

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA COM ATRIBUIÇÕES TECNOLÓGICAS
PROJETO DE CURSO (IQWX01)

PROCESSAMENTO DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO POR TRATAMENTO
COM MISTURAS CONTENDO ÁCIDO FLUORÍDRICO

Aluno: Walner Costa Silva

Orientador: Júlio Carlos Afonso

Fevereiro de 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

INSTITUTO DE QUÍMICA

CURSO DE QUÍMICA COM ATRIBUIÇÕES TECNOLÓGICAS

**PROCESSAMENTO DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO POR TRATAMENTO
COM MISTURAS CONTENDO ÁCIDO FLUORÍDRICO**

Walner Costa Silva

Projeto de curso apresentado como exigência para a conclusão do curso de Química com Atribuições Tecnológicas do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

INSTITUTO DE QUÍMICA

CURSO DE QUÍMICA COM ATRIBUIÇÕES TECNOLÓGICAS

FOLHA DE APROVAÇÃO

Curso: Química com Atribuições Tecnológicas

Aluno: Walner Costa Silva

Orientador: Professor Júlio Carlos Afonso, DQA/IQ/UFRJ

Título do Projeto de Curso: PROCESSAMENTO DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO POR TRATAMENTO COM MISTURAS CONTENDO ÁCIDO FLUORÍDRICO

BANCA EXAMINADORA

Marta Eloísa Medeiros, DQI/IQ/UFRJ

Jéssica Frontino Paulino, DQA/IQ/UFRJ

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família que sempre me deu todo apoio emocional e financeiro necessários à minha continuidade nos estudos.

Aos meus companheiros de casa que tornaram essa experiência de mudar de cidade para realizar um sonho uma experiência excepcional.

Ao meu orientador Júlio Carlos Afonso por todo ensinamento passado e toda confiança depositada no meu trabalho, sem ele eu não teria adquirido conhecimentos e habilidades para realização deste trabalho.

A todos os meus colegas de laboratório pelo apoio e ajuda nos momentos de dificuldade.

Aos meus amigos, que em todos os momentos estiveram presentes me ajudando a clarear as ideias e tornando os momentos de tensão em momentos prazerosos.

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: PROCESSAMENTO DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO POR TRATAMENTO COM MISTURAS CONTENDO ÁCIDO FLUORÍDRICO

ALUNO: Walner Costa Silva

ORIENTADOR: Júlio Carlos Afonso, DQA – Instituto de Química – UFRJ

Nos dias atuais a sociedade vive o auge de dois extremos: a tecnologia, onde a automação está cada vez mais avançada e a obsolescência programada, fazendo com que o consumo de produtos eletrônicos seja tão grande quanto o de alimentos. Os equipamentos eletroeletrônicos têm tido uma vida útil cada vez menor e sua alta produção gera dois principais problemas: o alto consumo de recursos naturais de fontes não renováveis, como os minerais extraídos para a produção de metais, e o descarte inapropriado destes resíduos eletroeletrônicos, representando um perigo aos catadores e pessoas que moram próximas ao local do descarte, e a perda da possibilidade de reciclá-los. Este trabalho descreve o processamento de placas de circuito impresso de telefones celulares por misturas $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ ou $\text{HF} + \text{NaClO}$. A resina que recobre as placas foi previamente removida por aquecimento com NaOH 6 mol L^{-1} por 1 h. Em cerca de 1 h a $35\text{-}40 \text{ }^\circ\text{C}$, a mistura HF $5 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{O}_2$ 5 mol L^{-1} dissolveu quase totalmente cobre e metais menos nobres que o hidrogênio na série de potenciais, obtendo-se um concentrado sólido rico em metais nobres (ouro, prata, paládio, platina). Da solução se pôde extrair o cobre seletivamente com ácido (bis)2-etil-hexilfosfórico (D2EHPA) (6% vol. em n-heptano). Em outra rota, em cerca de 1 h a $40\text{-}45^\circ\text{C}$, a mistura HF $10 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaClO}$ 3% (m/m) dissolveu quase totalmente o cobre e metais nobres com exceção da prata, que precipitou na forma de cloreto. Da solução também se pôde extrair o cobre seletivamente com ácido (bis)2-etil-hexilfosfórico (D2EHPA) (6% vol. em n-heptano). Estes resultados fornecem uma nova visão de reciclagem para componentes eletroeletrônicos de pequeno porte e abre portas para novas pesquisas nessa área.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS	15
3	MATERIAIS E MÉTODOS	16
3.1	AMOSTRAS	16
3.2	TRATAMENTO COM NAOH.....	16
3.3	TRATAMENTO COM HF + H ₂ O ₂ OU HF + NACLO.....	17
3.4	TRATAMENTO DA FRAÇÃO INSOLÚVEL EM HNO ₃	18
3.5	TRATAMENTO DA SOLUÇÃO AQUOSA AZUL – REMOÇÃO DE COBRE.....	19
3.6	TRATAMENTO DA SOLUÇÃO AQUOSA APÓS A REMOÇÃO DO COBRE.....	21
3.7	MÉTODOS ANALÍTICOS.....	21
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1	TRATAMENTO COM NAOH.....	23
4.2	TRATAMENTO COM HF + H ₂ O ₂	26
4.3	TRATAMENTO COM HF + NACLO	27
4.4	TRATAMENTO DO RESÍDUO INSOLÚVEL.....	28
4.5	REMOÇÃO DO COBRE	30
4.6	ISOLAMENTO DO OURO (MISTURAS HF + NACLO).....	32
4.7	PROCESSAMENTO DA SOLUÇÃO ÁCIDA SEM COBRE (MISTURAS HF + H ₂ O ₂ E HF + NACLO)	32
4.8	BALANÇO DA DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS IDENTIFICADOS NAS PCI .	33
4.9	GESTÃO DOS RESÍDUOS FINAIS DO PROCESSAMENTO QUÍMICO DAS PLACAS.....	34
4.9.1	Soluções aquosas e orgânicas	35
4.9.2	Sólidos	35
4.9.3	Efluentes gasosos	35
4.9.4	Estudo futuro sobre o processamento das PCI	36
4.10	DESTINAÇÃO FINAL DE SÓLIDOS E DE SOLUÇÕES AQUOSAS	36
5	CONCLUSÕES	38
	REFERÊNCIAS	40

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Computadores descartados: exemplo típico de REEE

Figura 2. PCI de telefone celular

Figura 3. Equipamento para trituração/cominuição de PCI

Figura 4. Isolamento manual das PCI de telefones celulares

Figura 5. PCI de telefone celular decapada

Figura 6. Lixivia HF + H₂O₂

Figura 7. Lixivia HF + NaClO

Figura 8. Massa insolúvel contendo chips e resíduo cinza-amarelado

Figura 9. PCI após lixiviação

Figura 10. Fluxograma Abertura PCI + tratamento resíduo insolúvel

Figura 11. Aspecto das fases aquosa (inferior) e orgânica (superior) após extração do cobre(II) com D2EHPA 6% vol. em n-heptano (pH 5), um estágio.

Figura 12. Aspecto da placa de PCI após remoção da resina protetora. O brilho devido ao cobre é bem nítido

Figura 13. Espectro de infravermelho do sólido isolado após evaporação da solução neutralizada com ácido sulfúrico.

Figura 14. Espectro de infravermelho do sólido isolado após tratamento da PCI com solução de NaOH

Figura 15. Fluxograma de separação metais nobres no resíduo insolúvel

Figura 16. Difratoograma do sólido cristalizado após evaporação parcial do efluente alcalino final neutralizado com HF. Os picos correspondem ao composto Na₂SiF₆

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Tabela de concentrações para as misturas da lixívia.

Tabela 2. Comportamento das PCI frente ao tratamento com solução de NaOH 6 mol

Tabela 3. Composição do resíduo insolúvel e da solução de NaOH

Tabela 4. Composição do resíduo insolúvel e concentrações no lixiviado com HF + H₂O₂

Tabela 5. Composição do resíduo insolúvel e concentrações no lixiviado com HF + NaClO

Tabela 6. Extração de Cu(II), Ni(II) e Zn(II) dos lixiviados com HF + H₂O₂ sob condições de pH e concentração de extratante variadas

Tabela 7. Distribuição dos elementos nas lixívias com HF + H₂O₂ e teores médios (% m/m) estimados para diversos elementos nas PCI.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- CONAMA. Conselho Nacional de Meio Ambiente
- D2EHPA. Ácido bis-2-etil-hexilfosfórico
- EEE. Equipamentos Eletroeletrônicos
- REEE. Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos
- PCI. Placas de Circuito Impresso
- RPM. Rotações por Minuto
- WDXRF. Wavelength Disperse X-ray Fluorescence (fluorescência de raios x de dispersão de comprimento de onda)

1 INTRODUÇÃO

O ritmo impressionante do crescimento da fabricação e consumo de equipamentos eletroeletrônicos (EEE), combinado à tendência à redução da vida útil das gerações dos diversos EEE (obsolescência programada ou perceptiva)¹ leva à produção do chamado lixo eletroeletrônico ou resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE ou *waste electrical and electronic equipment* – WEEE - Figura 1), que assumiu proporções alarmantes em todo o mundo. Estimativas indicavam que, em 2010, haveria mais de 3 bilhões e computadores obsoletos em todo o mundo.² Cerca de 2 bilhões de celulares são substituídos por ano.³ A Organização das Nações Unidas (ONU) estimou que a produção de lixo eletroeletrônico atingiria 150 milhões de toneladas em 2010.⁴ O lixo eletroeletrônico cresce a uma velocidade três a cinco vezes maior que a do lixo urbano.⁵



Figura 1. Computadores descartados: exemplo típico de REEE

A produção cada vez maior e mais rápida de novas gerações de EEE traz dois grandes riscos: o elevado consumo dos recursos naturais empregados na fabricação destes e a destinação final inadequada.⁶ E o primeiro grande impacto do lixo eletroeletrônico não é o seu descarte, mas sim a extração dos insumos necessários à sua fabricação. Estima-se que cerca de cem mil toneladas de computadores sejam descartados no Brasil por ano,⁵ o que coloca o Brasil como um dos líderes entre os países emergentes.⁷ A Lei 12.305/2010 (Política Nacional de Resíduos Sólidos), prevê nos artigos 30 a 36 (Capítulo III, Seção II) a responsabilidade compartilhada de fabricantes, importadores, distribuidores e vendedores na logística reversa

para os seguintes produtos pós-consumo: pilhas, baterias, pneus, óleos lubrificantes, lâmpadas, agrotóxicos e produtos eletroeletrônicos.⁸ O grupo de trabalho (GT) criado pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), que buscava estabelecer uma resolução para disciplinar a gestão dos REEE, foi suspenso por conta das dificuldades em se estabelecer uma logística reversa desses produtos.

