

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

**RECUPERAÇÃO CRUZADA DE METAIS A PARTIR DE RESÍDUOS
PROVENIENTES DE ELETROELETRÔNICOS E DA GALVANIZAÇÃO A
FOGO**

Dissertação de Mestrado

Rodrigo Kanno

Porto Alegre

2021

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

Rodrigo Kanno

**RECUPERAÇÃO CRUZADA DE METAIS A PARTIR DE RESÍDUOS
PROVENIENTES DE ELETROELETRÔNICOS E DA GALVANIZAÇÃO A
FOGO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade acadêmica.

Orientadora: Profa. Dra. Rejane Maria Candiota Tubino

Porto Alegre

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL - UFRGS

Reitor: Carlos André Bulhões Mendes

Vice-Reitora: Patricia Helena Lucas Pranke

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Carla Ten Caten

Vice-Diretor: Afonso Reguly

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS - PPGE3M

Coordenador: Afonso Reguly

Vice Coordenadora: Andréa Moura Bernardes

Rodrigo Kanno

RECUPERAÇÃO CRUZADA DE METAIS A PARTIR DE RESÍDUOS
PROVENIENTES DE ELETROELETRÔNICOS E DA GALVANIZAÇÃO A
FOGO

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pela Orientadora e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Profa. Dra. Rejane Maria Candiota Tubino

Banca Examinadora:

Hugo Marcelo Veit

Nestor Cezar Heck

Pedro Jorge Walburga Keglevich De Buzin

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Kazuhisa e Hiroko, e meus irmãos, Paula e Rafael, por sempre me incentivarem, apoiarem e motivarem em busca de meus objetivos.

À Prof.^a Dra. Rejane Maria Candiota Tubino, pela oportunidade e confiança para a realização desse trabalho.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Estudos Ambientais para Metalurgia (LEA-MET).

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	19
2.1 OBJETIVO GERAL	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 MINERAÇÃO URBANA	20
3.2 RESÍDUOS ELETROELETRÔNICOS	21
3.3 RESÍDUOS DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSOS	24
3.3.1 Reciclagem e recuperação dos materiais de resíduos eletroeletrônicos	26
3.3.2 Processamento mecânico	27
3.3.3 Processamento metalúrgico para extração de metais.....	30
3.3.4 Pirometalurgia.....	31
3.3.5 Hidrometalurgia	32
3.3.6 Biometalurgia	34
3.4 GALVANIZAÇÃO	35
3.5 GALVANIZAÇÃO A FOGO, À QUENTE OU POR IMERSÃO	36
3.6 RESÍDUOS DA GALVANIZAÇÃO A FOGO	37
3.7 SULFATO DE COBRE.....	41
3.8 SULFATO DE ZINCO.....	43

4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
4.1 ANÁLISE DO POTENCIAL DE USO DOS RESÍDUOS DA GALVANIZAÇÃO A FOGO.....	47
4.1.1 Avaliação do Potencial de Uso.....	51
4.1.2 Análise do Teor de Umidade e Granulométrica.....	52
4.1.3 Avaliação do zinco metálico no resíduo escolhido.....	52
4.2 PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO.....	53
4.2.1 Lixiviação ácida (Remoção de Impurezas).....	54
4.2.2 Lixiviação Ácida com Peróxido de Hidrogênio.....	55
4.3 RECUPERAÇÃO CRUZADA DE METAIS.....	56
4.3.1 Recuperação de cobre e produção de sulfato de zinco.....	56
4.4 BENEFICIAMENTO DO COBRE.....	57
4.4.1 Oxidação do Cobre Produzido.....	58
4.4.2 Produção de Sulfato de Cobre.....	59
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
5.1 ANÁLISE DO POTENCIAL DE USO DOS RESÍDUOS DA GALVANIZAÇÃO A FOGO.....	61
5.1.1 Avaliação do Potencial de Uso.....	61
5.1.2 Análise do Teor de Umidade e Granulométrica.....	62
5.1.3 Caracterização dos resíduos da galvanização a fogo.....	63
5.2 PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO.....	66

5.2.1 Caracterização das PCIs	66
5.2.2 Hidrometalurgia	66
5.2.3 Lixiviação Ácida (Remoção de impurezas).....	67
5.2.4 Lixiviação Ácida com Peróxido de Hidrogênio	68
5.3 RECUPERAÇÃO CRUZADA DE METAIS	71
5.4 BENEFICIAMENTO DO COBRE	78
5.4.1 Oxidação do Cobre	78
5.4.2 Produção de Sulfato de Cobre	79
6. CONCLUSÕES	82
SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação de EEEs por linhas. Fonte: ABDI (2013).	22
Figura 2 – Fração média de materiais presentes em REEE.	23
Figura 3 - Composição média de uma PCI.	24
Figura 4 – Arquivo Tabela Periódica.	25
Figura 5 – Formas do zinco presente nas cinzas de zinco.	39
Figura 6 – Composição média do resíduo do jateamento.	40
Figura 7 – Fluxograma do trabalho.	47
Figura 8 – Fluxograma do processo de galvanização da indústria visitada.	48
Figura 9 – Resíduos de zinco da empresa de galvanização.	49
Figura 10 – Resíduos da galvanização a fogo. A – Zinco Tipo 1, B – Zinco Tipo 2, C – Zinco Tipo 3 e D – Zinco Tipo 4.	50
Figura 11 – Resíduos da galvanização a fogo. E – Zinco Duro.	50
Figura 12 - Fluxograma da Etapa 1.	51
Figura 13 – Fluxograma da etapa Hidrometalúrgica das PCIs	53
Figura 14 – Fluxograma da Etapa 3.	56
Figura 15 – Fluxograma da etapa de beneficiamento do cobre.	58
Figura 16 – Comportamento Termodinâmico do Cobre em diferentes temperaturas e pressão.	59
Figura 17 – Amostras de Resíduos com adição de 10 ml de Sulfato de Cobre.	61
Figura 18 – Amostras após adição de ácido sulfúrico.	62

Figura 19 – Chumbo produzido com adição de resíduo contendo zinco do Tipo 1.	64
Figura 20 – Difração de Raio-X no resíduo do Tipo 1.	65
Figura 21 – Morfologia do resíduo do Tipo 1.	65
Figura 22 – Lixivia das PCIs com ácido sulfúrico em conjunto com peróxido de hidrogênio.	68
Figura 23 – Placas Circuito Impresso ao final da segunda lixiviação.	70
Figura 24 – Balanço de massa do cobre a partir de 50 gramas de PCI.	71
Figura 25 – Cobre depositado após adição do resíduo do Tipo 1, contendo zinco metálico.	72
Figura 26 – Pó produzido da cementação.	73
Figura 27 – Morfologia dos pós cementados 1, 2 e 3.	74
Figura 28 - Sulfato de Zinco em equilíbrio com as águas-mãe.	76
Figura 29 - Sulfato de zinco seco.	77
Figura 30 – Pó de cobre oxidado após 2 horas em temperatura de 700°C.	79
Figura 31 – Sal de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ produzido.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Variação de composição química de PCIs.....	26
Tabela 2 – Composição média das cinzas de zinco.....	38
Tabela 3 – Teor de Umidade dos resíduos do Tipo 1 e Tipo 2.....	62
Tabela 4 – Classificação granulométrica do resíduo de galvanização a fogo.	63
Tabela 5 – Presença dos metais Cu, Fe, e Al nas placas de circuito impresso Bruta e Não-Magnética.	66
Tabela 6 – Massa Inicial e Final das PCIs após lixiviação primária.	67
Tabela 7 – Análise química da solução lixiviada somente com ácido sulfúrico.	67
Tabela 8 – Concentração de Cobre na solução produzida na segunda lixiviação.	69
Tabela 9 – Massa de cobre remanescente nas PCIs após a dissolução com solução ácida e peróxido de hidrogênio.	70
Tabela 10 – Massa do pó de cobre produzido da cementação.....	73
Tabela 11 – Composição dos pós cementados por EDS.....	75
Tabela 12 – Zinco, alumínio e ferro presentes no sulfato de zinco.	77
Tabela 13 – Percentual da variação de massa do pó de cobre ao final da oxidação.....	78
Tabela 14 – Massa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ produzido de 1,0 grama de óxido de cobre.....	79
Tabela 15 – Resultado da composição química do $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	81

LISTA DE ABREVIATURAS

CuSO_4 – Sulfato de Cobre

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

EEE - Equipamentos Eletroeletrônicos

FRX - Fluorescência de Raios X

H_2O_2 - Peróxido de Hidrogênio

H_2SO_4 – Ácido Sulfúrico

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

PCB – *Printed Circuit Board*

PCI – Placa De Circuito Impresso

REEE - Resíduo De Equipamento Eletroeletrônico

ZnSO_4 – Sulfato de Zinco

WEEE - *Waste Electrical Electronic Equipment*

RESUMO

Os resíduos gerados tanto no setor industrial quanto em domicílios são um problema que precisa ser enfrentado pela sociedade visando a preservação do meio ambiente. A grande quantidade de metais presente nestes resíduos torna a reciclagem dos mesmos muito importantes sob o ponto de vista da sustentabilidade. O objetivo do trabalho é investigar a utilização de resíduos da galvanização a fogo (industrial) e placas de circuito impresso descartados (residencial) para recuperação conjunta de metais presentes nestes dois resíduos (Cu e Zn), reduzindo o consumo de reagentes e possibilitando a geração de um número maior de produtos em uma mesma operação. A proposta inicial previu a realização de três etapas: a primeira para escolher o tipo de resíduo da galvanização a fogo a ser utilizado, a segunda para a produção de uma solução contendo cobre a partir de placas de circuito impresso e a terceira a recuperação de cobre, na forma de pó, e zinco, na forma de sulfato de zinco. Na primeira etapa foram realizados diversos ensaios para a seleção do resíduo da galvanização mais propício para estudos posteriores. Na etapa seguinte foi produzida uma solução de sulfatos, com o cobre sendo o metal em maior quantidade, a partir de placas de circuito impresso descartadas. Na última etapa produziu-se pó de cobre com a utilização do resíduo da galvanização a fogo, da mesma forma em que foi gerado, em solução produzida a partir de placas de circuito impresso. No entanto, com a dificuldade de obtenção de cobre, em pó, livre de impurezas foi necessária a adição de uma etapa para o beneficiamento do cobre, transformando este metal primeiro em óxido e em seguida em sulfato. O sulfato de cobre foi o produto final obtido do cobre produzido de placas de circuito impresso. Os resultados obtidos mostraram a viabilidade de recuperar os metais zinco e cobre na forma de sulfato metálico com a utilização de dois resíduos distintos, demonstrando a viabilidade da utilização de uma metodologia conjunta para a reciclagem integrada de materiais.

Palavras-chave: REEE, PCI, galvanização a fogo, resíduos, cobre, zinco, sulfato.

ABSTRACT

The waste generated in the industrial sector and in households are a problem that needs to be faced by society in order to preserve the environment. The large amount of metals present in these wastes makes their recycling very important from the point of view of sustainability. The objective of this study is to investigate the use of residues from hot-dip galvanizing (industrial) and discarded printed circuit boards (residential) for joint recovery of the metals present in these two wastes (Cu and Zn), reducing the consumption of reagents and enabling the generation of a larger number of products in the same operation. The initial proposal foresaw three stages: the first one to choose the type of hot-dip galvanization waste to be used, the second stage is to produce a solution containing copper from printed circuit boards and the third one to recover copper, in powder form, and zinc, in zinc sulphate form. In the first stage several tests were carried out for the selection of the most propitious hot-dip galvanizing residue for further studies. In the next stage a solution of sulfates was produced, with copper being the metal in greater quantity, from discarded printed circuit boards. In the last stage, copper powder was produced using the residue from hot dip galvanization, in the same way it was generated, in a solution produced from printed circuit boards. However, with the difficulty of obtaining copper, in powder, free of impurities it was necessary to add a step for the improvement of copper, transforming this metal first in oxide and then in sulphate. The copper sulphate was the final product obtained from copper produced from printed circuit boards. The results obtained showed the feasibility of recovering the zinc and copper metals in the form of metallic sulfate with the use of two distinct residues, demonstrating the feasibility of using a joint methodology for the integrated recycling of materials.

