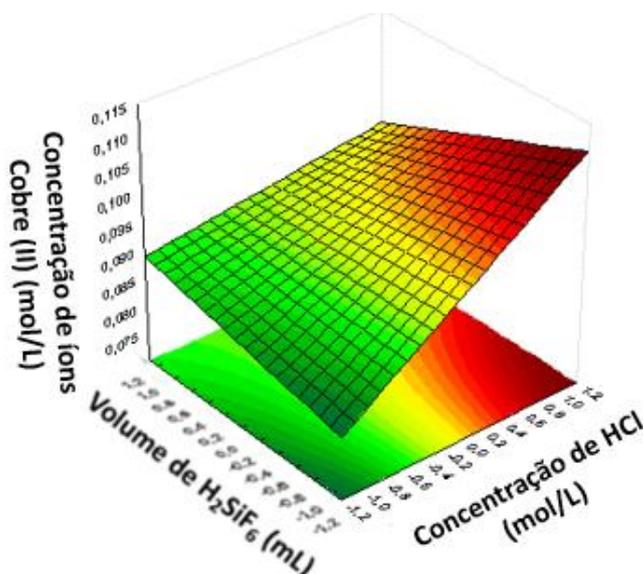
Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

A concentração de ácido clorídrico foi a variável que apresentou a maior significância. Isso já era esperado, pois diversos estudos relacionam fortemente as maiores taxas de lixiviação com maiores concentrações de íons H^+ na solução (BAS; DEVECI; YAZICI, 2014; HAO et al., 2020; JADHAV; HOCHENG, 2015; YANG; LIU; YANG, 2011), principalmente quando utilizado peróxido de hidrogênio simultaneamente, gerando um ambiente oxidante que tem a capacidade de acelerar a reação de lixiviação e aumentar a recuperação de metais (ANWER et al., 2022; BIRLOAGA et al., 2013; HSU et al., 2019; JADHAV; SU; HOCHENG, 2016; THAKUR; KUMAR, 2020).

Os resultados apresentados pelo diagrama de Pareto também podem ser visualizados através da Superfície de Resposta. A Figura 31 apresenta a superfície de resposta correspondente para o par de variáveis em função da resposta, concentração de íons Cobre (II) extraídos. É possível visualizar que quanto maior o nível da concentração de ácido clorídrico, maior a concentração de cobre extraído, enquanto que as variações no volume de ácido H_2SiF_6 não geraram influência significativa na resposta. A inclinação da superfície quando há variação na concentração de ácido clorídrico, enfatiza seu efeito positivo e dominante na resposta.

Nesse caso, é possível concluir que o ácido hexafluorossilícico não exerce uma influência significativa na lixiviação de cobre de placas de circuito impresso, em conjunto com ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio, nas condições e concentrações usadas nos experimentos realizados. Sendo a concentração de ácido clorídrico com peróxido de hidrogênio os responsáveis pela lixiviação do cobre, nessas condições.

Figura 31 - Superfície de resposta da relação entre as variáveis, concentração de HCl e volume de H_2SiF_6 , e a resposta, concentração de cobre extraído.



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

A partir dessa análise estatística foi possível determinar o modelo de regressão, ou modelo estatístico. Esse modelo é capaz de prever novas observações, desde que se esteja limitado à faixa experimental (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; CALADO; MONTGOMERY, 2003). Assim, com coeficiente de correlação igual a 0,839, o modelo proposto está indicado na Equação 26.