Os REEE são compostos pelos mais diversos materiais, especialmente poliméricos e metálicos, como cobre, níquel, zinco, estanho, chumbo e metais nobres como ouro e prata.¹² Muitos desses materiais têm alto valor agregado,⁹ sendo que a maioria deles se encontra nas placas de circuito impresso (PCI).¹⁰ As quantidades de metais valiosos são significativas considerando-se, por exemplo, que a concentração de ouro existente na PCI é até 20 vezes superior à encontrada em fontes naturais desse elemento.^{3,11} Em Yamane, 2011¹² são descritas as concentrações em porcentagem m/m de 63% para os componentes metálicos como um todo (sem distinção entre eles), 24% de material cerâmico e 13% de material polimérico.

O material que compõe a base, chamado laminado, de uma PCI pode ter diferentes composições, por exemplo: *fenolite* (papelão impregnado com resina fenólica), fibra de vidro, resinas epóxi, *composite* (mistura de resina fenólica com a fibra de vidro) e materiais cerâmicos.^{10,13} O laminado é recoberto por uma fina camada de cobre. Os circuitos integrados e as outras partes eletrônicas são unidos ao laminado por soldagem por meio de uma liga eutética contendo chumbo e estanho. As conexões entre os componentes ocorrem do lado contendo cobre através de caminhos condutores.¹⁰

A literatura sobre o processamento dos REEE aumentou extraordinariamente nos últimos 15 anos, com mais de 1500 trabalhos publicados, demonstrando a relevância deste tema na área de pesquisa e desenvolvimento. Os focos centrais desses trabalhos são: a) impactos ambientais do descarte e da má gestão do lixo eletroeletrônico; b) impactos sobre a saúde das pessoas, particularmente as que manipulam esse lixo e os moradores vizinhos aos locais dessa manipulação; c) processos de reciclagem. Recentemente foram publicados alguns artigos de revisão que abordam tanto a reciclagem quanto os impactos ambientais causados pelos REEE.^{12,14-17} Face à variabilidade do teor de metais nobres nos diferentes EEE, e da enorme variabilidade da composição das gerações dos mesmos, as estratégias para se recuperar esses elementos e outros componentes de elevado valor agregado dependem do tipo de EEE a ser processado, pois isso determinará o número de etapas necessárias para se atingir o objetivo desejado.¹⁸ A presença de chumbo na solda, da fibra de vidro e de aditivos antichama bromados faz com que os processos de recuperação de componentes das PCI mereçam

atenção redobrada em relação aos riscos à saúde dos trabalhadores envolvidos. O elevado nível de poluição causado por esses tipos de resíduos em alguns países da África e Ásia tem despertado uma crescente preocupação de governos e órgãos ambientais.¹⁰



Figura 2. PCI de telefone celular

Os processos para reciclagem de uma PCI podem ser mecânicos^{19,20} (cominuição, classificação e separação), químicos^{21,22} (pirometalurgia, hidrometalurgia, eletrometalurgia e biometalurgia) ou térmicos.¹⁰ O tratamento mecânico é o menos agressivo ao meio ambiente e à saúde ocupacional por gerar menos resíduos contaminantes no que tange ao descarte de resíduos,^{10,11} porém a moagem (Figura 3) tem como desvantagens a geração de finos, que podem implicar em perdas de componentes de alto valor agregado (como os metais nobres), além de exigir maiores cuidados com a higiene e saúde ocupacional no local de trabalho, e o elevado consumo energético.¹⁰ Logo, é um procedimento que apresenta inconvenientes em um processo em que se quer minimizar custos e recuperar o máximo de elementos. Em geral, após a moagem prévia das PCI seguem-se separações gravimétricas (diferenças de densidade),²³⁻²⁵ eletrostáticas e magnéticas.²⁶⁻³⁰ As frações contendo metais são processadas por métodos piro e/ou hidrometalúrgicos. Um dos maiores problemas dos processos pirometalúrgicos (calcinações, pirólises¹⁰) é a possibilidade de emissão de compostos tóxicos

como, por exemplo, as dioxinas liberadas pela queima dos polímeros clorados.³¹ Algumas das vantagens dos processos hidrometalúrgicos em relação à pirometalurgia, são a economia de energia e o menor impacto ambiental.²⁸ As frações metálicas são tratadas com soluções oxidantes ácidas ou alcalinas, seguido de etapas de separação como filtração, extração por solventes, destilação e precipitação dos metais dissolvidos. Essas etapas somente visam a separação e a análise química, e não a recuperação dos elementos da PCI. Uma das tentativas atuais é o desenvolvimento de reagentes que dissolvam seletivamente metais nobres devido à formação de complexos bastante estáveis. Cianetos, haletos, tiourea e tiosulfato são alguns dos ligantes mais testados para essa finalidade,¹ mas ainda é necessária muita pesquisa para se chegar a um resultado prático, como a própria recuperação (reciclo) do extratante. A gestão dos resíduos finais gerados nos estudos da literatura não é muito citada.



Figura 3. Equipamento para trituração/cominuição de PCI

Este trabalho visa desenvolver uma rota hidrometalúrgica inovadora de processamento de PCI de EEE de pequeno porte, que são matrizes mais simples que as de PCI de computadores, focando a recuperação de elementos de elevado valor agregado (metais nobres) presentes nesses materiais. A base dessa rota é o tratamento das placas em meio de ácido fluorídrico na presença de um agente oxidante para dissolução de todos os metais ou aqueles menos nobres que o hidrogênio na série de potenciais, e ainda materiais silicatados presentes. Busca-se investigar se as propriedades complexantes do íon fluoreto, que forma complexos com ferro, estanho, chumbo, e alumínio, por exemplo: $[\text{SnF}_6]^{2-}$, $[\text{PbF}_4]^{2-}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$ e podem trazer vantagens com respeito ao isolamento dos elementos nobres (ouro,

prata, platina etc.). Essa proposta aparentemente não encontra paralelo na literatura, a qual geralmente relata a lixívia em meios ácidos tradicionais (clorídrico, nítrico). Além disso, não será empregado nenhum processo de moagem, procedimento típico descrito na literatura. Em vez disso, será feita uma etapa prévia de remoção da resina e do retardante de chama para facilitar o acesso dos reagentes aos componentes das PCI. Após a caracterização química dos lixiviados, quando pertinente, será feito o processamento dos mesmos com base em técnicas clássicas de separação (precipitação seletiva, extração por solventes).

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral desenvolver uma rota hidrometalúrgica inovadora de processamento de PCI de EEE de pequeno porte, que são matrizes mais simples que as de PCI de computadores. A base dessa rota é o tratamento das placas em meio de ácido fluorídrico na presença de um agente oxidante para dissolução de todos os metais ou aqueles menos nobres que o hidrogênio na série de potenciais, e ainda materiais silicatados presentes. Como objetivos específicos, temos:

a) focar a recuperação de elementos de elevado valor agregado (metais nobres) presentes nesses materiais;

b) investigar se as propriedades complexantes do íon fluoreto podem trazer vantagens com respeito ao isolamento dos elementos nobres (ouro, prata, platina etc.).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostras

Foram empregadas PCI de telefones celulares de duas marcas distintas denominadas: fabricante A e fabricante B, isoladas através da abertura manual dos aparelhos (Figura 4). As PCI foram utilizadas inteiras para as etapas posteriores.

As placas antes e após cada etapa de processamento, bem como os produtos finais sólidos obtidos, foram pesados em balança analítica (Shimadzu AT524).

3.2 Tratamento com NaOH

As placas foram colocadas em um béquer sobre placa aquecedora-agitadora, em capela, sendo em seguida cobertas com solução de NaOH 6 mol L⁻¹ (10 mL g⁻¹ placa). A mistura reacional foi aquecida a 60 °C, sob agitação magnética (100 rpm) durante 1 h. Após esse período, a placa tratada (Figura 5) foi retirada com o auxílio de uma pinça plástica e lavada com água. As águas de lavagem e a solução alcalina, de coloração marrom turva, foram reunidas e filtradas em papel de filtro (filtração média) para isolamento da porção insolúvel, que foi lavada com água (4 mL g⁻¹). A massa insolúvel foi seca ao ar. Parte da solução alcalina foi neutralizada com H₂SO₄ 6 mol L⁻¹ e lentamente evaporada sob placa aquecedora a ~50 °C em capela até a secura, obtendo-se um sólido pardo.