Key-words: WEEE, PCB, hot-dip galvanization, residues, copper, zinc, sulfate.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional, com o aumento da urbanização e do consumo, elevou a geração de resíduos. As frágeis regulamentações, principalmente em países em desenvolvimento, acompanhadas de altos custos para tratamento ou descarte, levaram a um aumento da preocupação com os resíduos em uma escala global (RUCEVSKA et al, 2015).

Resíduos originários de atividades industriais ou de equipamentos sucateados de uso doméstico, comercial ou industrial, como eletroeletrônicos, podem ser uma fonte de inúmeros materiais escassos ou com reservas decrescentes na natureza. A reciclagem de metais a partir de resíduos de processos industriais ou de bens duráveis no fim da vida útil constitui uma atividade importante para a recuperação de matérias-primas, que tanto poderiam ser destinadas inadequadamente ou desperdiçadas. A recuperação de metais destes resíduos auxilia na preservação de recursos naturais não renováveis. A obtenção de materiais originados de construções e resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) descartados, para elaboração de novos produtos, matérias-primas ou energia, recebe o nome de *mineração urbana*. O caso mais comum de mineração urbana é a recuperação de metais de aparelhos eletrônicos (BONIFAZI; COSSU, 2013) (COSSU; WILLIAMS, 2015).

Com a crescente demanda de aparelhos denominados “inteligentes”, a produção, venda e descarte desses aparelhos leva a uma geração de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE), que aumenta a cada ano. Devido à dificuldade de tratamento adequado os aparelhos eletrônicos muitas vezes são descartados em aterros sanitários ou lixões (RUCEVSKA et al, 2015). De acordo com Forti et al (2020) somente no ano de 2019, 53,6 milhões de toneladas de resíduos eletroeletrônicos foram gerados. Desses, somente 9,3 milhões de toneladas foram dispostos em locais corretos, sendo que o restante teve destino incerto.

O Brasil segue essa tendência mundial de aumento de geração de resíduos eletroeletrônicos anualmente. De acordo com dados das Nações Unidas, em 2014, o país gerava 1,4 milhão de toneladas (BALDÉ et al, 2015), em 2016 esse valor alcançou 1,5 milhão de toneladas (BALDÉ et al, 2017) e em 2019 ultrapassou as 2,1 milhões de toneladas de resíduos gerados anualmente (FORTI et al, 2020).

O aumento da geração de REEE decorre de um período de utilização desses produtos cada vez mais curto, pois o rápido incremento tecnológico traz ao mercado novos produtos,

com preços acessíveis, os quais encurtam o ciclo de vida destes equipamentos. As placas de circuito impresso (PCI) são fundamentais em equipamentos eletroeletrônicos (EEE), mesmo não representando o maior percentual de sua massa. Estas placas, onde estão fixados os diversos componentes eletrônicos do circuito, possuem diversos elementos presentes em sua composição, como polímeros, cerâmicos, retardantes de chamas e metais, onde alguns deles podem ser prejudiciais ao ser humano e meio ambiente, como mercúrio, chumbo, cádmio, quando descartados de forma incorreta (RUCEVSKA et al, 2015).

Apesar de apresentarem elementos altamente prejudiciais (Pb, Cd), as PCIs contêm inúmeros outros metais presentes em sua constituição, como o ouro, prata, níquel e cobre, e metais raros como índio e paládio. Esses metais podem ser recuperados e usados para a fabricação de novos materiais (RUCEVSKA et al, 2015).

Desses metais, o cobre aparece em destaque por representar um percentual de massa significativo em equipamentos eletroeletrônicos (EEE). Em EEEs, as placas de circuito impresso utilizam em geral o cobre na confecção do circuito e em componentes eletrônicos em decorrência da sua elevada condutividade elétrica (MME, 2010).

O cobre é o terceiro metal mais utilizado atualmente, perdendo somente para ferro e alumínio (MME, 2010). Devido ao seu alto valor de mercado e grande quantidade em PCIs, sua recuperação é muito importante. Entretanto, alguns processos utilizados em sua reciclagem podem causar efeitos adversos no meio ambiente, com a geração de novas quantidades de resíduos e efluentes. Buscando-se evitar isto, procurou-se neste trabalho desenvolver um método que contemple a recuperação do cobre das PCIs, com menor uso de materiais e energia.

Além dos REEEs, outra indústria responsável por uma elevada produção de resíduos é a de galvanização a fogo, também denominada galvanização à quente ou por imersão. A galvanização a fogo recebe essa denominação devido à utilização de um banho de zinco fundido para o recobrimento, geralmente do aço ou ferro fundido, com uma fina camada superficial de zinco, através da imersão destes materiais no banho de zinco. Este recobrimento é especialmente útil para estruturas metálicas que vão ser instaladas em um ambiente mais propício para a oxidação. Tem como função a proteção do aço contra a corrosão (BNDES, 2000).

O emprego da galvanização à quente pode ser considerado um processo sustentável e ambientalmente correto, visto que aços recobertos com essa técnica apresentam menor

necessidade de cuidados e longa vida útil podendo ultrapassar uma década sem necessitar manutenção (MME, 2009) (AGA, 2012). Além disso, o zinco metálico pode ser reciclado e voltar ao ciclo produtivo, sendo que 30% do zinco atualmente utilizado é produzido a partir de produtos ao final de sua vida útil ou resíduos da indústria (AGA, 2012). Entretanto o próprio processo de produção de peças galvanizadas à quente gera resíduos que necessitam de uma correta disposição ou tratamento (DVORAK; JANDOVA, 2005).

O zinco, sendo o quarto metal mais utilizado (MME, 2009), apresenta tecnologias consolidadas de reciclagem, como por exemplo, o processo Waelz, sendo que também tem sido objeto de estudos visando ampliar as possibilidades de sua reciclagem a partir de resíduos ou produtos em fim da vida útil. Entretanto, os estudos apresentados na literatura para a reciclagem do cobre de PCIs e zinco de resíduos da galvanização a fogo, geralmente abordam os processos de forma isolada, propiciando a recuperação de um metal de cada vez, a partir de um determinado resíduo.

Esse trabalho propõe uma nova abordagem no tratamento de resíduos de PCIs e galvanização a fogo, com objetivo de recuperação dos metais cobre e zinco de maneira conjunta, visando uma maior sustentabilidade e economia de recursos, como energia, matéria-prima, emissões e geração de resíduos e efluentes.

Assim, em vez de recuperar o cobre e o zinco separadamente, utiliza-se um sistema onde há a possibilidade de recuperar ambos os metais, cobre e zinco, utilizando-se uma quantidade menor de reagentes ácidos, tornando o processo mais eficiente do que a recuperação separada dos metais.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral é propor uma rota hidrometalúrgica para recuperação conjunta de cobre e zinco a partir de resíduos eletroeletrônicos e resíduos do processo de galvanização a fogo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Selecionar resíduos da galvanização a fogo e REEE para uso na recuperação conjunta dos metais cobre e zinco.
- b) Escolher o(s) resíduo(s) da galvanização a fogo mais adequado(s) para a recuperação conjunta de cobre.
- c) Recuperação do zinco a partir resíduos da galvanização a fogo na forma de sulfato de zinco.
- d) Produção de sulfato de cobre pentahidratado a partir do cobre produzido das PCIs.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão do estado da arte relativa aos resíduos eletroeletrônicos e da galvanização a fogo, onde se apresentam informações gerais sobre os temas. São apresentados tópicos acerca da geração destes resíduos, bem como, soluções ou iniciativas para atenuar o impacto ambiental causado pelos mesmos, através da reciclagem, de forma a contextualizar a pesquisa desenvolvida neste trabalho.

3.1 MINERAÇÃO URBANA

Um dos maiores problemas nos dias de hoje é a disposição de materiais com valor financeiro, energético ou portador de recursos naturais não renováveis, como os metais, em aterros sanitários ou lixões. A futura escassez de alguns metais na natureza, aliado ao seu decrescente teor em minérios atualmente explorados é um problema que poderia ser diminuído com a adoção de iniciativas que busquem o aumento do ciclo de vida dos materiais ou tenham como objetivo a recuperação destes recursos. Com esta visão, estes materiais poderiam ser reutilizados, reciclados ou recuperados e empregados no mesmo ou em outros processos, beneficiando todo o sistema e evitando a geração de um volume maior de resíduos.

Em um primeiro momento a terminologia mineração urbana foi utilizado somente para resíduos eletroeletrônicos, devido ao seu conteúdo relativamente alto de metais, em relação aos minérios, e grande valor econômico (COSSU; WILLIAMS, 2015). Entretanto, todos os elementos advindos de ações antropogênicas, como construção civil, indústrias, resíduos domésticos, e outros, foram posteriormente incluídos. É tratado também como um recurso secundário (SUN et. al, 2016).

Os minerais presentes na natureza não são renováveis e os metais presentes nesses minerais apresentam teores cada vez menores (SUN et. al, 2016). Além de evitar o dispêndio de recursos e energia para a extração de novos minerais, a mineração urbana promove o tratamento de materiais disponíveis que já estão em forma diversa de sua ocorrência natural, necessitando muitas vezes de adaptações em tecnologias já existentes para a sua recuperação ou mesmo desenvolvimento de novos processos (HADOLT; NÖBAUER, 2015).

A mineração urbana é uma forma de eliminar o impacto ambiental causado pelo uso de matérias primas extraídas de minérios e visa a redução destes impactos nos seus processos, reciclando ou reutilizando os materiais, de maneira diferente da mineração convencional onde as áreas mineráveis ocorrem em locais onde se encontram depósitos de minerais (COSSU; WILLIAMS, 2015) (SUN et. al, 2016).

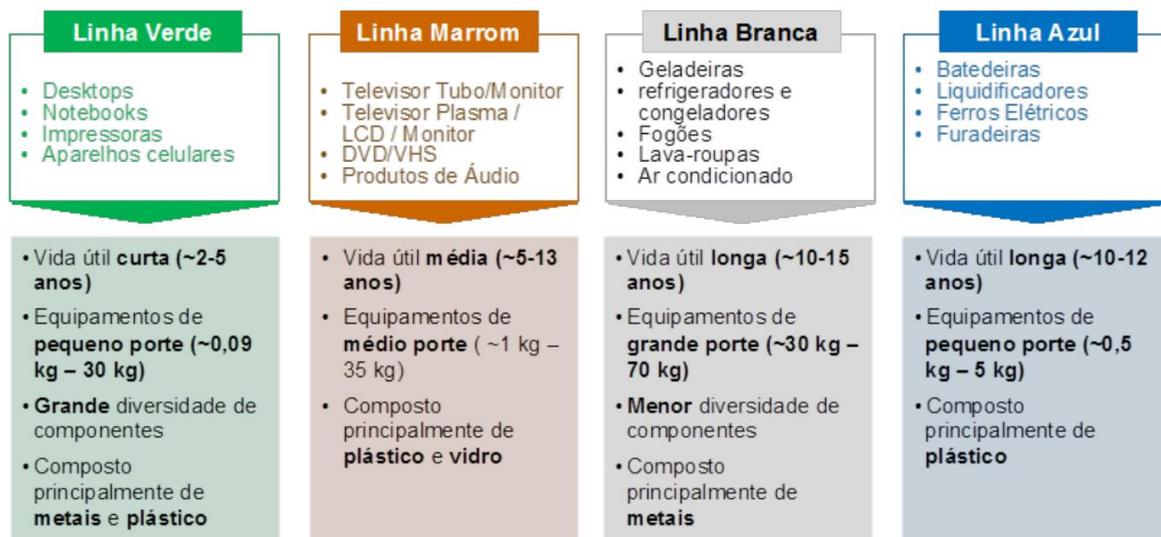
Além dos resíduos industriais e da construção civil, os resíduos domésticos também podem conter elementos interessantes para outros processos em uma mesma empresa ou em outras. Equipamentos eletroeletrônicos de uso doméstico ou industrial apresentam normalmente em sua composição metais, polímeros e cerâmicos, podendo conter outros tipos de materiais, sendo que, em alguns casos os metais presentes nestes estão em quantidades superiores aos extraídos em minas (BONIFAZI; COSSU, 2013).