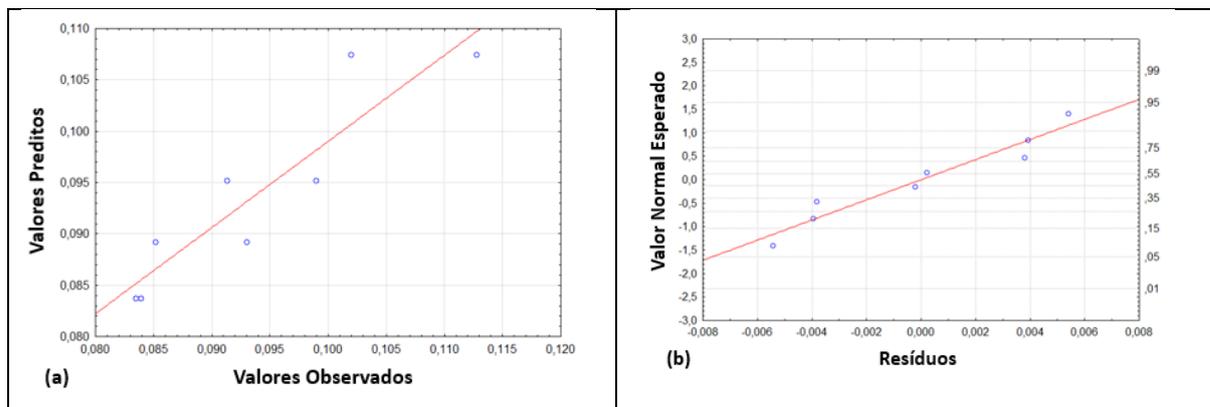
$$y = 0,093857 + 0,007430X_1 - 0,001698X_2 - 0,004405X_1X_2 \quad (26)$$

Sendo, X_1 a concentração de ácido clorídrico, X_2 o volume de ácido hexafluorossilícico.

Para verificar a adequação ao modelo, foi construído o gráfico de valores previstos versus valores observados. Nesse gráfico, quando os desvios-padrão dos parâmetros forem maiores que os próprios, ou seja, os dados estiverem muito longe da reta, será caracterizado um ajuste insatisfatório (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; CALADO; MONTGOMERY, 2003). No entanto, de acordo com a Figura 32a, como os dados estão bem próximos da reta, isso indica que o ajuste está satisfatório.

Além disso, também foi construído o gráfico da probabilidade normal (Figura 32b). Esse gráfico permite afirmar que os resíduos obedecem a distribuição normal, confirmando que o modelo proposto descreve bem os dados experimentais, visto que os pontos se apresentam bem próximos à linha reta.

Figura 32 - (a) Gráfico dos valores previstos versus valores observados; (b) Gráfico da probabilidade normal: valor normal esperado versus resíduos.



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

A porcentagem máxima de Cobre removida, que foi obtida no experimento 2, no qual a concentração de ácido clorídrico foi igual a 3 mol L^{-1} , e o volume de ácido hexafluorossilícico foi igual a 10 mL, foi de 35,9 % do total teórico de Cobre presente em 10 gramas de amostras de placas de circuito impresso, equivalente a $0,113 \text{ mol L}^{-1}$.

Como a superfície de resposta apresenta um plano, não é possível identificar qual o ponto que resulta em um valor máximo de concentração de íons Cobre (II) extraídos. Para otimizar o sistema, é necessário utilizar a Metodologia de Superfícies de Resposta, e o primeiro passo é realizar o caminho de máxima inclinação, para informar para qual direção a resposta está crescendo e depois disso buscar um ponto ótimo, se houver.

5.4 CAMINHO DE MÁXIMA INCLINAÇÃO

Os experimentos foram realizados, as soluções lixiviadas de cada experimento foram filtradas e armazenadas para análise no espectrofotômetro UV-Vis. As análises foram realizadas em triplicata. Foi utilizada a curva de calibração da Equação 24 para calcular a concentração de íons Cobre (II) extraídos em cada experimento, como também a porcentagem de íons Cobre extraídos em 10 gramas de placas, considerando que a concentração máxima de cobre é de $0,315 \text{ mol L}^{-1}$. A Tabela 16 mostra esses resultados.