Figura 4: Isolamento manual das PCI de telefones celulares

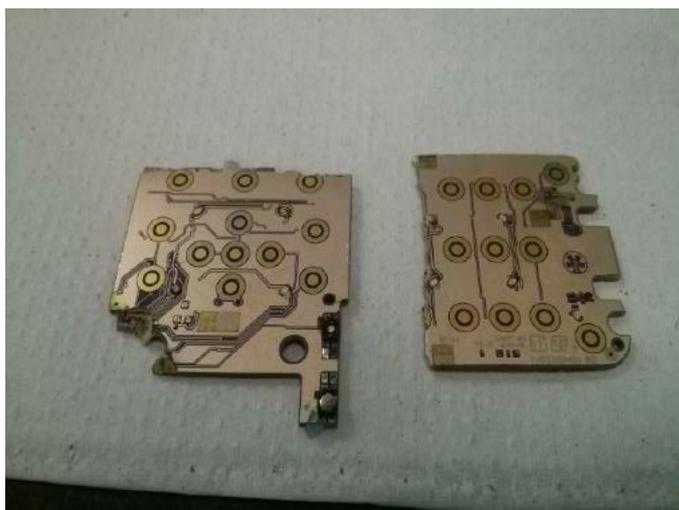


Figura 5. PCI de telefone celular decapada

3.3 Tratamento com HF + H₂O₂ ou HF + NaClO

As placas tratadas com solução de NaOH foram imersas em béquer de teflon sobre placa aquecedora-agitadora, em capela, sendo em seguida cobertas com uma das misturas mostradas na Tabela 1, a seguir.

Tabela 1: Tabela de concentrações para as misturas da lixívia.

Misturas	HF 20 mol L ⁻¹ (mL g ⁻¹ placa)	H ₂ O ₂ 36% m/m (mL g ⁻¹ placa)	H ₂ O (mL g ⁻¹ placa)	NaClO 6% m/m (mL g ⁻¹ placa)
1	5,0	-	-	-
2	5,0	5,0	-	-
3	2,5	5,0	2,5	-
4	5,0	-	-	5,0

A temperatura inicial foi 25 °C, mas o meio reacional apresentou autoaquecimento até aproximadamente 40 °C para os sistemas contendo H₂O₂; por isso, as misturas contendo NaClO tiveram de ser aquecidas a 40 °C para poder comparar o desempenho dos dois lixiviantes. As reações foram mantidas a uma rotação de 100 rpm e o tempo de reação foi fixado em 1h. As Figuras 6 e 7 mostram o aspecto das soluções durante a reação. A cor depende do meio reacional usado. Findo esse período, a placa (Figura 8) foi retirada com auxílio de uma pinça plástica e lavada com água (3 mL g⁻¹). As águas de lavagem foram

adicionadas à solução ácida, que em seguida, foi filtrada em papel de filtro (filtração média) para isolamento da porção insolúvel que continha um sólido fino e a presença de chips e outros componentes outrora presos na placa (Figura 9), de tonalidade cinza-amarelada, que foi lavada com água (4 mL g^{-1}). A massa insolúvel foi seca em estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h.



Figura 6. Lixivia HF + H₂O₂

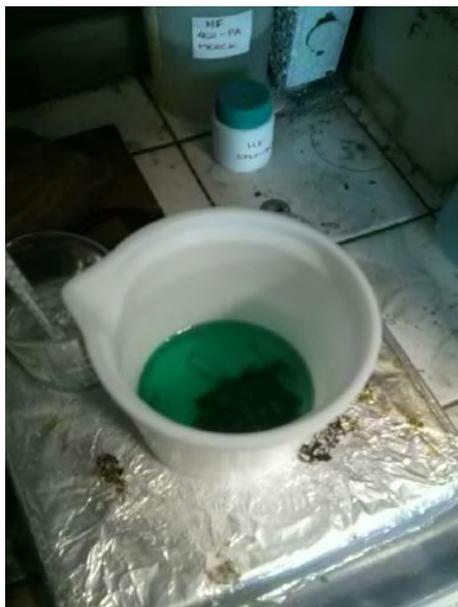


Figura 7. Lixivia HF + NaClO



Figura 8. PCI após lixiviação



Figura 9. Massa insolúvel contendo chips e resíduo cinza-amarelado

3.4 Tratamento da fração insolúvel em HNO_3

A fração insolúvel obtida na etapa de lixiviação (Figura 9) foi colocada em recipiente de teflon sobre placa aquecedora-agitadora, em capela, sendo em seguida cobertas com HNO_3 2 mol.L^{-1} , quantidade suficiente para cobrir toda a fração fina. A temperatura foi fixada em 60°C (100 rpm) e o tempo de reação foi fixado em 1 h. Findo o tempo de reação, a mistura foi filtrada em papel de filtro (filtração média) e a porção insolúvel, de clara cor amarelo-prateada, foi lavada com água (3 mL g^{-1}). As águas de lavagem e a solução ácida, de coloração praticamente incolor, foram reunidas e guardadas para análise posterior. A massa insolúvel foi seca ao ar e levada para o mesmo procedimento da fração insolúvel original por mais duas vezes, porém variando-se a concentração de HNO_3 (6 mol.L^{-1} e 8 mol.L^{-1} , respectivamente). A Figura 10 mostra o fluxograma de processamento das amostras até esta etapa.

3.5 Tratamento da solução aquosa azul – remoção de cobre

A técnica realizada foi a de extração líquido-líquido com extratantes organofosforados. Os extratantes escolhidos foram os disponíveis no laboratório e são eles: TBP (fosfato de tri-*n*-butila), Cyanex 923 (ácido 2,2,4-trimetilfosfínico), EHPA (ácido mono-2-etil-hexilfosfórico), D2EHPA (ácido bis-2-etil-hexilfosfórico) e TOPO (óxido de trioctilfosfina), que foram testados previamente para seleção do extratante que apresentaria melhores condições de extração (Figura 11).

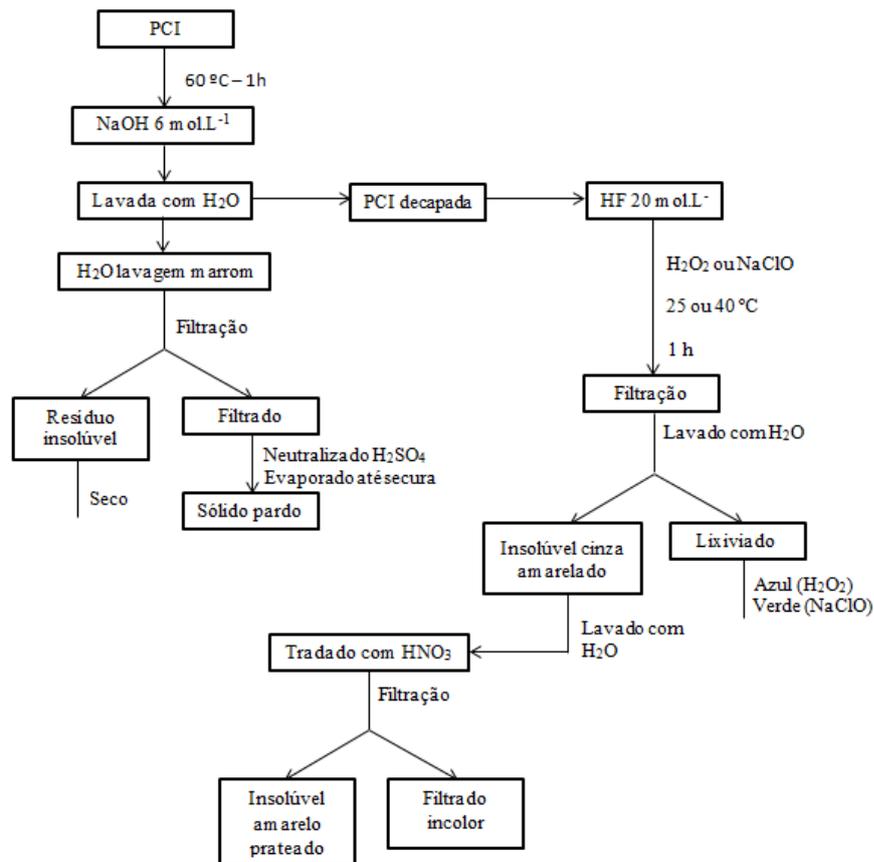


Figura 10. Fluxograma Abertura PCI + tratamento prévio resíduo insolúvel

Foram testadas as condições para a melhor extração do cobre, sendo trabalhados dois parâmetros experimentais: o pH da solução (pH 1, pH 4, pH 5 e pH 6) regulado com NaOH 6 mol L⁻¹ e a concentração do extratante no diluente (16%, 10% e 6% vol). O diluente foi o n-heptano. O sólido gerado durante a regularização do pH da solução (caso da lixivia com a mistura 2) foi filtrado e seco em estufa a 110 °C por 2h.

Os experimentos, feitos em funil de separação plástico, a razão fase aquosa/fase orgânica foi estipulada em 1/1 v/v, a temperatura em 25 °C e o número de estágios variou entre 1 e 3. Após um minuto de equilíbrio entre as fases, estas foram separadas e analisadas quimicamente.