O índice de recuperação destes metais pode ser alto quando a população faz o encaminhamento ou descarte correto dos equipamentos eletroeletrônicos no fim da vida útil. Entretanto, se dispostos em aterros ou lixões a possibilidade de reciclagem diminui. Conforme Yue; Wang; Lu (2012) o aumento da produção e a constante troca de equipamentos eletroeletrônicos diminui a possibilidade de reciclagem dos metais e diminui o tempo de vida desses aparelhos.

3.2 RESÍDUOS ELETROELETRÔNICOS

Equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE) que perderam valor para seus proprietários após um determinado período, podendo ser por quebra ou obsolescência, recebem a denominação de resíduos eletroeletrônicos (REEE) (WIDMER et al, 2005). Alguns autores referenciam os REEEs como resíduos de um equipamento que demanda eletricidade para seu funcionamento, quando o consumidor não se sente contemplado com o propósito do aparelho (SINHAKHETRIWALA; KRAEUCHIB; SCHWANINGER, 2005) (OECD, 2001). No Brasil a definição de REEE segue a mesma linha da legislação europeia (UNIÃO EUROPEIA, 2003), em que todo aparelho eletroeletrônico que dependa de campo magnético ou corrente elétrica e tem seu ciclo de vida útil finalizado (ABDI, 2013).

De acordo com ABDI (2013) os equipamentos eletroeletrônicos são classificados em quatro linhas diferentes: verde, marrom, branca e azul, conforme Figura 1.



Fonte: Análise Inventta; Diagnóstico da Geração de Resíduos Eletroeletrônicos no Estado de MG (2009); Final Report WEEE (2007).

Figura 1 – Classificação de EEEs por linhas. Fonte: ABDI (2013).

Os equipamentos eletroeletrônicos são compostos por uma grande variedade de materiais como metais, polímeros, cerâmicos, madeiras, entre outros. Com o incremento da tecnologia em aparelhos que antigamente possuíam somente uma função, surgiram novos equipamentos, chamados de “smarts”. Esse avanço tecnológico permitiu a introdução de modelos de placas de circuito impresso mais sofisticadas, que antes eram encontradas exclusivamente em computadores e celulares.

É interessante verificar que mais da metade dos elementos presentes em resíduos de equipamentos eletroeletrônicos é formado por elementos na forma metálica. As PCIs representam somente 2% do total de resíduos presentes em EEEs. A Figura 2 representa a fração média de cada componente presente em REEE (WIDMER et al, 2005).

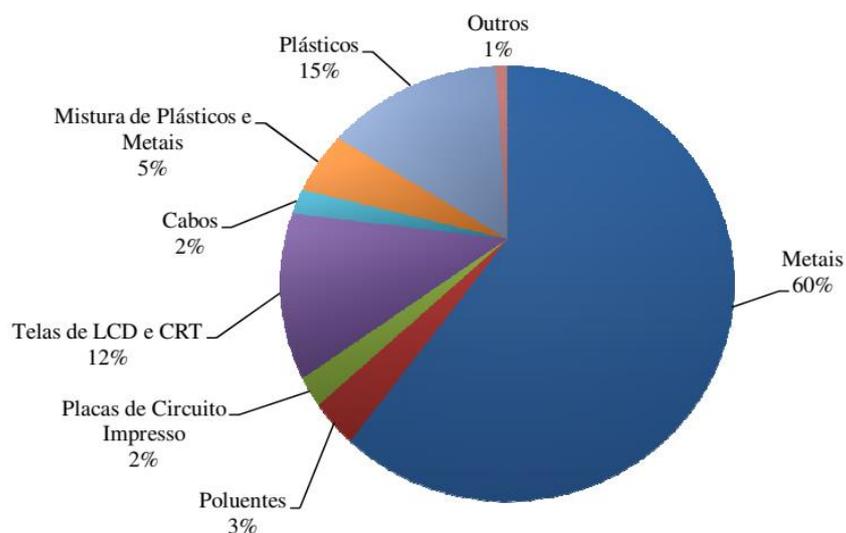


Figura 2 – Fração média de materiais presentes em REEE. Fonte: Adaptado de Widmer et al. (2005).

No entanto, em estudos mais recentes se verificou que as PCIs representam até 7% dos REEEs, sendo que esses valores se apresentam em maior quantidade em televisores, aparelhos celulares, computadores, etc. (BEHNAMFARD; SALARIRAD; VEGLIO, 2013) (AKCIL et al, 2015) (LU; XU, 2016). Um dos principais REEE são as placas de circuito impresso (PCI) que estão presentes em computadores, notebooks, celulares e em outros aparelhos que possuem interface eletrônica. É importante ressaltar que os equipamentos eletrônicos constam de uma estrutura física, que pode ser confeccionada com vários materiais (metal, madeira, polímeros, etc...) dentro da qual existe uma ou mais placas de circuito impresso, que promovem o seu funcionamento, donde se pode inferir que é reduzido o percentual de massa que estas placas representam em relação à massa total do equipamento (Figura 2).

O crescimento da indústria de equipamentos eletroeletrônicos e a diminuição de preço desses produtos resultou em um crescimento natural do volume de descartes desses. Esse avanço tecnológico permitiu as empresas utilizarem a defasagem de tecnologia como impulsão para venda de novos produtos de uma mesma linha, com trocas geralmente anuais. Isso levou a um aumento de produtos descartados (SINHA-KHETRIWALA; KRAEUCHIB; SCHWANNINGER, 2005) (HE et al, 2006).

3.3 RESÍDUOS DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSOS

As placas de circuito impresso são componentes essenciais de equipamentos elétricos e eletrônicos (QUAN; LI; GAO, 2012). Geralmente são constituídas por uma base inerte onde trilhas condutoras com metais condutores são depositadas ou impressas. A base inerte tem produção realizada a partir de resinas de papel fenólico, celulose ou epóxi, fibras de vidro e diversos metais. O cobre e alumínio atuam como metais condutores em trilhas condutoras (KAYA, 2016a).

De acordo com vários autores, as PCIs apresentam três grandes grupos de materiais como principais componentes sendo os metais com 40%, material cerâmico com 30% e material plástico com os 30% restantes (SUM, 1991; HE et al., 2006; KAYA, 2016a). A porção plástica dos componentes tem sua maior parte composta de polímeros do grupo C-H-O (25%), sendo o restante contido na forma de halogenados (<5%) e polímeros contendo nitrogênio (<1%). Nos materiais cerâmicos os principais componentes são a sílica (15%), alumina (6%), óxidos alcalinos ou alcalinoterrosos (6%) e uma pequena porção de outros óxidos (3%). A fração restante de 40% é composta por metais base (ex., cobre, alumínio, zinco, ferro, entre outros) com uma porção de 39% e o 1% restante de metais preciosos (ex., ouro, prata, platina e outros) (SUM, 1991). A composição média das PCIs pode ser observada na Figura 3.

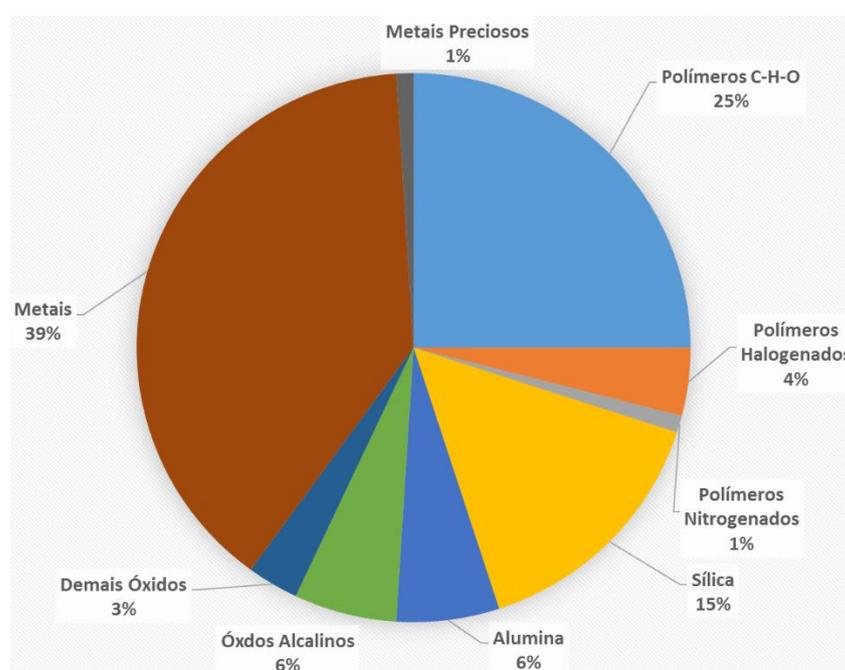


Figura 3 - Composição média de uma PCI. Fonte: Adaptado Sum (1991).

As PCIs podem ser classificadas conforme o número de camadas, que indica a tecnologia utilizada. As placas com face simples, apresentam trilhas condutoras de cobre unicamente em um lado; face dupla onde os dois lados são revestidos com cobre; ou multicamadas, onde há entre 4 a 16 camadas constituindo a PCI (MORAES, 2011)

Outra classificação possível das placas decorre da utilização do material que forma a base inerte. A denominação FR-2 é encontrada em chapas produzidas com resina fenólica e aglomerado de papel. Em resina de epóxi reforçada com tecido de fibra de vidro recebem a nomenclatura de FR-4. A sigla FR significa resistente ao fogo, do inglês “flame resistant” (MEHL, 2011).

A grande quantidade de elementos presentes na composição das PCIs, cerca de 60, ligados fortemente ou interligados, como metais, não-metais, metais preciosos e metais tóxicos, apresentam propriedades químicas e físicas muito diferentes, conforme Figura 4 (LU; XU, 2016).

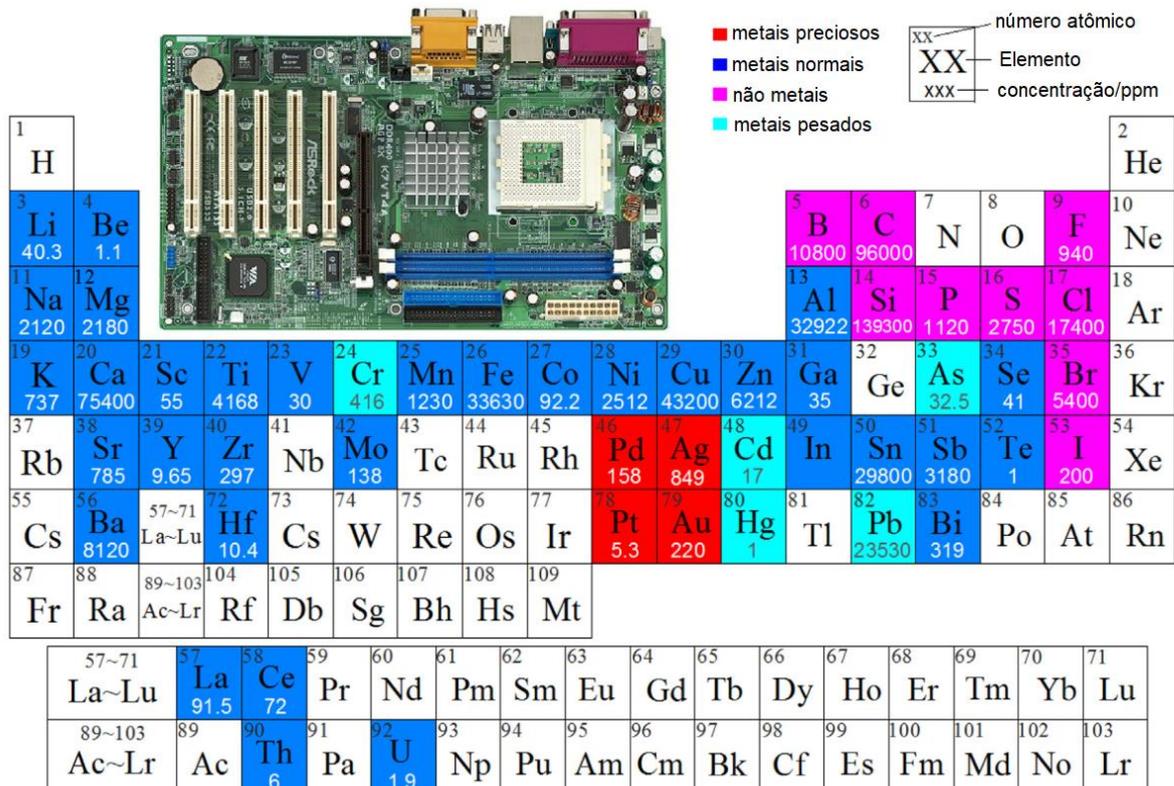


Figura 4 – Arquivo Tabela Periódica. Fonte: adaptado de Lu; Xu (2016).