De acordo com esse caminho de máxima inclinação, nota-se que não houve indicação de máximo ou mínimo em sua superfície, já que quanto maior a concentração de ácido clorídrico e menor o volume de ácido hexafluorossilícico, houve maior remoção de íons Cobre (II). Foi obtida uma concentração máxima de $0,279 \text{ mol L}^{-1}$, que corresponde a 88,6% da quantidade máxima de Cobre presente na amostra de placas, quando utilizou a concentração de

7 mol L⁻¹ de ácido clorídrico e 8,5 mL de ácido hexafluorossilícico, em conjunto com 20 mL de peróxido de hidrogênio, à 40 °C por 24 horas.

Tabela 16 - Resultados de concentração de íons Cobre (II) para o caminho de máxima inclinação

Etapa	Absorbância média (triplicatas)	Concentração de íons Cobre (II) (mol.L⁻¹)	% de íons Cobre (II) extraídos
1	0,236 ± 0,001	0,163	51,8
2	0,266 ± 0,001	0,184	58,3
3	0,273 ± 0,001	0,189	59,9
4	0,319 ± 0,001	0,220	69,9
5	0,387 ± 0,001	0,267	84,9
6	0,404 ± 0,001	0,279	88,6

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Como não houve indicação de máximo, nesse caso não haverá um ponto ótimo para esse sistema nessas condições. Pode-se concluir que quanto maior a concentração de ácido clorídrico e menor o volume de ácido hexafluorossilícico, maior será a extração de íons Cobre (II) da amostra de placas no intervalo, na temperatura e nas condições estudadas.

5.5 AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE GÁS COM A SOLUÇÃO DE LIXIVIAÇÃO

Como não houve a determinação de um ponto ótimo, ou seja, não foi possível realizar a otimização desse sistema nos intervalos estudados, foram escolhidas as condições das variáveis estudadas para a realização desse experimento, com objetivo de determinar a composição do gás produzido pela reação de lixiviação com a amostra de placas de circuito impresso.

Assim, foram escolhidas as condições do experimento 2 do caminho de máxima inclinação (3 mol L⁻¹ de ácido clorídrico e 17,7 mL de ácido hexafluorossilícico). Essa condição foi escolhida pois houve uma grande remoção de íons Cobre (II) das placas, equivalente a 58,3%. No experimento com concentração de ácido clorídrico de 7 mol L⁻¹ a remoção foi maior, igual a 88,6%, porém essa é uma concentração de ácido muito alta, que gera limitações operacionais, risco com segurança, como também dificuldade no tratamento do efluente gerado após o tratamento.

O experimento foi realizado, e amostras de gás foram retiradas, de tempo em tempo, de acordo com a Tabela 17, durante 1 hora e 30 minutos. Essas amostras de gás foram inseridas e armazenadas em ampolas gasométricas, para posterior análise por Cromatografia Gasosa.

Tabela 17 - Amostragem de gás, em 90 minutos do início da reação de lixiviação, e o respectivo resultado obtido por Cromatografia Gasosa

Tempo (min)	Amostragem	Mols de H₂
90	3	$8,92 \cdot 10^{-7}$

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

A análise por Cromatografia Gasosa identificou a presença de apenas gás Hidrogênio, com a quantidade em Mol descrita na Tabela 17. A quantidade, em mols, de gás hidrogênio após 90 min foi de $8,92 \cdot 10^{-7}$. Assim, conclui-se que gás hidrogênio está em constante produção desde o início da reação de lixiviação do Cobre contido nas placas de circuito impresso com solução de lixiviação composta por ácido clorídrico, ácido hexafluorossilícico e peróxido de hidrogênio.

6 CONCLUSÕES

O processo hidrometalúrgico de extração de Cobre presente nas placas de circuito impresso de computadores, com a utilização de ácido clorídrico, ácido hexafluorossilícico e peróxido de hidrogênio como agentes lixiviantes foi estudado, a significância e a influência das variáveis avaliadas foram determinadas. A temperatura foi considerada uma variável significativa e com influência positiva na resposta, ou seja, quanto maior a temperatura, maior a extração de íons Cobre (II), no intervalo analisado.