O cobre extraído foi removido da fase orgânica por meio de ensaios com as seguintes soluções: ácido clorídrico 3, 6 e 12 mol L⁻¹. Os experimentos foram feitos em funil de separação de plástico, a razão fase aquosa/fase orgânica foi estipulada em 1/1 v/v, a temperatura em 25 °C e o número de estágios variou entre 1 e 3.



Figura 11. Aspecto das fases aquosa (inferior) e orgânica (superior) após extração do cobre(II) com D2EHPA 6% vol. em n-heptano (pH 5), um estágio.

3.6 Tratamento da solução aquosa após a remoção do cobre

A solução aquosa foi gotejada em NaOH 6 mol L⁻¹, colocando o pH na faixa de 10 a 11. Formou-se um precipitado branco e uma solução incolor. O precipitado foi filtrado em papel de filtro de filtração rápida e lavado com NaOH 6 mol L⁻¹. A solução foi tratada com solução alcoólica de dimetilglioxima (1%), formando-se um precipitado vermelho característico de dimetilglioximato de níquel, que foi filtrado e separado da solução. À solução adicionaram-se gotas da solução de HF 20 mol L⁻¹ até a ajuste do pH da solução alcalina entre 7 e 8. Formou-se um precipitado branco, em pequena quantidade, que foi isolado por filtração e lavado com água (1 mL g⁻¹).

Por fim, a solução final foi lentamente aquecida até 50°C, mantendo-se essa temperatura até evaporar 3/4 do volume inicial. Formaram-se cristais incolores em forma de agulhas, que foram filtradas após resfriamento da solução, e secas ao ar e posteriormente analisados.

3.7 Métodos analíticos

Os elementos presentes em solução (aquosa e orgânica) e nos produtos finais sólidos obtidos pelos três processos descritos nesta parte experimental foram analisados por fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF), técnica apropriada para a análise multielementar em matrizes complexas, como a do presente estudo. Pipetaram-se 200 µL de solução ou foram colocados 10 mg de sólido em um papel de filtro de tamanho específico para o aparelho; o papel foi seco sob lâmpada incandescente (300 W) e

coberto com filme de poliéster. Inicialmente, efetuaram-se análises qualitativas (“varredura”) com as amostras para identificação dos elementos presentes como cobre, níquel, zinco, estanho, chumbo e metais nobres como ouro, prata, paládio e platina. Em seguida, foram estabelecidas curvas analíticas na faixa de 0,01 a 1,0 g L⁻¹ dos elementos identificados em meio de HCl 1,0 mol L⁻¹ (limite de quantificação: 10 mg kg⁻¹ ou 10 mg L⁻¹).

O sólido obtido após evaporação de parte da solução de NaOH (conforme o fluxograma da Figura 10) foi analisado por espectroscopia no infravermelho (Nicolet 6700 FTIR) com amostra prensada em KBr a 2%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Tratamento com NaOH

Após a retirada das placas do béquer contendo a solução de NaOH 6 mol.L^{-1} , esta se apresentava bastante turva e tinha coloração marrom. Era possível ver pequenos pedaços provenientes da resina em suspensão, que sofreram uma reação de hidrólise básica por meio da espécie OH^- . Poucos componentes soldados às placas se desprenderam das mesmas. Segundo os dados da Tabela 2, com base nas massas das placas antes e após o tratamento e nas massas de resíduos insolúveis obtidas, foi necessário pelo menos 1 h para a remoção da resina que recobre as PCI devido à variação insignificante da massa, que durante esse tempo foi observado fisicamente a remoção da resina com o auxílio de uma espátula. Entre 2-3% m/m da massa inicial da placa foi removida nesta etapa. A placa sem a resina tinha aspecto bem mais fosco e a lâmina de cobre exposta em um de seus lados tinha o brilho reluzente característico desse metal (Figura 12).

A análise da solução alcalina por WDXRF (Tabela 3) indicou que não havia quantidades significativas de metais dissolvidos, de modo que se pode concluir que o tratamento com NaOH teve basicamente efeito apenas sobre a resina que recobre as placas, constituindo-se num pré-tratamento adequado de placas não trituradas para a rota hidrometalúrgica proposta neste trabalho. O sólido obtido após evaporação de parte da solução alcalina neutralizada com H_2SO_4 era totalmente solúvel em água e seu espectro de IV correspondia ao sal $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Figura 13). Quanto à massa insolúvel formada no curso do pré-tratamento, os dados da Tabela 2 indicam que apenas uma pequena porção da solda foi atacada e os componentes principais fazem parte da composição do laminado.¹³ Por outro lado, a presença de bromo indica a remoção do retardante de chama bromado da placa. A análise deste sólido por IV indica a presença de bandas características de amidas, anéis aromáticos, compostos carbonilados, ligação C-Br (devido aos retardantes de chama), ligação éter e cadeias alifáticas (Figura 14). Portanto, o resíduo insolúvel em NaOH consiste de uma fração orgânica e de uma fração inorgânica.



Figura 12 Aspecto da placa de PCI após remoção da resina protetora. O brilho devido ao cobre é bem nítido

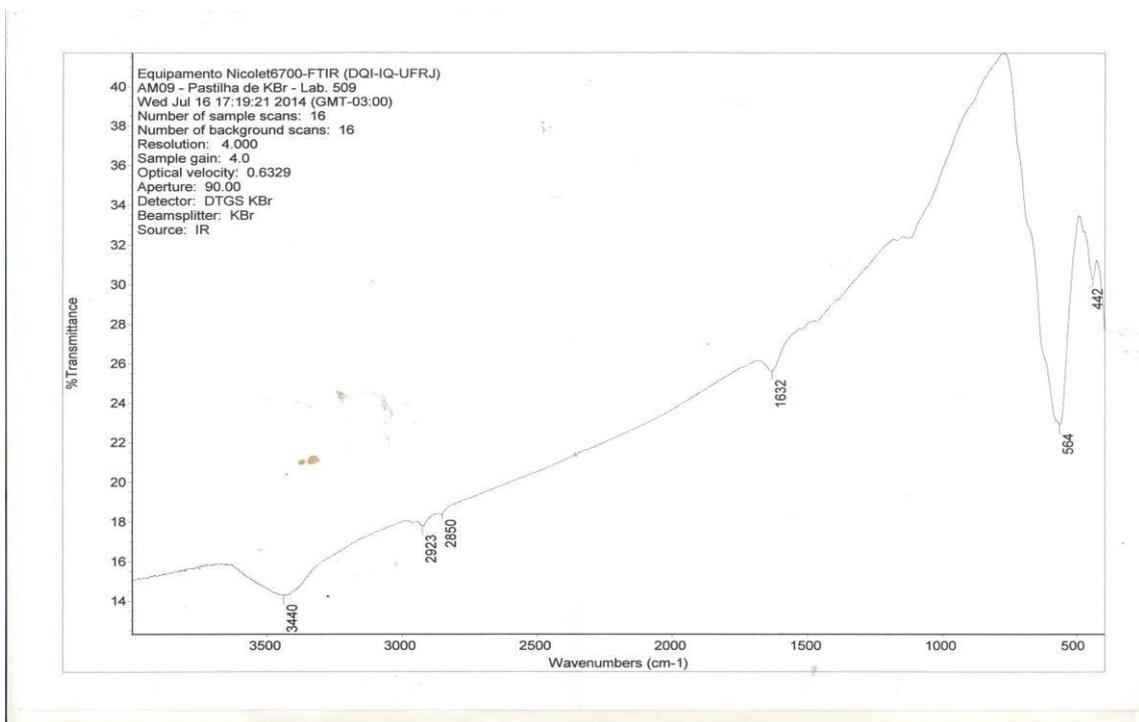


Figura 13 Espectro de infravermelho do sólido isolado após evaporação da solução neutralizada com ácido sulfúrico, compatível com padrão de sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4)

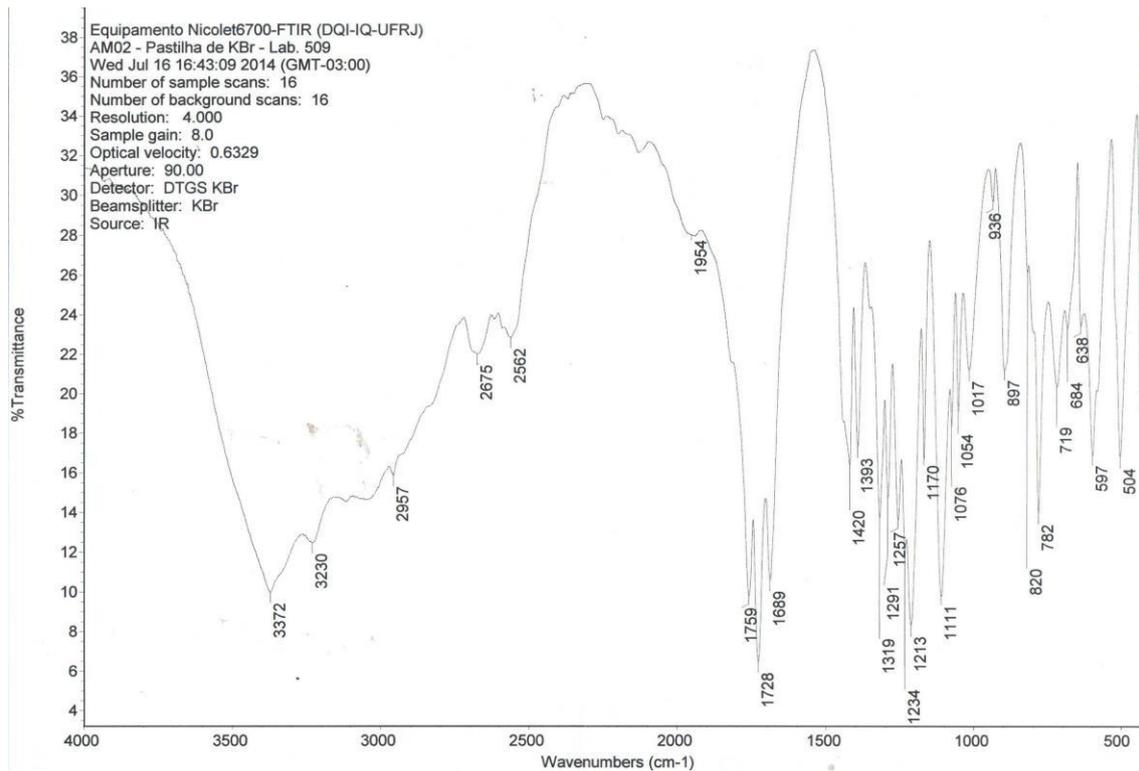


Figura 14 Espectro de infravermelho do sólido isolado após tratamento da PCI com solução de NaOH. Evidencia-se uma grande quantidade de grupos funcionais orgânicos