Como observado, os resíduos de PCI apresentam diversos elementos e ligas metálicas, assim como compostos orgânicos e inorgânicos, o que torna mais difícil a recuperação desses

constituintes (HAGELÜKEN; CORTI, 2010). Metais preciosos como ouro, prata e paládio são até 10 vezes mais abundantes em placas do que encontrados em minérios naturais (EYGEN et al., 2016).

Devido à grande quantidade de elementos presentes em PCI o seu descarte apresenta uma grande dificuldade, podendo representar grande perigo à natureza. Conforme observado anteriormente a fração não metálica das placas de circuito impresso representam cerca de 60% da massa. O conteúdo desta fração consiste de 40% matéria orgânica com os 60% restantes de matéria inorgânica. A alta concentração de resinas e retardadores de chamas dificulta o reuso e a recuperação destes materiais (GUANGHAN et al, 2016).

A diversidade de tamanhos, formas, idade, tipos e compostos presentes nas placas de circuito impresso se torna um desafio para a reciclagem (QUAN; LI; GAO, 2012) (HOFFMANN, 1992). No entanto, a grande quantidade de recursos presentes nas placas torna o processamento para a recuperação interessante. É possível observar a grande variação dos metais presentes nas PCIs, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 – Variação de composição química de PCIs. Fonte: Autor.

Amostras	Cu (%)	Al (%)	Fe (%)	Sn (%)	Ni (%)	Zn (%)	Pb (%)	Au (%)	Ag (%)	
Computador 1	30,57	11,69	15,21	7,36	1,58	1,86	6,70	0,002	0,007	(BIRLOAGA et al, 2013)
Computador 2	31,77	10,54	13,77	6,98	1,96	2,23	4,92	0,004	0,007	(BIRLOAGA et al, 2013)
Computador	20,19	5,70	7,33	8,83	0,43	4,48	5,53	0,130	0,160	(YAMANE et al, 2011)
Celular	34,49	0,26	10,57	3,39	2,63	5,92	1,87	-	0,210	(YAMANE et al, 2011)
Computador	25,03	-	0,66	-	-	0,04	0,80	-	-	(YANG et al, 2009)
PCI	16,00	5,00	5,00	3,00	1,00	1,00	2,00	0,025	0,100	(PARK & FRAY, 2009)
Celular	31,95	11,11	1,94	1,78	2,71	1,19	2,89	-	0,340	(CALGARO, 2015)
Computador	19,19	4,01	1,13	0,69	0,17	0,84	0,39	0,001	0,007	(BEHNAMFARD et al, 2013)
Computador	27,50	1,32	1,60	3,43	0,40	2,86	2,91	0,006	-	(GAO et al, 2011)

Os mais distintos metais são empregados na produção de PCIs, destes o cobre é o que representa a maior concentração, sendo que em alguns casos seu conteúdo se apresenta 26 vezes superior ao encontrado em minérios (ZHANG et al, 2018). Além da maior concentração de cobre encontrada em minérios, a reciclagem evita a necessidade de até 85% do gasto com energia demandada pela extração natural (CUI; FORSSBERG, 2003).

3.3.1 Reciclagem e recuperação dos materiais de resíduos eletroeletrônicos

A reciclagem e recuperação dos resíduos eletroeletrônicos podem ocorrer de diferentes maneiras, podendo ser divididos em quatro categorias: mecânica (física), pirometalurgia, hidrometalurgia e biometalurgia (LI; EKSTEEN; ORABY, 2018).

O tratamento mecânico é considerado o método mais ambientalmente correto para reciclagem de metais. No entanto apresenta uma baixa taxa de recuperação de metais, sendo muitas vezes utilizado como uma etapa de pré-tratamento para a recuperação desses metais por via úmida, conhecida como lixiviação.

De acordo com Li et al. (2004) a reciclagem de PCIs pode incluir três estágios:

- 1 – Processamento Mecânico (cominuição);
- 2 – Separação (magnética e eletrostática);
- 3 – Refino químico (lixiviação).

Todos os processos são importantes para a reciclagem e recuperação dos metais presentes nos resíduos.

A seguir serão detalhados os principais processos de reciclagem e recuperação a partir de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos.

3.3.2 Processamento mecânico

O processamento mecânico possibilita a concentração ou separação de metais, polímeros e cerâmicos em diversas frações. Recebe a denominação de pré-tratamento devido à sua função de separação prévia dos compostos das placas. O correto processamento mecânico é fundamental para o tratamento das placas de circuito impresso (CUI; FORSSBERG, 2003).

Geralmente o primeiro processo é a separação manual ou automatizada objetivando a desmontagem de PCIs. Esse processo é considerado fundamental por Cui; Forssberg (2003), onde ocorrem os seguintes procedimentos:

- 1 – Separação e reuso dos componentes;
- 2 – Retirada de componentes perigosos;
- 3 – Separação de componentes de alto valor e segregação de materiais como PCIs, cabos e outros, com o objetivo de simplificar a posterior reciclagem.

A etapa de *cominuição* visa a diminuição do tamanho das placas e conseqüente exposição dos metais presentes. É uma etapa muito importante devido a sua influência na eficiência

posterior de seleção dos metais. Com a diminuição de tamanho das placas ocorre a separação das partes metálicas e não metálicas (HUANG et al., 2009) (CHAO et al. 2011).

Um dos pré-requisitos para a maior eficiência da separação é a total dissociação da fração metálica da não metálica. A deformação elástica dos metais presentes nas PCIs ocorre de maneira facilitada, no entanto a ruptura desses apresenta dificuldade, se observando os metais concentrados em frações granulométricas mais elevadas, diferentemente do que ocorre com a parte não metálica que se encontra em frações menores (CHAO et al, 2011).

O processo de redução de granulometria geralmente ocorre com a utilização de energia mecânica, que através do impacto causado por equipamentos como moinhos de facas, bolas ou martelos (KAYA, 2016b). Entretanto, objetivando reduzir as possíveis perdas, como liberação de pós ou ainda melhorando a eficiência de liberação dos metais, a cominuição com criogenia e com líquido também podem ser utilizadas (ZHOU et al. 2016).

Em seu estudo Hanafi et al. (2012) observaram que o moinho de bolas apresentou melhor resultado em relação ao moinho de facas no momento de diminuir o tamanho das placas, apresentando uma maior uniformidade das amostras, em granulometria inferior a 150 microns.

Algumas máquinas mais eficientes apresentam o recolhimento dos pós produzidos no momento da cominuição, evitando a liberação e perdas para o ambiente de materiais, sendo alguns possivelmente tóxicos.

Após a etapa de cominuição ocorre a **classificação granulométrica**, onde, com o auxílio de um conjunto de peneiras, separa-se o material em diferentes frações. Essa etapa é importante, pois a granulometria que o material se apresenta é fundamental para a maior extração do metal nas etapas seguintes.

Em granulometrias inferiores a 2mm é possível obter quase a totalidade do cobre das placas de PCI. Entretanto em frações superiores o cobre fica encapsulado em plásticos, dificultando sua liberação (ZHANG; FORSSBERG, 1997). Em granulometria inferior a 0,6mm ocorre a separação total do conteúdo metálico do não metálico (CHAO et al. 2011) (QUAN; LI; GAO, 2012).

Apesar da maior separação de metais e não-metais ocorrer em faixas granulométricas inferiores a 0,6mm, a fração muito diminuta de placas de circuito demanda um grande consumo

energético (QUAN; LI; GAO, 2012). Em seus trabalhos Wu et al. (2009) e Quan, Li; Gao, (2012) observaram que a separação se torna ineficiente, em frações muito pequenas, pois a parte não metálica apresenta tendência a se aglomerar prejudicando a etapa posterior de separação. Ainda, em porções inferiores a 0,15mm a composição predominante é de fibras de vidro (CHAO et al, 2011).

A maior parcela de cobre fica retido em frações de $-1,18 +0,6\text{mm}$, ainda que, a total separação de elementos metálicos e não-metálicos ocorra em frações inferiores a essa (BERNARDES, 2009). Vijayaram; Nesakumar; Chandramohan (2014) verificaram também que a granulometria de $-1,0\text{mm} +0,6\text{mm}$ são as que contêm o maior percentual de cobre. Além disso, as frações inferiores a 1,0mm apresentam uma eficiente extração de cobre, no entanto, em frações inferiores a 0,5mm não ocorre a melhora na extração (YANG; LIU; YANG, 2011).

Ao fim desse processo, com as placas cominuídas e separadas em diferentes faixas granulométricas, visando o enriquecimento do material, é executada a separação das frações em metálicas e não metálicas. Para isso podem ser empregadas diversas formas de separação.

A principal finalidade de separar materiais é isolamento de substâncias ou misturas, sendo no caso das PCIs, isolar o material metálico do não metálico (AUGUSTO et al, 2006).

A **separação magnética** é baseada no comportamento individual em presença de forças magnéticas, onde os elementos com propriedades ferromagnéticas são fortemente atraídos pelo fluxo magnético (VENTURA, 2014), sendo os metais com características ferromagnéticas os mais fortemente atraídos (SAMPAIO; FRANÇA; LUZ, 2007).

O processo de separação magnética pode ser classificado em quatro categorias (SAMPAIO; FRANÇA; LUZ, 2007):

- Quanto ao meio: seco ou úmido;
- Quanto a intensidade: alta ou baixa.

Suas aplicações dependem das características desejadas ao final dos produtos separados, sendo que se os materiais apresentam características ferromagnéticas a utilização de ímãs de baixa intensidade, comuns, são o suficiente para a remoção. No entanto, em compostos

paramagnéticos se necessita de eletroímãs, que dependem da corrente elétrica para seu funcionamento (SAMPAIO; FRANÇA; LUZ, 2007).

A *separação eletrostática* se baseia na condutividade elétrica do material com a utilização de um campo elétrico que permite sua separação (SAMPAIO; FRANÇA; LUZ, 2007). A separação ocorre com a diferenciação de materiais condutores de eletricidade com os não condutores (VEIT et al., 2005). Como cada mineral possui um determinado grau de condutividade, as cargas superficiais promovem a separação de diversas espécies mineralógicas (VENKATRAMAN et al., 2006).

Alguns fatores que podem influenciar a separação eletrostática (SAMPAIO; FRANÇA; LUZ, 2007):

- Partículas recobertas – umidade ou algum material incrustado, exemplo matéria orgânica, pode dificultar a separação;

- Temperatura – a eficiência pode aumentar com o aumento da temperatura, pois alguns minerais aumentam a condutividade com o aumento de T;

- Ambiente de separação – a umidade ambiental pode influenciar no processo. A umidade superficial no material afeta a eficiência de separação;

- Distribuição granulométrica – granulometrias grosseiras não são recomendadas, pois tem menor superfície específica que acarreta em uma menor força eletrostática.

Em placas de circuito impresso esse tratamento permite a separação da fração metálica da fração não metálica, sendo o cobre um bom condutor elétrico (KANG; SCHOENUNG, 2005) (VEIT et al, 2005). Segundo Veit et al. (2005) a utilização da separação eletrostática propiciou uma concentração de cobre superior a 50% em massa, em relação ao balanço de massa inicial.

3.3.3 Processamento metalúrgico para extração de metais

Posteriormente ao tratamento mecânico as placas de circuito impresso passam por processos metalúrgicos que visam a obtenção de metais. As rotas mais desenvolvidas operam pela hidrometalurgia e pirometalurgia, onde após esses processos para seleção dos metais pode ser

utilizada a eletrometalurgia. Já a biometalurgia é um processo mais recente de recuperação de metais.