Concluiu-se também que a concentração de ácido clorídrico é a variável mais significativa para o processo, já que altas taxas de lixiviação estão relacionadas com maiores concentrações de íons H⁺ na solução. Essa variável possui efeito positivo e dominante em relação as outras. A variável volume de ácido hexafluorossilícico não possui significância estatística no processo, no intervalo avaliado, ou seja, variações em sua quantidade não foi capaz de influenciar na resposta de maneira direta.

O pré-tratamento com solução de NaOH se mostrou essencial para a exposição e remoção do cobre nas placas de circuito impresso. Os experimentos evidenciaram que quanto maior o tempo de contato das placas com essa solução, maiores as concentrações de íons cobre (II) extraídos.

Após a determinação da significância das variáveis, foi realizado um caminho de máxima inclinação para identificar um valor máximo ou mínimo para a resposta. No entanto, nos experimentos desse caminho, a concentração de íons Cobre (II) extraídos aumentou de

acordo com o aumento da concentração de ácido clorídrico. Logo, não há região otimizada para determinar um ponto ótimo desse sistema, nesse intervalo.

Assim, utilizando uma solução de ácido clorídrico de 3 mol/L, volume de ácido hexafluorossilícico igual a 17,7 mL e 20 mL de peróxido de hidrogênio (35 volumes) foi possível obter uma extração de íons Cobre (II) igual a 58,3% em relação a concentração teórica de cobre presente nas amostras de placas de circuito impresso. Além disso, essa reação de lixiviação foi capaz de produzir gás hidrogênio puro, de acordo com análises de cromatografia gasosa.

7 TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos nos planejamentos fatoriais e no caminho de máxima inclinação, foi possível confirmar alguns conceitos já definidos e explorados na literatura, como também, identificar características próprias do sistema, da solução de lixiviação proposta e dos intervalos estudados.

Como trabalhos futuros, seria interessante aumentar a proporção de ácido hexafluorossilício, em relação à quantidade de ácido clorídrico, para conseguir avaliar melhor a intensidade da contribuição desse ácido na reação de lixiviação, e conseqüentemente, na extração de íons Cobre (II) da amostra de PCIs.

Outra sugestão, seria melhorar o processo de trituração das placas de circuito impresso, para que seja possível obter amostras em pó, e como consequência, aumentar a superfície de contato entre as amostras e a solução de lixiviação. Como também, implementar um sistema de agitação no frasco no qual ocorre a reação. Assim, tentar obter uma otimização desse sistema, para identificar qual ponto ótimo para as variáveis, realizando os planejamentos fatoriais e utilizando a metodologia de superfície de respostas, com caminho de máxima inclinação e planejamento composto central. Identificado o ponto ótimo, realizar reações para análise da produção e composição do gás produzido.

Esse procedimento também pode ser realizado para estudar a solução de lixiviação composta por ácido sulfúrico, ácido hexafluorossilícico e peróxido de hidrogênio. Com essa análise, é possível investigar qual a influência da presença do subproduto da indústria de fertilizantes, ácido hexafluorossilícico, nessa solução, e a produção de gás hidrogênio.