Tabela 2 Comportamento das PCI* frente ao tratamento com solução de NaOH 6 mol L⁻¹ (60° C) em função do tempo

Tempo	0 h	1 h	2 h	3 h	4 h
Massas** a placa Fab.A	6,33 ± 0,17	6,23 ± 0,17	6,14 ± 0,10	6,11 ± 0,03	6,12 ± 0,11
Fab B	9,13 ± 0,27	8,88 ± 0,17	8,81 ± 0,10	8,82 ± 0,07	8,83 ± 0,21
Massas de resíd. insol. Fab. A	0	0,11 ± 0,01	0,19 ± 0,02	0,23 ± 0,03	0,20 ± 0,01
Fab. B	0	0,25 ± 0,02	0,32 ± 0,02	0,30 ± 0,02	0,30 ± 0,03

* Média de 4 experimentos para cada grupo de PCI de um mesmo fabricante.

** As massas são dadas em gramas.

Tabela 3: Composição do resíduo insolúvel e da solução de NaOH*

Amostra	Composição (% m/m [sólidos]) ou concentração (mg L ⁻¹ [soluções])	
Resíduo insolúvel	SiO ₂ : 57,3 ± 0,9	CaO: 0,6 ± 0,2
	BaO: 25,0 ± 1,5	Br: 0,4 ± 0,1
	SO ₃ : 10,4 ± 0,7	SrO: ~0,1

	Al ₂ O ₃ : 2,7 ± 0,5	PbO: ~0,1
	Fe ₂ O ₃ : 1,8 ± 0,3	ZnO, NiO, SnO ₂ : <0,1
	MgO: 0,6 ± 0,1	
Solução de NaOH	Al: 395 ± 20	
	Si: 375 ± 15	
	Sn: 10 ± 2	

* Resultados referentes ao conjunto dos experimentos com as oito PCI dos dois fabricantes.

4.2 Tratamento com HF + H₂O₂

O HF sozinho praticamente não teve praticamente efeito sobre as placas, ou seja, quase nenhum elemento metálico foi dissolvido, provavelmente por passivação. A presença de H₂O₂ se revelou essencial para dissolver a maioria dos elementos. A solução (lixiviado) apresentava-se bem límpida e com uma cor azul característica dos íons Cu(II) em meio aquoso. A porção insolúvel (cinza-amarelada) que compunha 12,6 ± 0,7% m/m da massa inicial das placas eram de dois tipos: a) quase todos os componentes afixados às placas (capacitores, *leds*, indutores etc.), e b) um sólido fino de cor cinza e matizes amarelas. Após a separação dos chips e componentes presentes na porção insolúvel, a análise do sólido fino por WDXRF (Tabela 4) indicou a presença majoritária de componentes do laminado: estrôncio, bário, cálcio, titânio, alumínio¹³ e componentes da solda (chumbo e estanho), provavelmente precipitados na forma de seus fluoretos. Nesse sólido ainda se encontram os metais nobres: ouro e prata sempre aparecem; dependendo da origem da placa, paládio e platina também aparecem nesse sólido. Na solução (Tabela 4) os metais presentes são os mais eletropositivos do que o hidrogênio na série de potenciais, destacando-se os da solda (Pb, Sn – o que explica o desprendimento dos componentes afixados às placas) e ainda Ni, Co, Al, Ca, Zn, Fe e Cu (99,8% do cobre inicial). Com base nessa caracterização química dos metais presentes nesse lixiviado, apenas o cobre, o zinco e o níquel apresentam concentrações que justificam uma tentativa de fracionamento.

A partir 1 h de digestão das placas com HF + H₂O₂ a concentração dos elementos não sofreu mudança significativa (Tabela 4), bem como a massa de insolúveis gerada nesse procedimento (~35 mg g⁻¹ placa). Os resultados são comparáveis para todas as placas examinadas. Portanto, tempos superiores a 1 h não produziram resultados significativamente diferentes.

Outro aspecto relevante é o efeito da temperatura. Houve uma pequena melhora em termos de solubilização de elementos quando a temperatura passou de 25 para a faixa de 35 a 40 °C. Acima desse patamar, a temperatura não teve efeito significativo no processamento das placas. Considerando-se o trabalho delicado envolvendo HF, trata-se de uma vantagem (redução das perdas de HF por volatilização, menor consumo energético), afora o tempo reduzido de reação.

4.3 Tratamento com HF + NaClO

O comportamento dessa mistura foi bastante semelhante ao anterior quanto à influência dos parâmetros operacionais. Destaca-se que o sistema reacional não apresentou elevação da temperatura no curso da reação, permanecendo na faixa de 35 a 40 °C, fixados pela placa aquecedora, após 1 h. Esse tempo foi o suficiente para que o sistema reacional chegasse ao equilíbrio final nesse tempo.

Tabela 4 Composição do resíduo insolúvel e concentrações no lixiviado com HF + H₂O₂ (~35 °C, 1h)* após tratamento prévio das PCI com solução de NaOH 6 mol L⁻¹ (60 °C, 1h)

Elemento	Resíduo insolúvel (% m/m)*	Solução (mg L ⁻¹)****
Si	< 0,1	nd**
Al	0,2 ± 0,0	<10***
S	0,5 ± 0,1	200 ± 10
Ca	17,8 ± 0,6	330 ± 30
Fe	1,3 ± 0,2	560 ± 120
Ba	15,0 ± 0,4	<10**
Sr	1,1 ± 0,1	nd
Cu	1.0 ± 0,1	35000 ± 10
Ag	6,3 ± 0,4	nd
Au	0,8 ± 0,2	nd
Pd	0,2 ± 0,0	nd
Pt	0,2 ± 0,1	nd
Pb	36,5 ± 0,8	800 ± 20

Sn	18,5 ± 0,6	2500 ± 20
Ni	nd	1000 ± 30
Zn	nd	9500 ± 40

*Massa média da placa removida pelo tratamento com HF: 14,6 ± 0,7% m/m.

**Não detectado (limite de detecção 1 mg kg⁻¹ ou 1 mg L⁻¹). Os dados para o resíduo insolúvel são expressos na forma de óxido.

***Detectado, mas não quantificado (limite de quantificação 10 mg L⁻¹).

****Volume médio (lixiviante + águas de lavagem): 80 mL.

Diferentemente do peróxido de hidrogênio, o hipoclorito se mostrou um agente oxidante menos seletivo pois, além dos metais mais eletropositivos que o hidrogênio na série dos potenciais eletroquímicos, como os metais da solda (Sn e Pb), os metais nobres também foram oxidados, passando para a solução na forma de cloro-complexos ([AuCl₄]⁻, [PdCl₆]²⁻), excetuando-se a prata, que precipitou como cloreto (AgCl).

O resíduo insolúvel, após remoção dos componentes soldados às placas, era branco. Suas análises por WDXRF (Figura 5) indicam que a prata constitui aproximadamente 50% de sua massa. Traços de cobre e chumbo também foram identificados. Mais uma vez, componentes do laminado (estrôncio, bário, cálcio, titânio, alumínio) compõem uma parcela significativa desse sólido, provavelmente na forma de fluoretos insolúveis.

Tabela 5 Composição do resíduo insolúvel e concentrações no lixiviado com HF + NaClO (~35 °C, 1h) * após tratamento prévio das PCI com solução de NaOH 6 mol L⁻¹ (60 °C, 1h)

Elemento	Resíduo insolúvel (% m/m)*	Solução (mg L ⁻¹)****
Si	< 0,1	nd**
Al	0,1 ± 0,0	10 ± 1
S	0,3 ± 0,1	290 ± 10
Ca	20,7 ± 0,6	380 ± 10
Fe	1,8 ± 0,1	560 ± 120
Ba	20,9 ± 1,4	10**
Sr	1,6 ± 0,1	nd
Cu	0,8 ± 0,1	35600 ± 10
Ag	49,7 ± 0,4	nd

Pb	2,5 ± 0,1	900 ± 10
Sn	1,5 ± 0,4	2700 ± 20
Ni	Nd	900 ± 20
Zn	Nd	9590 ± 30

*Massa média da placa removida pelo tratamento com HF: 14,8 ± 0,5% m/m.