3.3.4 Pirometalurgia

O método mais tradicional de recuperação de metais em PCIs é a pirometalurgia, apesar de seu alto consumo energético, elevado custo e baixa seletividade (KAYA, 2016b). O processo pirometalúrgico apresenta como principal característica a concentração de metais em diferentes graus de pureza em temperatura elevada. Este método de recuperação ocorre com os metais ficando retidos na fase metálica e os rejeitos indo para a escória (GERBASE; OLIVEIRA, 2012) (ZHANG; XU, 2016).

O tratamento pirometalúrgico é dividido em várias etapas, desde a cominuição e secagem da matéria-prima até o refino do produto. Com a queima das placas é possível utilizar a energia presente no material polimérico para recuperar os metais presentes. Essa queima pode ser realizada de diversas maneiras como incineração, fusão, pirólise, sinterização, entre outras (BERNARDES, 2009). Polímeros e outras substâncias orgânicas atuam como fonte de energia diminuindo o consumo energético (CUI; ZHANG, 2008). Se não for realizada em atmosfera ou temperatura controlada pode ocorrer a liberação de gases prejudiciais à saúde humana, tais como, dioxinas e furanos (WANG et al., 2017).

Como vantagens deste processo estão a aceitação de qualquer tipo de sucata, alguns dos processos não necessitam de um tratamento anterior, é mais econômica, e maximiza a extração de metais preciosos (KASPER, 2016).

Em relação às desvantagens estão as emissões de gases, necessidade de energia, baixa taxa de recuperação de alguns metais (Sn e Pb), impossibilidade de recuperação de determinados metais (Fe, Al e Zn), perda de metais por volatilização, matéria inorgânica prejudica a eficiência da queima (TESFAYE et al., 2017) (LEE et al., 2007).

Apenas uma fração parcial dos metais é separada com a pirometalurgia, necessitando de uma técnica de refino posterior, tais como a eletrometalurgia e hidrometalurgia, para recuperar os metais por completo (CUI; ZHANG, 2008).

3.3.5 Hidrometalurgia

O processo hidrometalúrgico é um processo químico onde há utilização de um meio líquido para a extração de metais em minérios, materiais concentrados, reciclados ou residuais (HALDAR, 2018). Geralmente ocorre as seguintes etapas: i) extração; ii) concentração/purificação; iii) recuperação do metal (FREE; MOATS, 2015).

Em PCIs a lixiviação é praticada por meio ácido ou básico, onde o metal se dissolve na solução seguida por filtração, destilação e/ou precipitação de impurezas, extração por solventes, adsorção, troca iônica ou cementação dos metais dissolvidos, com objetivo de selecionar ou concentrar o metal desejado (CUI; ZHANG, 2008) (IANNICELLI-ZUBIANI et al., 2017) (GERBASE; OLIVEIRA, 2012).

A hidrometalurgia apresenta o método mais exato, previsível e fácil de controlar, além de produzir menos perigo ambiental que a pirometalurgia (GOSH et al., 2015). Alguns passos devem ser realizados antes do início do processo, como separar os componentes mais importantes das PCIs de forma manual ou automatizada. Após realiza-se a cominuição das placas para expor a parte metálica, facilitando a exposição e fazendo o metal reagir com mais facilidade com a solução usada para lixiviar.

Como vantagens tem-se a maior facilidade de tratamento dos resíduos produzidos devido ao tratamento de efluentes, maior facilidade de separação e menor custo.

Como desvantagens há a necessidade de: i) um processamento preliminar ou preparatório; ii) a efetividade do ataque depende da exposição do metal na placa; iii) demanda grandes volumes de soluções necessárias para realizar a lixiviação e iv) há geração de efluentes líquidos, podendo ser corrosivos, tóxicos ou ambos e gerar resíduos sólidos. Em geral, há também a necessidade de um tratamento ou refino posterior para recuperação do metal.

Os metais de maior interesse para a recuperação a partir de placas de circuito impresso são os que apresentam maior valor econômico, sendo os principais: ouro, prata, cobre, estanho e níquel (OCAMPO, 2017). Os principais ácidos utilizados para a recuperação de cobre são os ácidos sulfúrico, nítrico e clorídrico (TUNCUK et al, 2012).

A lixiviação com ácido nítrico ocorre em temperatura ambiente e não necessita adicionar agente oxidante. Entretanto, a dissolução do cobre ocorre na forma de nitrato, fator que

dificulta a posterior extração do cobre. Esse método impossibilita a imediata recuperação do líquido lixiviado via eletrodeposição, sendo necessária mais uma etapa para recuperar o cobre (XU et al, 2016).

Em escala industrial a recuperação de cobre ocorre geralmente com o ácido sulfúrico devido ao seu menor custo e a fácil regeneração. Entretanto a lixiviação com ácido sulfúrico pode não ser seletiva o suficiente, podendo dificultar o tratamento posterior que busca a separação do metal dissolvido (GOSH et al., 2015). A lixiviação das PCIs com uso exclusivo de ácido sulfúrico não possibilita a dissolução de cobre suficiente no líquido do lixiviado, apresentando um valor inferior a 2% de cobre em solução (VIJAYARAM; NESAKUMAR; CHANDRAMOHAN, 2014) (DEVECI et al., 2010).

De acordo com Silvas (2015) o cobre é insolúvel em soluções diluídas de ácido sulfúrico ou ácido clorídrico e necessita de oxigênio para que ocorra a reação de solubilização. A extração de metais ocorre de forma mais efetiva com a utilização de um agente oxidante na lixiviação (SILVAS, 2015). O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) auxilia fortemente na dissolução de metais em PCIs, atuando como fonte de oxigênio para o processo, tornando-o mais eficiente (OLIVEIRA, 2012). De acordo com Deveci et al (2010) a presença de peróxido de hidrogênio é fundamental para a dissociação do cobre metálico em sulfato de cobre, conforme reação química (01):



Deveci et al. (2010) verificaram que a temperatura e concentração de H_2O_2 são os fatores fundamentais para a extração de metais. No entanto, outros fatores como concentração de ácido sulfúrico, relação sólido-líquido e tempo, além dos descritos anteriormente influenciam a taxa de lixiviação ou a recuperação do cobre (YANG et al, 2011). O excesso de velocidade na agitação pode ser um fator limitador na extração de cobre, pois esta velocidade excessiva pode degradar o peróxido de hidrogênio tornando-o menos efetivo (BIRLOAGA et al, 2013).

Em uma solução com 2M de H_2SO_4 e 0,2M de H_2O_2 em temperatura de 85°C por um período de 8 horas, Oh et al (2012) obtiveram a dissolução total de cobre e zinco. Em temperatura ambiente, Birloaga et al (2013), extraíram 100% de cobre em um processo de duas etapas, sendo que na primeira etapa 76,12% do cobre estava dissolvido em solução e o restante foi

retirado na etapa posterior. Em ambos estágios foram utilizados 2M de ácido sulfúrico e 20 ml de peróxido de hidrogênio.

Entretanto a possibilidade de total recuperação de cobre sem contaminar a solução com outras impurezas foi investigada em um processo em dois estágios, sendo o inicial, visando extrair contaminantes antes da extração do cobre, utilizando somente ácido sulfúrico. No estágio final a dissolução de cobre sem a dissolução de contaminantes com o uso de uma solução de ácido sulfúrico com peróxido de hidrogênio (MORAES, 2011) (SILVAS et al, 2015) (OCAMPO, 2017).

Moraes (2011) na primeira etapa eliminou 99% do ferro, níquel e zinco com uma lixiviação somente com ácido sulfúrico em pH 0,5, temperatura de 75°C em 4 horas de processo. Para a extração de cobre utilizou uma solução ácida composta por H₂SO₄ e H₂O₂, mantendo a temperatura de 75°C e pH 0,5 em 2 horas e obteve 99,4% de cobre em solução. Silvas et al (2015) no primeiro estágio de lavagem dissolveram em seu liquor 90% de Al, 40% de Zn e 8,6% de Sn. Na dissolução de cobre obtiveram 100% de cobre, acompanhado do restante de zinco e alumínio presente nas PCIs. De acordo com seu relato a total remoção do zinco não foi possível devido à liga de latão em que o zinco estava presente, possibilitando somente a remoção desse com a dissolução do cobre.

3.3.6 Biometalurgia

A biometalurgia é um processo da metalurgia centrada na recuperação de metais com micro-organismos que interagem com os minerais (GERBASE; OLIVEIRA, 2012). São processos que ocorrem de maneira natural ou provocada modificando fisicamente ou quimicamente as substâncias (DAGNINO, 1985). Muito utilizado em minérios com baixa concentração de cobre em sua composição (WATLING, 2006). Os micro-organismos possuem a habilidade de ligar os metais presentes nas placas e possibilitam a seletividade dos metais para sua recuperação (ZHANG; XU, 2016).

Os principais processos para recuperação de metais são conhecidos como biolixiviação e biossorção. A biolixiviação ocorre com utilização de bactérias que “atacam” o sulfeto metálico recuperando o metal (ZHANG; XU, 2016). Na biossorção a afinidade natural que algumas biomassas (algas, fungos ou bactérias) tem com elementos metálicos proporciona a recuperação de metais (CUI; ZHANG, 2008).

Como vantagens tem-se a não necessidade de utilizar energia, baixo custo de implantação, equipamentos e operações simplificadas, temperatura ambiente, seletividade de metais (CUI; ZHANG, 2008).

Como desvantagens estão o tempo para ocorrer a reação e a necessidade de exposição dos metais.

A reciclagem de metais das PCIs apresenta diversos obstáculos para a sua obtenção. A necessidade de consumo de energia no processo pirometalúrgico, sua baixa eficiência para recuperação de alguns metais e produção de fumos que devem ser captados com eficiência para evitar prejuízos à natureza. Da mesma forma, os reagentes utilizados na hidrometalurgia devem ser reaproveitados ou descartados de forma correta na finalização da recuperação, pois podem trazer malefícios para o meio ambiente.

Na sequência, serão apresentadas informações sobre o processo de galvanização a fogo e seus resíduos, e cujas informações são importantes para a compreensão do trabalho.

3.4 GALVANIZAÇÃO

A deposição de uma fina camada de zinco na superfície de um aço ou ferro, conhecido como substrato recebe o nome de galvanização. Esse processo objetiva a proteção do substrato quando em contato com oxigênio, água e sais evitando a corrosão. O zinco oferece proteção ao material metálico, atuando como um metal de sacrifício (GARCIA; SOBRAL; MONTEIRO, 2017).

Além da proteção à corrosão que a galvanização oferece, ela apresenta vantagens de aumento de aderência à pintura, facilidade na soldagem e pode ser laminada a frio e melhora as propriedades mecânicas, oferecendo maior dureza e excelente resistência a abrasão (TOCCHETTO; PEREIRA; TOCCHETTO, 2006).

A galvanização possui diversos métodos para revestimento como galvanização a fogo, galvanoplastia, pintura e outros. A técnica de recobrimento mais utilizada é a galvanização a quente, em consequência das excelentes propriedades, como alta resistência e

conformabilidade, baixo peso, resistência à corrosão, baixo custo de fabricação e potencial de reciclagem (SHIBLI; MEENA; REMYA, 2015).

3.5 GALVANIZAÇÃO A FOGO, À QUENTE OU POR IMERSÃO

Este processo se caracteriza pela adição de uma fina camada de zinco na superfície de um aço ou ferro fundido, conhecido como substrato, evitando que esse venha a sofrer os malefícios da corrosão. Além disso, possibilita soldagens, pinturas e modelagens em sua superfície. Em um eventual processo corrosivo o zinco atua como ânodo e o aço ou ferro fundido atua como cátodo, sendo o zinco quem perde sua camada e o ferro ou aço fica imune.

A superfície do material onde ocorre o recobrimento necessita de um prévio preparo, pois o zinco não se deposita em uma superfície com sujeira, na galvanização a quente. Para isso, são adotados diversos processos antes da deposição do zinco (SHIBLI; MEENA; REMYA, 2015).