REFERÊNCIAS

- ANWER, S. et al. Urban mining: recovery of metals from printed circuit boards. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 19, n. 10, p. 9731–9740, 2022.
- BAS, A. D.; DEVECI, H.; YAZICI, E. Y. Treatment of manufacturing scrap TV boards by nitric acid leaching. **Separation and Purification Technology**, v. 130, n. 2, p. 151–159, 2014.
- BIRLOAGA, I. et al. Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery. **Waste Management**, v. 33, n. 4, p. 935–941, 2013.
- CHAUHAN, G. et al. Novel technologies and conventional processes for recovery of metals from waste electrical and electronic equipment: Challenges & opportunities – A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1288–1304, 2018.
- CUI, J.; ZHANG, L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, n. 2–3, p. 228–256, 2008.
- DAS, A.; VIDYADHAR, A.; MEHROTRA, S. P. A novel flowsheet for the recovery of metal values from waste printed circuit boards. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 53, n. 8, p. 464–469, 2009.
- DING, Y. et al. Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 141, n. September 2018, p. 284–298, 2019.
- DUTTA, D. et al. Sustainable recycling process for metals recovery from used printed circuit boards (PCBs). **Sustainable Materials and Technologies**, v. 17, p. e00066, 2018.
- E-WASTE, T. G. Extração de Cobre em Placas de Circuito Impresso de Celulares empregando um subproduto da indústria de fertilizantes. v. 14, n. 4, p. 637–645, 2022.
- FORTI, V. et al. **The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, Flows, and Resources**. [s.l.: s.n.].
- GHOSH, B. et al. Waste Printed Circuit Boards recycling: An extensive assessment of current status. **Journal of Cleaner Production**, v. 94, p. 5–19, 2015.
- HAO, J. et al. Metal recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspectives. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 157, n. February, p. 104787, 2020.
- HILSON, G.; MONHEMIUS, A. J. Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future? **Journal of Cleaner Production**, v. 14, n. 12- 13 SPEC. ISS., p. 1158–1167, 2006.
- HSU, E. et al. Advancements in the treatment and processing of electronic waste with

- sustainability: A review of metal extraction and recovery technologies. **Green Chemistry**, v. 21, n. 5, p. 919–936, 2019.
- HUY DO, M. et al. Advances in hydrometallurgical approaches for gold recovery from E-waste: A comprehensive review and perspectives. **Minerals Engineering**, v. 191, n. April 2022, p. 107977, 2023.
- JADHAV, U.; HOCHENG, H. Hydrometallurgical Recovery of Metals from Large Printed Circuit Board Pieces. **Scientific Reports**, v. 5, n. 101, p. 1–10, 2015.
- JADHAV, U.; SU, C.; HOCHENG, H. Leaching of metals from large pieces of printed circuit boards using citric acid and hydrogen peroxide. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 23, p. 24384–24392, 2016.
- JI, X. et al. Bioleaching of Typical Electronic Waste—Printed Circuit Boards (WPCBs): A Short Review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 19, n. 12, 2022.
- JING-YING, L.; XIU-LI, X.; WEN-QUAN, L. Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones. **Waste Management**, v. 32, n. 6, p. 1209–1212, 2012.
- KADIVAR, S.; POURHOSSEIN, F.; MOUSAVI, S. M. Recovery of valuable metals from spent mobile phone printed circuit boards using biochar in indirect bioleaching. **Journal of Environmental Management**, v. 280, n. December 2020, p. 111642, 2021.
- KANG, H. Y.; SCHOENUNG, J. M. Electronic waste recycling: A review of U.S. infrastructure and technology options. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 45, n. 4, p. 368–400, 2005.
- KAYA, M. Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes. **Waste Management**, v. 57, p. 64–90, 2016.
- KUMAR, A.; HOLUSZKO, M.; ESPINOSA, D. C. R. E-waste: An overview on generation, collection, legislation and recycling practices. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 122, p. 32–42, 2017.
- LI, J. et al. Bioleaching of gold from waste printed circuit boards by alkali-tolerant *Pseudomonas fluorescens*. **Hydrometallurgy**, v. 194, n. January, 2020.
- LIU, J. et al. Association between lead exposure from electronic waste recycling and child temperament alterations. **NeuroToxicology**, v. 32, n. 4, p. 458–464, 2011.
- MONTENEGRO, V.; SANO, H.; FUJISAWA, T. Recirculation of high arsenic content copper smelting dust to smelting and converting processes. **Minerals Engineering**, v. 49, p. 184–189, 2013.