**Não detectado (limite de detecção 1 mg kg⁻¹ ou 1 mg L⁻¹). Os dados para o resíduo insolúvel são expressos na forma de óxido.

***Detectado, mas não quantificado (limite de quantificação 10 mg L⁻¹).

****Volume médio (lixiviante + águas de lavagem): 80 mL.

4.4 Tratamento do resíduo insolúvel

As análises por fluorescência de raio-X do resíduo insolúvel nas misturas com H₂O₂ revelam a presença de metais nobres, e aqueles presentes na solda (estanho e chumbo) não dissolvidos durante o tratamento. A massa relativa deste sólido é muito pequena frente à massa total da placa processada (0,5%), mas ela tem a singularidade de concentrar todos os metais nobres numa única fração, visto que eles não são dissolvidos em meio de HF + H₂O₂.

O resíduo insolúvel em HF assinala a presença de metais alcalino-terrosos (bário, estrôncio e cálcio, provavelmente como fluoretos do tipo XF₂, X = Ca, Sr, Ba), apenas traços de chumbo e dos metais preciosos, em proporção da ordem de 70% da massa total. Isso corresponde a uma média de 0,14 mg desses metais g⁻¹ placa, dado concordante com a literatura.^{22,28,31}

Após a lavagem deste sólido (conforme o fluxograma da Figura 15) com solução de HNO₃ (2 mol L⁻¹) a nova fração insolúvel era bem diferente: totalmente amarelo-prateada, sem manchas cinzas. Sn e Pb foram dissolvidos. Os dados de caracterização química desse sólido por fluorescência de raios-x indicam que este novo sólido fino continha praticamente apenas metais preciosos (ouro, prata, platina ou paládio; > 96 % m/m). Ele foi tratado em sequência com soluções mais concentradas de HNO₃ (6 mol/L e 8 mol/L) para o isolamento, respectivamente, do paládio (caso haja) e da prata. O ouro permanece no resíduo, sendo somente dissolvido em água régia (HNO₃ + HCl concentrados, 1:3 v/v).

No caso do resíduo insolúvel dos ensaios com HF + NaClO, a prata pode ser facilmente separada dos demais componentes sólidos mediante adição de solução aquosa de amônia, devido à formação de aminocomplexo:

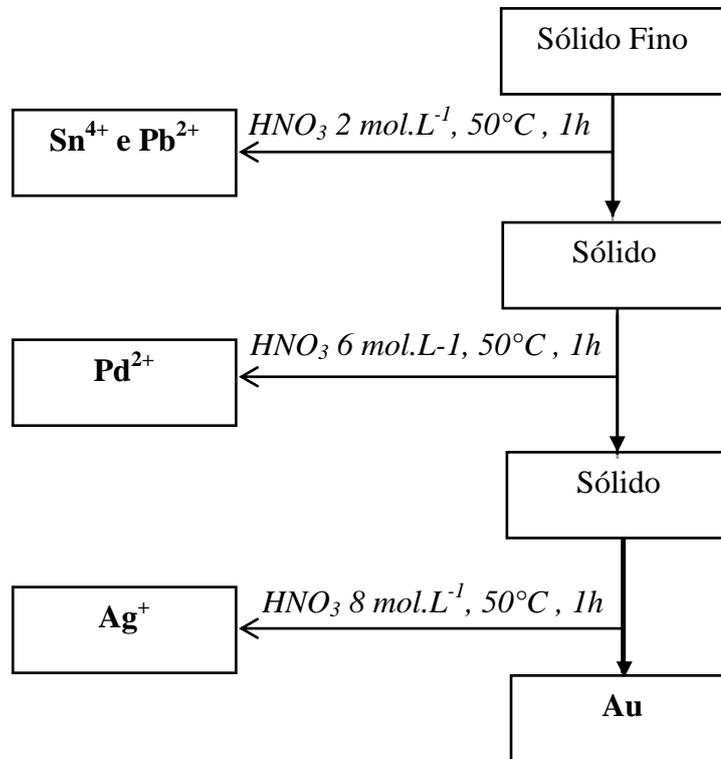
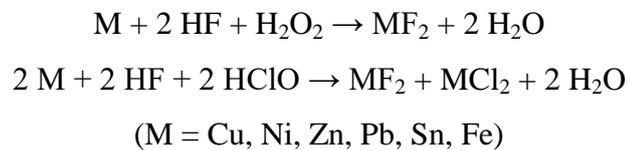


Figura 15. Fluxograma de separação metais nobres no resíduo insolúvel

4.5 Remoção do cobre

A cor azul (lixívia HF + H₂O₂) ou esverdeada (lixívia HF + NaClO) é um claro indicativo da presença de cobre dissolvido, devido as seguintes reações:



Sendo solúveis os fluoretos de cobre, níquel e cloretos destes elementos supracitados. Fazendo com que o cobre esteja na forma [Cu(H₂O)₆]²⁺ ou [CuCl₄]²⁻ conferindo à solução as cores características. Nota-se também que conforme a tabela 4 mostra, parte dos metais da solda (Sn e Pb) estão presentes na solução.

Sabendo que o teor desse elemento supera em muito os dos demais metais, objetivou-se num primeiro momento isolá-lo dessa solução. Como muitos outros metais presentes na

mesma têm propriedades semelhantes às do cobre, concluiu-se que técnicas clássicas como precipitação fracionada muito provavelmente não dariam bom resultado. A opção escolhida foi recuperar o cobre a partir de experimentos de extração líquido-líquido.

Estudos prévios mostraram que o ácido bis-2-etil-hexilfosfórico (D2EHPA) era o extratante mais eficiente frente aos demais disponíveis no laboratório: TBP (fosfato de tri-*n*-butila), Cyanex 923 (ácido 2,2,4-trimetilfosfínico), EHPA (ácido mono-2-etil-hexilfosfórico) e TOPO (óxido de trioctilfosfina), uma vez que, com exceção ao D2EHPA e EHPA, os extratantes escolhidos não apresentaram nenhuma capacidade de extração do cobre em nenhum dos valores de pH testados. Já o EHPA se mostrou ineficiente na extração, observação feita visualmente durante o ensaio prévio.

Nos lixiviados obtidos com a mistura HF + H₂O₂ não houve extração no pH 1 (pH original da lixívia), porém notou-se um princípio de extração do cobre em pH 4 utilizando o ácido bis-2-etil-hexilfosfórico (D2EHPA). Por isso, foi necessária uma investigação adicional dos efeitos do pH e da concentração do extratante no diluente para aumentar a separação Cu(II)/Ni(II) (fator de separação). Para poder analisar a concentração de cobre extraído foi preciso retirar o cobre da fase orgânica, permitindo que esta seja reutilizada em novas extrações. Utilizou-se ácido clorídrico na concentração 12 mol.L⁻¹ e em sequência testou-se para 6 e 3 mol.L⁻¹, sendo que em todos os testes todo o cobre presente na fase orgânica foi re-extraído, em um estágio e com uma razão fase aquosa/fase orgânica 1:1 v/v a temperatura de 25 °C. A fase orgânica ficou incolor e a aquosa verde, devido à formação do complexo [CuCl₄]²⁻. O cobre pode ser facilmente precipitado como hidróxido mediante neutralização com NaOH 6 mol L⁻¹ ou então isolado como CuCl₂.4H₂O por evaporação lenta da solução (60 °C em capela).

As variações de pH e da concentração de extratantes produziram os seguintes resultados de porcentagem média de elementos extraídos (Tabela 6):

Tabela 6: Extração de Cu(II), Ni(II) e Zn(II) dos lixiviados com HF + H₂O₂ sob condições de pH e concentração de extratante variadas. Em 1 estágio.

	pH 5			pH 6			
% vol extratante	16	10	6	% vol extratante	16	10	6
Cu	94,2	97,9	98,9	Cu	95,5	98,7	99,3
Ni	41,1	30,2	18,5	Ni	52,4	32,3	9,1
Zn	<0,1	<0,1	<0,1	Zn	<0,1	<0,1	<0,1

O zinco praticamente não é extraído em todos os experimentos, enquanto o níquel é menos coextraído em pH 6 e em menores concentrações de extratante, exatamente as melhores condições para extração do cobre. O emprego dos lixiviados das misturas HF + NaClO produziu resultados similares aos mostrados na Tabela 6. Apesar de o íon Cl^- formar complexos estáveis com o Cu(II), sua concentração, relativamente baixa, não impediu a sua extração pelo D2EHPA. Por outro lado, esse ligante não forma complexos com Ni(II) na faixa de concentração dos lixiviados das misturas HF + NaClO.^{34,35}

Acredita-se que o D2EHPA seja o melhor extratante por ser um extratante catiônico, ou seja, quando desprotonado configura-se com uma carga formal no oxigênio e por isso há a necessidade do aumento do pH, tomando o cuidado de não precipitar os hidróxidos de cobre e níquel, fazendo com que uma maior concentração de espécies de D2EHPA esteja desprotonada e sua afinidade com os complexos de cobre é maior do que com as espécies de níquel. Também se observou que não é necessário mais do que um estágio na extração.

As proporções das misturas foram escolhidas para que se garantisse o êxito do processo, porém são necessários mais estudos para que sejam otimizados esses parâmetros.

Outro aspecto importante é a formação de fluorocomplexos que, devido à sua estabilidade, impedem a concorrência da coextração com o cobre, fazendo com que metais como ferro, alumínio, estanho e chumbo formassem complexos e não interferissem na extração. O ambiente químico reinante no lixiviado precisa ser mais estudado para uma melhor compreensão do processo ora em discussão.