O primeiro estágio é o desengraxe, onde contaminantes como óleos, graxas, óxidos, gorduras, e outros materiais orgânicos são removidos. Soluções alcalinas ou solventes orgânicos com elevado pH são empregados para remoção. Ao final do desengraxe se procede a lavagem com água para remoção de resíduos e/ou resquícios das soluções (PERINI, 2016).

A decapagem é o estágio posterior ao desengraxe, onde se usa o ácido sulfúrico ou clorídrico. O ácido clorídrico (HCl) é o mais empregado, pois não necessita de aquecimento, sendo empregado em temperatura ambiente, além do menor volume necessário (SHIBLI; MEENA; REMYA, 2015). A remoção de carepa de laminação e camadas oxidadas (FeO , Fe_2O_3 e Fe_3O_4) é o propósito deste processo. Após esta etapa executa-se nova lavagem com água para remover completamente os ácidos e demais resíduos (PANNONI, 2015).

O processo seguinte é a fluxagem, que tem como função a limpeza superficial do metal melhorando a aderência e difusão do zinco fundido na superfície do elemento. Para esta limpeza são utilizados sais fundidos, sendo os mais utilizados cloreto de amônio e cloreto de zinco. A remoção completa de óxidos superficiais leva a um ambiente propício para o zinco líquido depositar na superfície do aço. Concluída a fluxagem faz-se a secagem do substrato em

temperatura de 120°C devido a fluxagem se decompor em temperaturas próximas a 150°C e diminuindo o choque térmico (SHIBLI; MEENA; REMYA, 2015).

A galvanização propriamente dita ocorre com a imersão do metal a ser recoberto em um banho com zinco fundido, com pureza de no mínimo 98% e em temperatura de 445° a 460°C. A espessura do revestimento é uniforme e varia de 5 a 400 μm (BIDETTI et al, 2012). O tempo de imersão controla a espessura do recobrimento e varia geralmente de 3-6 minutos (MARDER, 2000).

O zinco metálico reage com o ferro formando na superfície do substrato uma liga intermetálica de ferro-zinco, embaixo de uma camada de zinco relativamente puro (SHIBLI; MEENA; REMYA, 2015). Ao fim da galvanização realiza-se o resfriamento, que pode ser realizado com água ou ar, para evitar o crescimento de ligas nas camadas, que podem levar à fragilização ou uma cristalização grosseira, sendo o resfriamento à água mais aconselhado (INSTITUTO DE METAIS NÃO FERROSOS, 2018).

A última etapa da galvanização por imersão a quente compreende na etapa de passivação, onde uma camada de cromo é depositada no substrato evitando o início do processo corrosivo no zinco, sendo conhecido como cromatização (PERINI, 2016). Esse processo aumenta a vida útil e melhora o aspecto das peças (PINTO, 2012).

A aparição de pequenas fissuras, como arranhões, ou discontinuidades na camada revestida de zinco no aço galvanizado, não são capazes de iniciar a corrosão devido à excelente resistência conferida ao substrato após a galvanização a fogo (AMERICAN GALVANIZERS ASSOCIATION, 2011).

3.6 RESÍDUOS DA GALVANIZAÇÃO A FOGO

Das 13 milhões de toneladas de zinco produzidas anualmente, 70% são providas de minas e 30% são de reciclagem do zinco (AMERICAN GALVANIZERS ASSOCIATION, 2011). De acordo com Oliveira; Brasil; Anjos (2016) a proteção por galvanização à corrosão de aços é a maneira mais ecologicamente indicada para evitar a corrosão devido à possibilidade de reutilização dos resíduos gerados.

O processo de galvanização a fogo gera diversos resíduos ao longo do seu processo. Durante a imersão da peça de aço ou ferro fundido são formados três resíduos, borra, cinzas e pó de zinco (DVORAK; JANDOVA, 2005). Contudo não são os únicos resíduos gerados pelo processo.

A borra se forma no fundo da cuba onde o zinco é depositado, conhecido popularmente como “areião”. Tem uma composição de 4% de Fe e os 96% restantes compostos de Zn, formando cristais de ferro-zinco. Apresenta aparência arenosa, sendo insolúvel à temperatura de trabalho. Resíduo inerente ao processo, não existindo a possibilidade de impedir a formação dessa borra (INSTITUTO DE METAIS NÃO FERROSOS, 2018).

Já as denominadas cinzas de zinco são formadas na superfície do banho, conhecida como “terra de zinco”. São decorrentes da oxidação do zinco com o ar e a reação de fluxo do zinco-ferro (INSTITUTO DE METAIS NÃO FERROSOS, 2018). Necessita remoção regular, pois diminui a qualidade do revestimento (TRPČEVSKÁ et al, 2015).

As cinzas de zinco apresentam em sua composição uma média de 60 a 80% de zinco em massa, e o restante de impurezas como Pb, Al, Fe, Cl, entre outros, conforme Tabela 2 (JHA, KUMAR; SINGH, 2001). De acordo com DVORAK; JANDOVA (2005), o zinco presente na “terra de zinco” está na forma dos seguintes compostos: *Simonkolleite* ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$), Zincita (ZnO) e zinco metálico em especial, Figura 5.

Tabela 2 – Composição média das cinzas de zinco. Fonte: JHA; KUMAR; SINGH, 2001.

Elementos	Composição Química (%)
Zn	60 – 85
Cl	2 – 12
Pb	0,3 – 2,0
Al	0 – 0,3
Fe	0,2 – 1,5

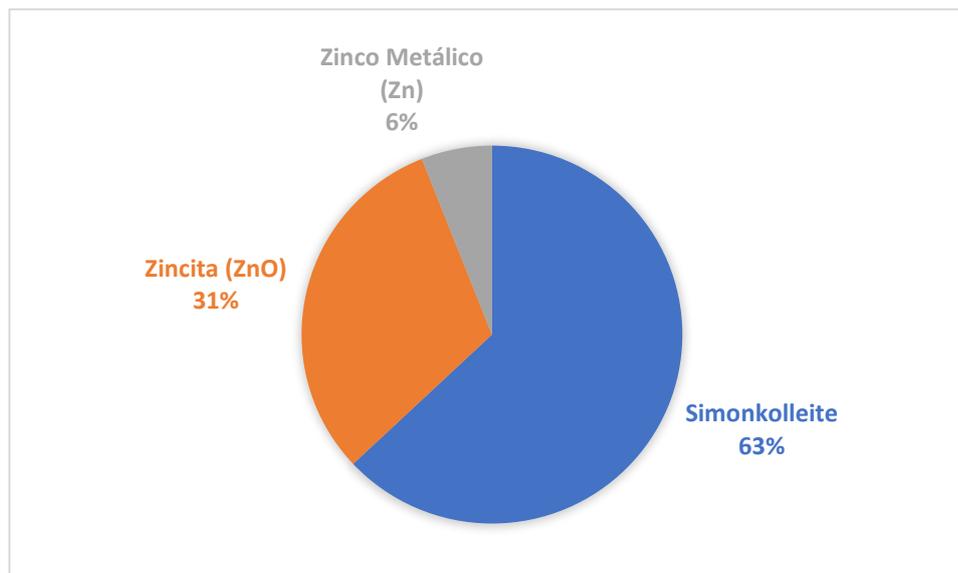


Figura 5 – Formas do zinco presente nas cinzas de zinco. Fonte: adaptado de DVORAK; JANDOVA (2005).

A poeira de zinco ocorre pela volatilização do zinco durante o banho de zincagem, onde exaustores localizados acima do processo de imersão recolhem a poeira e acumulam em filtros mangas os pós gerados pelo processo (INSTITUTO DE METAIS NÃO FERROSOS, 2018).

Posteriormente ao processo de imersão em zinco fundido, outro resíduo é gerado. Quando tubos ou canos são produzidos, ao final do processo de galvanização, recebem um jato de ar comprimido que elimina possíveis aglomerações em seu interior. A limpeza objetiva minimizar asperezas, diminuindo assim, possíveis resistências do fluxo. Esse procedimento produz um resíduo muito fino, composto tipicamente por 81% de zinco na sua forma metálica, 16% de zinco oxidado e demais impurezas como ferro, chumbo e cádmio (JHA; KUMAR; SINGH, 2001), Figura 6.

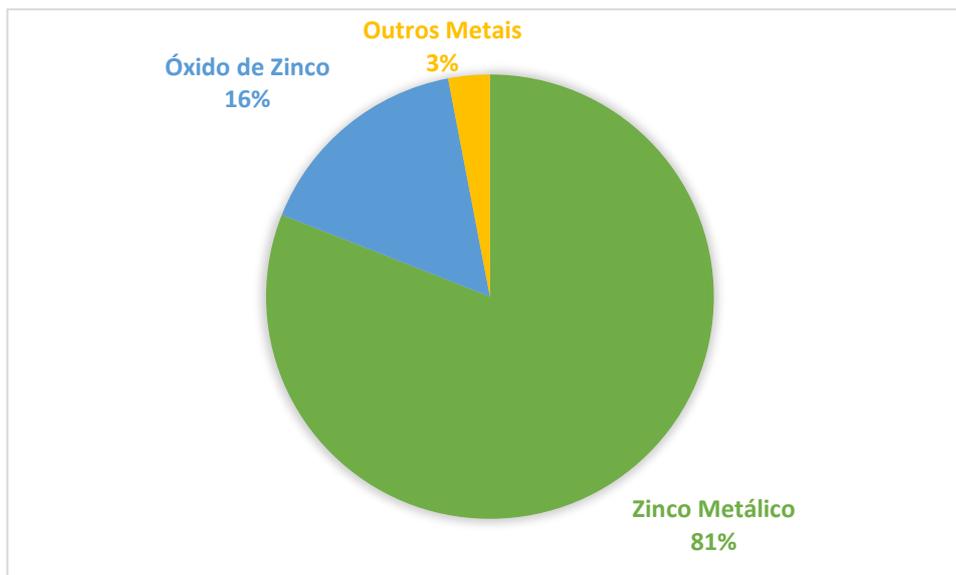


Figura 6 – Composição média do resíduo do jateamento. Fonte: JHA; KUMAR; SINGH, 2001.

A recuperação da borra de zinco apresenta três rotas de reciclagem: (i) destilação, (ii) lixiviação e (iii) eletrorefino. Todos os métodos apresentam limitações. A destilação devido a necessidade de utilização de altas temperaturas; a lixiviação pelo uso de grandes quantidades de reagentes, e o eletrorefino pela necessidade de produção de um ânodo com o zinco para sua recuperação (WANG et al, 2018).

Na destilação, o zinco é removido através da alta temperatura por ser volátil, enquanto o ferro e alumínio não. O vapor do zinco é recuperado como zinco na forma metálica ou oxidada. Apesar da obtenção do zinco com elevada pureza, o custo elevado e baixa produtividade são pontos negativos (GOPALA et al., 2010). A partir de uma borra de zinco com concentração de 93,99% de zinco, 1,01% de ferro, 3,89% de alumínio, e demais contaminantes como oxigênio, silício e cálcio, com 0,92%, 0,10% e 0,09%, respectivamente, Huajun; Zhenghai; Yunpeng (2008) trataram esse resíduo por eletrorefino. Com um eletrólito composto por $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ foi obtido um zinco de elevada pureza, 99,87%.

Os processos mais comumente utilizados para recuperação das cinzas de zinco são os tratamentos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos, onde o produto é o zinco na forma metálica ou em compostos (TRPČEVSKÁ et al, 2015). Mediante o processo pirometalúrgico Trpčevská et al. (2015) recuperaram a fração mais grosseira das cinzas de zinco, devido ao resíduo possuir maior teor de zinco, em torno de 80%. A partir desse tratamento térmico o zinco foi recuperado com pureza elevada, podendo retornar ao processo de galvanização por imersão a quente.

O meio ácido lixiviante mais utilizado para recuperação de cinzas de zinco é o ácido sulfúrico. Em contato com o H_2SO_4 , o zinco, tanto na forma metálica quanto oxidada, forma uma solução de sulfato de zinco ($ZnSO_4$), possibilitando a recuperação de zinco por eletrólise (GARCIA; SOBRAL; MONTEIRO, 2017) (DVORAK; JANDOVA, 2005) (RAMACHANDRAN; NANDAKUMAR; SATHAIYAN, 2004).