- NITHYA, R.; SIVASANKARI, C.; THIRUNAVUKKARASU, A. Electronic waste generation, regulation and metal recovery: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, n. 2, p. 1347–1368, 2021.
- NNOROM, I. C.; OSIBANJO, O. Overview of electronic waste (e-waste) management practices and legislations, and their poor applications in the developing countries. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, n. 6, p. 843–858, 2008.
- PANT, D. et al. Chemical and biological extraction of metals present in E waste: A hybrid technology. **Waste Management**, v. 32, n. 5, p. 979–990, 2012.
- RAO, M. D. et al. Challenges and opportunities in the recovery of gold from electronic waste. **RSC Advances**, v. 10, n. 8, p. 4300–4309, 2020.
- ROBINSON, B. H. E-waste: An assessment of global production and environmental impacts. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 2, p. 183–191, 2009.
- SUN, Z. et al. Toward Sustainability for Recovery of Critical Metals from Electronic Waste: The Hydrochemistry Processes. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 1, p. 21–40, 2017.
- SYED, S. Recovery of gold from secondary sources-A review. **Hydrometallurgy**, v. 115–116, p. 30–51, 2012.
- THAKUR, P.; KUMAR, S. Metallurgical processes unveil the unexplored “sleeping mines” e-waste: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 26, p. 32359–32370, 2020.
- TSYDENOVA, O.; BENGTSSON, M. Chemical hazards associated with treatment of waste electrical and electronic equipment. **Waste Management**, v. 31, n. 1, p. 45–58, 2011.
- TUNCUK, A. et al. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. **Minerals Engineering**, v. 25, n. 1, p. 28–37, 2012.
- VALENZUELA GARCÍA, J. L. Hidrometalurgia. **Hidrometalurgia**, p. 157–174, 2022.
- VATS, M. C.; SINGH, S. K. Assessment of gold and silver in assorted mobile phone printed circuit boards (PCBs): Original article. **Waste Management**, v. 45, p. 280–288, 2015.
- VERMA, H. R.; SINGH, K. K.; MANKHAND, T. R. Delamination mechanism study of large size waste printed circuit boards by using dimethylacetamide. **Waste Management**, v. 65, p. 139–146, 2017.
- WANG, J. et al. A review of biocyanidation as a sustainable route for gold recovery from primary and secondary low-grade resources. **Journal of Cleaner Production**, v. 296, p. 126457, 2021.
- WANG, X.; GAUSTAD, G. Prioritizing material recovery for end-of-life printed circuit boards.

- Waste Management**, v. 32, n. 10, p. 1903–1913, 2012.
- WATLING, H. R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides - A review. **Hydrometallurgy**, v. 84, n. 1–2, p. 81–108, 2006.
- WATLING, H. R. Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 1. Review of acidic sulfate, sulfate-chloride and sulfate-nitrate process options. **Hydrometallurgy**, v. 140, p. 163–180, 2013.
- WU, Z. et al. A critical review on the recycling of copper and precious metals from waste printed circuit boards using hydrometallurgy. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, v. 11, n. 5, 2017.
- XIA, M. et al. Bioleaching of low-grade waste printed circuit boards by mixed fungal culture and its community structure analysis. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 136, n. May, p. 267–275, 2018.
- YANG, H.; LIU, J.; YANG, J. Leaching copper from shredded particles of waste printed circuit boards. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, n. 1–3, p. 393–400, 2011.
- ZHANG, D. JUN et al. Copper leaching from waste printed circuit boards using typical acidic ionic liquids recovery of e-wastes' surplus value. **Waste Management**, v. 78, p. 191–197, 2018.
- ZHANG, L.; XU, Z. A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment. **Journal of Cleaner Production**, v. 127, p. 19–36, 2016.
- ZHOU, Y.; QIU, K. A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 823–828, 2010.
- RITCHEY, L.W; COOMBS, C.F. Physical characteristics of the PCB. In: Coombs Jr., Clyde F. (Ed), Printed Circuits Handbook, sixth ed. McGraw-Hill.
- HARRIS, D. C.; LUCY, C. A. Análise química quantitativa – 9. Ed – Rio de Janeiro: LTC, 2017.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2001.
- VOGUEL, 1981
- CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. Planejamento de experimentos usando Statistica. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003.