4.6 Isolamento do ouro (misturas HF + NaClO)

Alguns ensaios preliminares de processamento dos lixiviados obtidos com a mistura HF + NaClO apontam que o ouro pode ser removido através de uma extração líquido-líquido com MIBK (metil-isobutil-cetona) pura;³² o refinado resultante pode ser tratado como no método descrito para a mistura HF + H_2O_2 para remoção do cobre. O paládio, se presente, não é coextraído com o cobre. Outros possíveis interferentes (Sn(IV), Fe(III)) não foram extraídos provavelmente por estarem na forma de fluorocomplexos de grande estabilidade.³⁵

4.7 Processamento da solução ácida sem cobre (misturas HF + H_2O_2 e HF + NaClO)

Foi adicionado NaOH 6 mol L^{-1} à solução que continha os outros metais de interesse (níquel e zinco) até que a solução ficasse com pH entre 10 e 11, ocorrendo a precipitação de

diversos outros metais que ainda estavam presentes (alumínio, estanho, chumbo) na forma de um sólido branco. O níquel foi recuperado pela adição de solução alcoólica de dimetilglioxima, filtrando-se o sólido vermelho. A solução restante contendo traços de zinco foi tratada com Na_2S , precipitando o sulfeto ZnS . À solução final, foi adicionado solução de HF para ajustar o pH correspondente à uma solução concentrada de NaF (8,5). Em seguida, foi lentamente evaporada, obtendo-se um sólido branco. Os difratogramas deste sólido apontam para o composto Na_2SiF_6 , que concentra o silício antes presente no laminado e que foi dissolvido pelo HF dos lixivantes (Figura 16).

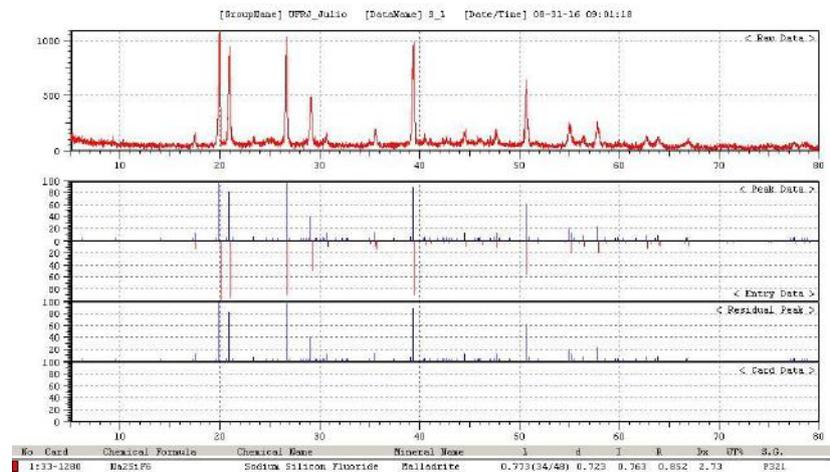


Figura 16. Difratograma do sólido cristalizado após evaporação parcial do efluente alcalino final neutralizado com HF . Os picos correspondem ao composto Na_2SiF_6

4.8 Balanço da distribuição dos elementos identificados nas PCI

A solução de NaOH praticamente não contém os elementos nas placas; a única ressalva é que ela contém praticamente todo o bromo presente no retardante de chama. Os lixiviados concentram a grande maioria do chumbo e estanho (> 80%), todo o zinco e o níquel, ferro (~95%) e quase todo o cobre (> 99,5%). Já o resíduo insolúvel contém a totalidade dos metais nobres (ouro, paládio, prata), no caso do H_2O_2 , e dos elementos presentes no laminado que reagiram com a mistura: bário e estrôncio cálcio e alumínio (Tabela 4).

Outro dado de relevância é a determinação do teor de elementos nas PCI processadas. Com base nos dados da Tabela 4 e nas massas das placas processadas e dos resíduos insolúveis em $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$, chega-se aos resultados apresentados na Tabela 7. Os resultados para as misturas $\text{HF} + \text{NaClO}$ diferem basicamente na repartição dos metais nobres Au e Pd

(agora, 100% em solução por terem sido oxidados). Ao comparar esses resultados com os de uma referência publicada no início desta década,¹² a maioria dos teores se enquadra na faixa indicada na referência. A mudança constante da concepção das gerações de EEE faz com que os teores de certos elementos aumentem ou diminuam em relação às gerações anteriores, bem como novos elementos podem aparecer em substituição a outros.^{2,4,12}

Tabela 7: Distribuição dos elementos nas lixívias com HF + H₂O₂ e teores médios (% m/m) estimados para diversos elementos nas PCI.

Elemento	Lixívia com HF	Resíduo insolúvel	Teor médio*
Pb	80	20	1,11
Zn	100	0	1,93
Sn	85	15	2,73
Fe	89,8	10,2	4,50
Ni	100	0	1,47
Cu	99,5	0,5	27,95
Au	0	100	3,5 x 10 ⁻²
Ag	0	100	0,21
Pt	0	100	9,0 x 10 ⁻³
Pd	0	100	7,5 x 10 ⁻³
Ca	75,2	24,8	nd
Sr	100	0	nd
Ba	100	0	nd
Si	85,7	14,2	nd
Al	86,4	13,6	nd

*Obtidos com base nos dados de composição apresentados nas Tabelas 4 e na massa das placas e do resíduo insolúvel em HF + H₂O₂. nd = não determinado.

4.9 Gestão dos resíduos finais do processamento químico das placas

Um dos aspectos mais relevantes quanto ao processamento do lixo eletroeletrônico é a sua natureza multicomponente. Mesmo quando se empregam métodos físicos tanto quanto possível, não há como evitar o emprego de etapas químicas para separação e isolamento de elementos de interesse e/ou de alto valor agregado. Isso se reflete diretamente na geração de

resíduos de processo. Esta gestão foi finalizada para os processos empregando a mistura HF + H₂O₂.

4.9.1 Soluções aquosas e orgânicas

A solução alcalina obtida na primeira etapa do processamento das PCI pode ser utilizada para mais dois tratamentos de placas com a mesma eficiência; ao se exaurir, ela deve ser neutralizada com solução de HCl para fins de descarte segundo a Resolução 430/2011 do CONAMA.³⁹ As soluções obtidas após a reextração do cobre da fase orgânica devem ser neutralizadas antes do descarte em um corpo receptor.

As soluções orgânicas podem ser reutilizadas para novas extrações do cobre, conforme rotina em trabalhos de extração de metais por extratantes dissolvidos em solvente orgânicos, por indeterminados ciclos.

4.9.2 Sólidos

Existem diversos sólidos produzidos em todas as etapas do processamento das PCI. Com base nas características desses sólidos, eles podem combinados e enviados a coprocessamento, de conformidade com a Resolução 264/99 do CONAMA,⁴⁰ atentando-se para os valores máximos permitidos para chumbo e bromo no *blend* preparado para essa destinação. O precipitado obtido quando do gotejamento da solução aquosa fluorídrica após a extração do cobre pode ser encaminhado para aterro industrial para resíduos classe I (norma brasileira NBR ABNT 10.004).³⁸

Outro sólido relevante produzido é a PCI exaurida após os tratamentos sequenciais alcalino e ácido. As análises de WDXRF não indicaram a presença de metais em quantidade acima do limite de detecção do método nesse resíduo sólido. Com base nesse dado, as PCI exauridas, que são o resíduo mais importante gerado no processo (cerca de 35% da massa inicial), também podem ser coprocessadas.⁴⁰

4.9.3 Efluentes gasosos

Nesta categoria se enquadra as perdas de fluoreto (HF e possivelmente SiF₄) no curso do tratamento das placas de PCI. Embora se estime em ~1% a perda do flúor total adicionado,

estudos devem ser feitos para diminuir esse percentual tendo em vista o caráter altamente tóxico do flúor para a saúde e o meio ambiente.

4.9.4 Estudo futuro sobre o processamento das PCI

Para que este processamento seja viável, é necessário que seja avaliado o seu ciclo de vida, ou seja, os gastos detalhados do processo e suas origens, como:

- Energia elétrica: aquecimento nas duas etapas hidrometalúrgicas (NaOH e HF + H₂O₂ ou NaClO); tratamento do precipitado insolúvel em HF + H₂O₂ ou NaClO;
- Água: preparo das soluções de NaOH 6 mol L⁻¹ (primeira etapa do processamento das PCI); preparo da solução de HCl 3 mol L⁻¹ (reextração do cobre); lavagem dos resíduos insolúveis e dos precipitados obtidos nas etapas de processamento e de fracionamento;
- Reagentes e solventes: NaOH, H₂O₂ ou NaClO, HF; ácido (bis)-2-etil-hexilfosfórico (D2EHPA) (isolamento do cobre), HCl (reextração do cobre), n-heptano (diluyente para D2EHPA).

Qualitativamente, os reagentes responderão pelo maior custo, pois alguns deles são onerosos (D2EHPA, H₂O₂). Por isso, o reúso do extratante é uma estratégia para reduzir o custo geral do processo. Outra possível fonte é otimizar as concentrações dos reagentes. Os estudos aqui descritos partiram de HF 40 % m/m, H₂O₂ 30% m/m e NaClO 6% m/m, devido a estequiometria das reações envolvidas, para que o procedimento tivesse êxito. Menores concentrações de partida reduzirão os custos do processo.