Além dos resíduos gerados na etapa de imersão no zinco fundido, há também a geração de um grande volume de efluentes, principalmente de águas de lavagem após o processo de desengraxe e de decapagem, entretanto outras etapas produzem efluentes como a fluxagem e passivação (VAZ, 2009).

No desengraxe os banhos apresentam pH elevado, pela utilização de soluções alcalinas ou solventes orgânicos. Em banhos para a decapagem, no entanto, o efluente apresenta elevada acidez, pelo uso de ácido clorídrico ou sulfúrico (CARRILLO-ABAD; GARCÍA-GABALDÓN; PÉREZ-HERRANZ, 2014). A utilização de sais na fluxagem e passivação diminuem o pH do efluente. Sendo que na passivação é utilizado, geralmente, o ácido crômico que gera o metal na forma hexavalente (PASQUALINI, 2004).

Pelo anteriormente exposto, pode ser visualizado que há diversas abordagens para a recuperação tanto dos resíduos de PCIs como dos resíduos do processo de galvanização a fogo. Desta forma pode ser inferido que processos que integrem a recuperação conjunta podem apresentar vantagens econômicas e ambientais.

3.7 SULFATO DE COBRE

O sulfato de cobre ocorre de forma natural através da formação mineral do anidro Calcocianita ($CuSO_4$) e quando na forma hidratada recebe o nome de Calcanita ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), conhecido como sulfato de cobre pentahidratado. Apesar da ocorrência natural do sulfato de cobre, o sal comercializado é decorrente da produção do cobre oxidado ou da reciclagem do metal e mais raramente a produção ocorre através do minério de cobre (USDA, 2015) (ROSENBERG & EPSTEIN, 2001).

A presença do ácido sulfúrico é fundamental para a produção do sulfato de cobre, caracterizando-se como o principal meio para a formação do sal. O cobre na forma oxidada é capaz de produzir a solução sulfatada quando o metal entra em contato com o ácido sulfúrico, não sendo necessário nenhum outro procedimento (reação química 02). No entanto, quando se

utiliza o cobre na forma metálica, geralmente de reciclagem, funde-se o metal com resfriamento em água, gerando uma peça fundida porosa e com irregularidades, proporcionando uma maior interação do ácido com o cobre. Ainda assim, somente a produção do cobre fundido não é suficiente para a produção do sulfato de cobre em escala industrial, sendo necessário a adição de um meio oxidante, usualmente o oxigênio, e a elevação de temperatura, variando de 65° a 100°C (reação química 03). A necessidade desses meios catalisadores se deve ao tempo demasiadamente longo para a ocorrência da reação química e evitar a ocorrência do sulfeto de cobre (ROWLEY, 1997).



O método mais comum de comercialização desse sal é na forma pentahidratada sendo considerado o mais importante composto de cobre (ATKINS & JONES, 2006) (NPIC, 2012). O sulfato de cobre pentahidratado apresenta diversas utilizações em setores da indústria metalmeccânica como na galvanoplastia, na área da mineração, mas os principais usos estão nos setores agrícolas. Nesta área de atuação este sal atua como fungicida, algicida, bactericida e herbicida.

Como agente algicida sua utilização tem como objetivo evitar o crescimento de organismos aquáticos que podem interferir em canais de irrigação e drenagem e também em reservatórios. Em macrófitas aquáticas são utilizados para evitar a sua proliferação que podem causar entupimento de canais de irrigação ou dificultar a drenagem. A sua aplicação pode ocorrer de modo direto podendo ocorrer através da liberação de cristais diretamente no meio aquático ou de forma contínua em que um equipamento faz a liberação do sulfato (BARTLEY, 1976).

Na agricultura a utilização do sulfato de cobre pentahidratado apresenta diversas utilizações como na suplementação tanto alimentar de animais como no solo e pode atuar também como agente importante em fungicidas.

A calda bordalesa tem origem na região da França de Bordeaux sendo o primeiro fungicida a ser desenvolvido no mundo. É produzido através da simples combinação do sulfato de cobre pentahidratado, cal virgem e água (EPAGRI, 2015) (AGRIOS, 2005). Para a aplicação da calda a umidade ambiente deve ser superior a 55% e temperatura inferior a 30°C, essas

condições evitam a evaporação do líquido que provocam a elevação da concentração do sal nas plantas, podendo causar queimaduras.

Além do tratamento fungicida em plantações o sulfato de cobre pentahidratado atua também como corretor de cobre no solo. Sua aplicação pode ocorrer de forma direta no solo ou nas folhas em ambos os casos a utilização deste sal permite vantagens a longo prazo.

O sulfato de cobre pentahidratado pode ser usado também na complementação da alimentação animal. Adicionado à alimentação de galinhas para abate foi verificado um crescimento e aumento de seu peso, em relação as que não receberam suplementação deste sal de cobre nas suas alimentações (EWING et al, 1998). Já nas galinhas poedeiras o mesmo fenômeno ocorreu com maior crescimento resultando em um aumento na produção de ovos, com o benefício de observar a diminuição do colesterol presente nos ovos. A adição do sal na alimentação dessas aves trouxe uma maior presença de cobre nos ovos, no entanto, esse aumento não representa um problema na segurança alimentar humana (PESTI & BAKALLI, 1998).

Também pode ser usado como antisséptico controlando ou prevenindo a proliferação de doenças infecciosas em cascos ou chifres de ovinos e bovinos, agindo como agente fungicida ou bactericida (USDA, 2015).

3.8 SULFATO DE ZINCO

O sulfato de zinco ($ZnSO_4$) é um composto químico cristalino incolor, solúvel em água. Na forma heptahidratada, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, o mineral goslarita, foi historicamente conhecido como "vitriolo branco", e também chamado de vitriolo de zinco ou sal de vitriolo.

A produção do sulfato de zinco comercial se dá a partir de minérios contendo zinco, com a extração mineral de jazidas, os minerais são triturados e submetidos a flotação objetivando a concentração do mineral. Para minerais com baixo teor de ferro ocorre o tratamento por via úmida, onde o minério sofre calcinação produzindo um óxido e logo em seguida passa por uma lixiviação com adição de ácido sulfúrico. O lixiviado passa por um processo de separação dos diferentes componentes e o produto final é o sulfato de zinco, que pode passar por tratamentos posteriores para a produção de zinco metálico ou o sulfato pode ser cristalizado e vendido como produto (USDA, 2015).

No processo pirometalúrgico o minério de zinco passa por uma fundição em forno “Imperial” em atmosfera com adição de carbono. Na superfície do zinco fundido se forma cinzas de zinco que são removidas e tratadas com adição de ácido sulfúrico. Ao final, se tem o produto sulfato de zinco. Esse método é pouco difundido por ser um método que demanda muita energia e por isso se torna um processo oneroso.

Quando o solo apresenta baixa disponibilidade ou deficiência de zinco, a falta desse micronutriente dificulta o crescimento afetando o desenvolvimento adequado das plantas. Dos compostos de zinco o sulfato de zinco apresenta-se como o condicionante mais utilizado para mitigar esse efeito. A atuação do mesmo ocorre na forma de um fertilizante sendo aplicado, após dissolução, por via foliar ou por irrigação. Uma única aplicação do sulfato de zinco no solo pode evitar a necessidade de outra aplicação por um período de cinco anos (SADEGHZADEH & RENGEL, 2011).

A adição do sulfato de zinco apresentou elevação na produção cafeeira em São Sebastião do Paraíso, MG. Nos estudos desta plantação de café a não utilização do sulfato de zinco produziu 28,80 sacas/ha, quando da pulverização de solução de sulfato de zinco, duas vezes no ano, propiciou um aumento de 35,50 sacas/ha e a pulverização de quatro vezes ao ano uma elevação de 37,70 sacas/ha.

Na cultura da soja a adubação proporcionou características positivas tais como: aumento no teor foliar, na altura das plantas, no diâmetro do caule, na altura de inserção da primeira vagem, no número de vagens por plantas, no número de nós reprodutivos por planta, na massa de 100 grãos e na produtividade de grãos. Em cultivos de milho pode levar ao aumento da produção em até 60 sacas/ha de grãos de milho.

O sulfato de zinco na forma de monohidrato apresenta um teor mínimo de 34% de zinco em sua composição e tem como característica o estado de fina divisão, pulverulenta. Sua principal utilização é na suplementação de zinco na alimentação animal. Apresenta prevalência em relação ao zinco oxidado (ZnO) por ser mais biodisponível que o sulfato de zinco (FONSECA, 2013). Sua adição na alimentação propicia o crescimento normal, incluindo também o desenvolvimento ósseo, empenamento, processos enzimáticos e regulação do apetite (BATALL et al, 2001) (FERNANDES, 2013).

A combinação do monohidrato de sulfato de zinco com fungicidas promoveram controle de doenças foliares em seringal adulto (PEREIRA & DOS SANTOS, 1992). Em mudas de tomate onde foi pulverizado fungicida associado ao sal de zinco monohidratado proporcionou um aumento no diâmetro dos tomateiros (BOVI & MINAMI, 1999).

O zinco na forma mineral apresenta menor eficiência do que na forma de sulfato (FONSECA, 2005).

A adição de sulfato de zinco monohidratado apresentou melhora no rendimento dos grãos do arroz do tipo Basmati, produzido na Índia (POONIYA & SHIVAY, 2011).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

É importante ressaltar que neste trabalho utilizou-se PCIs excedentes que passaram pelo processo mecânico realizado no trabalho de dissertação de OCAMPO (2017), “Produção de pó de cobre eletrolítico a partir de resíduos de placas de circuito impresso”.

Será feita uma breve descrição da obtenção do material utilizado nesta dissertação por OCAMPO (2017). Foram selecionados como resíduos de PCIs, placas mãe e memórias RAM. O material passou por processamento mecânico de cominuição em moinho de facas, visando a diminuição da granulometria do material. As PCIs foram separadas em duas granulometrias: finos (- 0,6 mm) e granulados (- 1,18 mm + 0,6 mm). Ao final da separação do material em granulometria se efetuou uma separação magnética visando a remoção do ferro e a produção de dois materiais granulados distintos: magnético (contendo ferro) e o não-magnético (outros metais, entre eles o cobre). Tanto neste trabalho quanto no de OCAMPO (2017) o objeto de estudo foi a fração de PCI granulado (- 1,18 mm + 0,6 mm) não magnética.

O trabalho foi planejado para ser realizado em três etapas. Na primeira etapa foram realizados testes preliminares para avaliar quais dos resíduos de zinco da indústria de galvanização a fogo poderiam ser utilizados no estudo. Partiu-se do princípio que teores elevados de zinco, na forma metálica, presente nos resíduos da galvanização a fogo podem em contato com uma solução de sulfato de cobre, produzir o metal. Passando o zinco para a solução forma-se uma solução de sulfato de zinco conforme a reação química (04).



Na sequência foram feitas dissoluções nas placas de circuito impresso produzindo uma solução contendo metais, com o cobre sendo o principal elemento, que solubilizam em presença do ácido sulfúrico com peróxido de hidrogênio. Na terceira etapa a produção de cobre com uso do zinco de resíduo, procurando-se a formação de uma solução mais ou menos concentrada de sulfato de zinco, de onde este sal possa ser recuperado.

Entretanto com a dificuldade de obtenção de um cobre em pó com pureza comercial, foi adicionado um outro estágio, a quarta etapa, visando a obtenção de um cobre com possível utilização na cadeia produtiva. Para isso, se beneficiou o cobre, formando óxido cúprico, com o intuito de purificar o cobre e convertê-lo em um sal sólido de sulfato de cobre pentahidratado.

A metodologia adotada nesse trabalho segue o fluxograma de acordo com a Figura 7.



Figura 7 – Fluxograma do trabalho.

4.1 ANÁLISE DO POTENCIAL DE USO DOS RESÍDUOS DA GALVANIZAÇÃO A FOGO

Foi realizada uma visita em uma empresa de galvanização a fogo na cidade de Porto Alegre, onde foi observado o processo de produção de peças galvanizadas a fogo e verificado quais os principais resíduos contendo zinco que são gerados. O processo de produção de aços galvanizados na indústria acompanha o seguinte processamento, conforme a Figura 8.