As fontes de receita advirão: dos metais nobres isolados; do sal fluoreto recuperados; do cobre precipitado ou cristalizado; das PCI exauridas.

4.10 Destinação final de sólidos e de soluções aquosas

Os produtos finais obtidos de alto valor agregado contêm metais nobres (Au, Ag, Cu); salvo o de cobre, os demais são obtidos em pequenas quantidades após processar uma PCI. O grande número de etapas de fracionamento dos elementos nas PCI e de purificação/isolamento dos produtos finais dificulta sobretudo a viabilidade econômica da

rotas^{1,19,28} para processar lixo eletroeletrônico. Esse fato provavelmente justifica o porquê da pesquisa de métodos de solubilização seletiva de metais preciosos.^{1,10,12} A extração, em meio ácido, de metais por meio de extratantes dissolvidos em solventes orgânicos (caso aplicado ao cobre neste trabalho) vem sendo apontada como uma alternativa pois menos resíduos finais salinos são gerados, e menos reagentes (NaOH) e insumos (água, energia) são consumidos.^{1,12,22}

5 CONCLUSÕES

O pré-tratamento das PCI com solução de hidróxido de sódio se mostrou eficaz para remover a película que recobre as mesmas, praticamente sem a dissolução de metais, facilitando o ataque ácido nas etapas posteriores. Esse pré-tratamento cumpre o mesmo papel da moagem e trituração das PCI, que é o procedimento adotado na literatura, e aparenta ser menos custosa devido ao baixo consumo energético e a não geração de finos que contém os metais nobres, podendo ser recuperados depois.

A lixiviação ácida das placas em misturas $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ permitiu obter uma solução contendo quase todo o cobre e a maioria dos metais mais eletropositivos que o hidrogênio. O resíduo insolúvel concentra todos os metais preciosos presentes nas PCI. No caso da mistura $\text{HF} + \text{NaClO}$, a dissolução foi menos específica: ouro, platina e paládio foram dissolvidos, enquanto a prata se concentrou na fração insolúvel juntamente com componentes do laminado. Porém, esse metal nobre pôde ser facilmente separado por dissolução em solução aquosa de amônia.

O cobre pode ser extraído a um nível excelente, com uma concentração mínima de níquel, mostrando ser um caminho chave para o processamento de PCI.

O processamento da lixívia fluorídrica apresenta um ótimo resultado na questão da separação do cobre quanto aos demais metais, mostrando-se uma rota capaz de aproveitar o cobre que seria descartado, porém mostra pouco interesse para o isolamento de outros metais dissolvidos, embora seja possível separar níquel e zinco dos demais elementos. Outros métodos de separação devem ser testados para valorizar essa lixívia como matéria-prima para isolamento dos elementos presentes. Contudo, a recuperação de um sal fluoreto (Na_2SiF_6) é essencial para reduzir a geração de resíduos finais e transferir todo o fluoreto reagente para um produto final de valor comercial.

As vantagens da rota hidrometalúrgica descrita neste trabalho aplicadas a PCI de pequeno tamanho são: a) evitar a moagem prévia das mesmas, b) a separação praticamente total dos elementos de maior valor agregado dos demais componentes das placas (caso das misturas $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$), facilitando o isolamento dos primeiros, mostrando ser uma solução inovadora para o problema da reciclagem de PCI de pequeno porte e c) complexar através do fluoreto os metais que poderiam interferir na extração do cobre, fazendo com que a extração seja bastante eficiente.

Estudos futuros podem envolver a otimização das concentrações dos reagentes de lixiviação, a determinação do número de ciclos de reuso da fase orgânica e o detalhamento dos custos de processo em comparação com as suas fontes de receita.

Na qualidade de um material multicomponente, a PCI é um exemplo da necessidade de conceber uma geração de um produto mais facilmente reciclável após o fim de sua vida útil.⁴¹

REFERÊNCIAS

1. Serpe, A.; Artizzu, F.; Mercuri, M. L.; Pilia, L.; Deplano, P.; *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1200.
2. Frota Neto, J. Q.; Ruwaard, J. M. B.; Van Nunen, J. A. E.; Heck, E. V.; *Int. J. Prod. Econ.* **2008**, 111, 195.
3. Hagelüken, C.; Corti, C. W.; *Gold Bul.* **2010**, 43, 209.
4. A. Król, P. Nowakowski, B. Mrówczyńska; *Waste Manage.* **2016**, 50, 222.
5. Viktor, M.; *Revista Galileu*, n. 218, julho 2009, seção ambiente.
6. *Computer and the Environment: Understanding and Managing Their Impacts*, The United Nations University, Kluwer: Amsterdam, 2004. 285 p.
7. Chade, J.; *O Estado de São Paulo*, São Paulo, seção notícias, edição de 23 de fevereiro de 2010.
8. Lei Federal 12.305/10 (Política Nacional de Resíduos Sólidos), 02/08/2010, *Diário Oficial da União*, 03/08/2010.
9. Yellishetty, M.; Mudd, G. M.; Ranjith, P. G.; Tharumarajah, A.; *Environ. Sci. Policy* **2011**, 14, 650.
10. Gerbase, A. E.; Oliveira, C. R.; *Quim. Nova* **2012**, 35, 1486.
11. Ogunseitan, O. A.; Schoenung, J. M.; Sapheres, J. D. M.; Shapiro, A. A.; *Science* **2009**, 326, 670.
12. Yamane, L. H.; Moraes, V. T.; Espinosa, D. C. R.; Tenório, J. A. S.; *Waste Manage.* **2011**, 31, 2553.
13. P. Hadi, M. Xu, C. S. K. Lin, C. W. Hui, G. Mc Kay Lee; *J. Hazard. Mater.* **2015**, 283, 234.
14. Duan, H.; Hou, K.; Li, J.; Zhu, X.; *J. Environ. Manage.* **2011**, 92, 392.
15. M. Bigum, L. Brogaard, T. H. Christensen; *J. Hazard. Mater.* **2013**, 207, 8.
16. Fu-Rong Xiu, H. Weng, Y. Qi, G. Yu, Z. Zhang, Fu-Shen Zhang; *J. Hazard. Mater.* **2016**, 315, 102.
17. K. H. Lin, H. L. Chiang; *J. Hazard. Mater.* **2014**, 271, 258.
18. Lim, S.; Kang, D.; Ogunseitan, O. A.; Schoenung, J. M.; *Environ. Sci. Technol.* **2011**, 45, 320.
19. Guo, C.; Wang, H.; Liang, W.; Fu, J.; Yi, K.; *Waste Manage.* **2011**, 31, 2161.
20. Duan, H.; Hou, K.; Li, J.; Zhu, X.; *J. Environ. Manage.* **2011**, 92, 392.
21. Tunuck, A., Stazi, V.; Akcil, A.; Yazici, E. Y.; Deveci, H.; *Min. Eng.* **2012**, 25, 28.

22. Kasper, A. C.; Berselli, G. B. T.; Freitas, B. D.; Tenório, J. A. S.; Bernardes, A. M.; Veit, H. M.; *Waste Manage.* **2011**, *31*, 2536.
23. Wu-Jun Liu, K. Tian, H. Jiang, Han-Qing Yu; *J. Hazard. Mater.* **2016**, *310*, 217.
24. E. Ma, Z. Xu; *J. Hazard. Mater.* **2013**, *263*, 610.
25. P. Stuhlpfarrer, S. Luidold, H. Antrekowitsch; *J. Hazard. Mater.* **2016**, *307*, 27.
26. Li J., Lu H., Guo J., Xu Z., Zhou Y.; *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 1995.
27. Xu, Z.; Li J.; Zhou, Y.; *J. Electrostat.* **2007**, *65*, 233.
28. Xu, Z.; Wu, J., Li, J.; *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 5272.
29. J. N. Hahladakis, M. Stylianos, E. Gidaracos; *J. Hazard. Mater.* **2013**, *250-1*, 256.
30. Z. Zhang, Fu-Shen Zhang; *J. Hazard. Mater.* **2013**, *261*, 398.
31. De Marco, I.; Caballero, B. M.; Chomôn, M. J.; Laresgoiti, M. F.; Torres, A.; Fernández, G.; Arnaiz, S.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, *82*, 179.
32. Moura, F. P.; Oliveira, R. S.; Afonso, J. C.; Vianna, C. A.; Mantovano, J. L.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 1271.
33. Marinho, R. S.; Afonso, J. C.; Cunha, J. W. S. D.; *J. Hazard. Mater.* **2010**, *179*, 488.
34. Chharlot, G. *Les Réactions Chimiques em Solutions Aquese*, 7^a ed., Masson: Paris, 1983, cap. VIII a XV.
35. Ohlweiler, O. A.; *Química Analítica Quantitativa*, 3^a ed., Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 1981, vol. 1, p. 283-287.
36. Afonso, J.C.; Noronha, L.A.; Felipe, R.P.; Freidinger, N.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 602.
37. Lima, R. M. G.; Wildhagen, G. R. S.; Cunha, J. W. S. D.; Afonso, J. C.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *161*, 1560.
38. Associação Brasileira de Normas Técnicas; NBR 10004, ABNT: Rio de Janeiro, 2004.
39. Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) n° 430, de 13/05/2011, *Diário Oficial da União*, 16/05/2011.
40. Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) n° 264, de 26/08/1999, *Diário Oficial da União*, 20/03/2000.
41. Farias, L. A.; Fávoro, D. I. T.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 1089.