Figura 8 – Fluxograma do processo de galvanização da indústria visitada.

Foi feita a coleta de cinco amostras de resíduos provenientes do processo de galvanização a quente. Na Figura 9 podem ser visualizados os pontos de geração dos resíduos contendo zinco gerado pela indústria, sendo descritos na sequência.

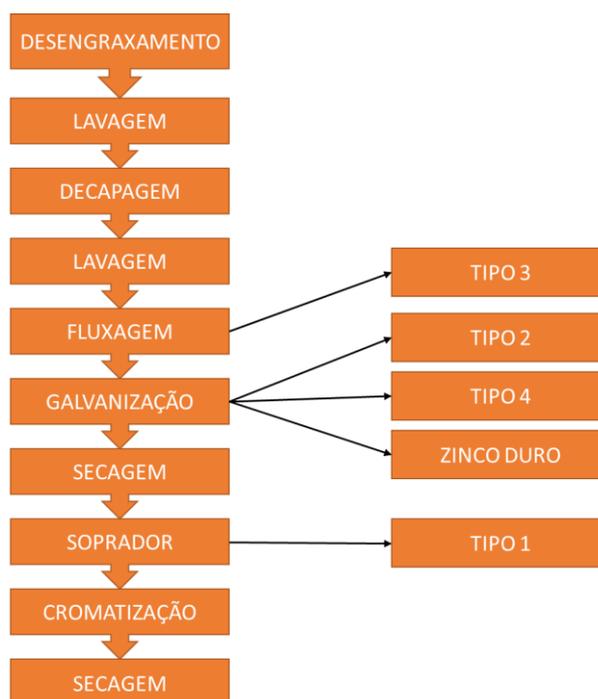


Figura 9 – Resíduos de zinco da empresa de galvanização.

Zinco Tipo 1 (Figura 10 – A) → proveniente do soprador, em processo posterior à imersão da peça, onde são removidos resíduos da parte interior dos canos;

Zinco Tipo 2 (Figura 10 – B) → originado na coifa localizada acima da galvanização a fogo onde, de acordo com a literatura recebe o nome de “pó de zinco” (INSTITUTO DE METAIS NÃO FERROSOS, 2018). O zinco volatilizado é capturado por filtros de manga, onde é colocado em contato com água e armazenado em um local próprio para a secagem. Após a secagem é disposto em local correto;

Zinco Tipo 3 (Figura 10 – C) → ocorre do contato da peça com a amônia, na fluxagem, para melhor aderência do zinco;

Zinco Tipo 4 (Figura 10 – D) → decorrente do sobrenadante da cuba de imersão da peça de aço em zinco fundido, conhecido como “cinzas de zinco”. De acordo com Dvorak; Jandova (2005) esses resíduos são compostos por óxido de zinco, zinco metálico, hidroxicloreto de zinco ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$) e outros metais, que são tratados como impurezas no tratamento;

Zinco Duro (Figura 11 – E) → proveniente do lodo que se forma no fundo da cuba, onde é realizada a imersão do aço para a galvanização a fogo.



Figura 10 – Resíduos da galvanização a fogo. A – Zinco Tipo 1, B – Zinco Tipo 2, C – Zinco Tipo 3 e D – Zinco Tipo 4.



Figura 11 – Resíduos da galvanização a fogo. E – Zinco Duro.

Diversos ensaios foram realizados para verificar o potencial de utilização desses recursos para recuperação de metais. O resíduo denominado de Zinco Duro foi preliminarmente excluído para as análises devido ao seu alto valor de mercado e necessidade de um pré-tratamento mecânico, por apresentar-se numa massa sólida rígida. Para os demais resíduos foram realizados ensaios de avaliação do potencial de uso, análise de zinco metálico, teor de umidade, granulometria, análise química elementar e produção de cobre, conforme Figura 12.



Figura 12 - Fluxograma da Etapa 1.

A partir da primeira análise que avaliou o potencial de uso, foram descartados os resíduos que não apresentaram boas respostas. Sendo então, excluídos das avaliações posteriores. O restante dos procedimentos foi realizado para os resíduos mais qualificados.

4.1.1 Avaliação do Potencial de Uso

A seleção dos resíduos da indústria de galvanização mais propícios para ensaios posteriores foi elaborada com um ensaio preliminar procurando observar quais desses resíduos reagem com uma solução sintética de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), precipitando cobre, indicando a presença de zinco metálico no resíduo.

Para isso, todos os resíduos, do tipo 1 ao 4, passaram por um procedimento mecânico de cominuição e classificação granulométrica. A cominuição foi realizada de maneira manual com o auxílio de um almofariz e classificação em peneiras, até a totalidade do material adquirir dimensão passante em fração granulométrica de 0,25 mm (60 Mesh).

Para os ensaios de avaliação do potencial de recuperação de cobre a partir de resíduos, uma solução de 10 ml de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 5% em massa foi produzida e colocada em um copo Becker de 50 ml. Em seguida, uma alíquota de 0,5 grama de cada um dos resíduos da galvanização a fogo foi adicionada sob agitação e aquecimento por 30 minutos a 50°C.

Através de uma análise visual verificou-se a presença ou não de precipitados metálicos. A seguir, adicionou-se a cada amostra 20 ml de uma solução 10% em massa de ácido sulfúrico, com a finalidade de eliminar óxidos metálicos e salientar a produção de cobre metálico, o qual se apresenta como um precipitado de tom alaranjado. Neste experimento os resíduos que mostraram uma maior produção de cobre, visualmente, foram escolhidos para os testes posteriores.

4.1.2 Análise do Teor de Umidade e Granulométrica

Para analisar o teor de umidade presente nos resíduos mais promissores foram separadas uma amostra de 1500 gramas de cada resíduo e colocado em estufa em temperatura de 65°C por 24 horas. Ao final desse período a massa restante foi verificada. Após essa medição foi examinada a granulometria dos resíduos, onde se utilizou as peneiras, da marca Bertel, classificadas nas granulometrias: 500µm, 250µm, 150µm, 125µm, 75µm, 53µm e fundo.

4.1.3 Avaliação do zinco metálico no resíduo escolhido

Para avaliação do teor de zinco metálico nas amostras mais promissoras, fez-se o uso de uma avaliação experimental expedita para obtenção de um valor em nível de ordem de grandeza. Para isso, fez-se uso de uma solução de acetato de chumbo trihidratado - $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a 10%. Essa solução quando em contato com o zinco, na forma de metal, precipita o chumbo, na razão de uma parte de chumbo para uma parte de zinco, em termos de massa atômicas, conforme a reação química 05.



Para realizar a análise pegou-se uma amostra de 1,0 grama do resíduo de zinco, do resíduo mais promissor, e adicionou-se 60ml de solução de acetato de chumbo e aqueceu-se por 1 hora em temperatura de 50°C. Após o aquecimento da amostra drenou-se e lavou-se, a porção de chumbo produzida, diversas vezes com água destilada, objetivando a remoção de quaisquer contaminantes e/ou solução residual de acetato de chumbo. Realizou-se uma outra lavagem com ácido sulfúrico a 10%. Aqueceu-se novamente a solução para dissolução de óxidos metálicos residuais que não reagiram. O precipitado de chumbo metálico foi, então, lavado, filtrado e colocado para secar em estufa, sendo ao final aferida sua massa.

Complementando a avaliação realizada anteriormente com acetato de chumbo, efetuou-se um ensaio de Difração de Raio-X com o intuito de verificar as formas minerais em que o

zincos se apresenta no resíduo e confirmar a presença de zinco metálico na amostra escolhida. A análise ocorreu mediante o quarteamento do resíduo e posterior peneiramento em malha de #325 *mesh* de uma amostra de 10,00 gramas. A análise foi realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) utilizando o Difratorômetro de Raios X, marca Phillips, modelo X'Pert MDP (tubo de Raios X com radiação Cu K α).

Com o intuito de observar a morfologia dos minerais presentes no resíduo da galvanização a fogo escolhido realizou-se um ensaio complementar de microscopia eletrônica de varredura (MEV), na PUC-RS.

4.2 PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO

Nesta etapa do trabalho se realizou o processamento hidrometalúrgico das placas de circuito impresso objetivando a recuperação do cobre presente.

A partir do material selecionado, o processamento hidrometalúrgico visando a remoção do cobre sólido das PCIs e em solução líquida deu-se por meio de duas etapas de lixiviações, de acordo com a Figura 13.

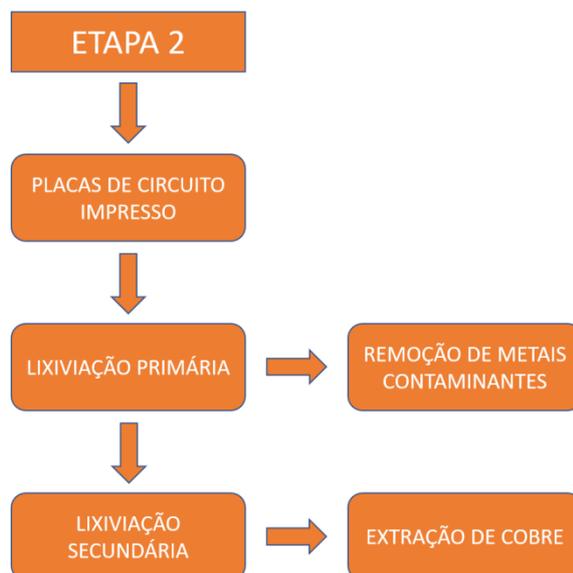


Figura 13 – Fluxograma da etapa Hidrometalúrgica das PCIs

Visando a determinar quantidade de cobre presente nas PCIs no início do processo foram realizadas análises do material bruto e do não-magnético em fração de - 1,18 + 0,6 mm. Para essa determinação fez-se um quarteamento do material com a separação de uma amostra de 5,0 gramas. Esta amostra foi analisada para fins de caracterização na Central Analítica do Instituto de Química, no Laboratório de Espectrometria Atômica (LEA) da UFRGS.

As amostras foram analisadas através da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (Flame Atomic Absorption Spectrometry – FAAS), em equipamento Perkin-Elmer - AAnalyst 200, utilizando lâmpada de cátodo oco (LUMINATM Hollow Cathode Lamp – Perkin-Elmer). Foram analisados os metais cobre, ferro e alumínio, provenientes das placas de circuito impresso, tanto na porção bruta quanto na fração granulada não-magnética.

A seguir serão detalhados os processos utilizados para a dissolução do metal de interesse presente nas placas de circuito impresso usadas no trabalho.

4.2.1 Lixiviação ácida (Remoção de Impurezas)

Essa lixiviação apresenta como principal objetivo a remoção ou redução de metais contaminantes nas placas, como Fe, Zn e Al, visando a concentração na etapa seguinte do cobre. Foram preparadas 3 amostras, para realizar uma lixiviação preliminar. O lixiviante escolhido foi o ácido sulfúrico devido ao seu baixo custo e utilização em escala industrial (GOSH et al., 2015).

A lixiviação foi realizada com os seguintes parâmetros:

- 50,0 gramas de PCI
- Relação sólido-líquido: 1:10 (g:ml)
- Solução de 3 molar de H₂SO₄
- Temperatura: 75°C
- Tempo: 4 horas

Finalizada esta etapa, filtrou-se o material restante em filtro quantitativo de papel com gramatura de 80g/cm². O material retido no filtro foi lavado em água deionizada em várias porções, totalizando 50 ml e secado em estufa, por 24 horas em temperatura de 65°C. Uma amostra do líquido passante no filtro, com volume total de 500ml foi encaminhado para análise na Central Analítica do Instituto de Química, no Laboratório de Espectrometria Atômica (LEA)

da UFRGS, através da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama. Após a secagem do material foi medida a massa restante do resíduo e completada a lixiviação ácida em meio oxidante para extração do cobre.

4.2.2 Lixiviação Ácida com Peróxido de Hidrogênio

Nesta etapa do trabalho, realizou-se uma nova lixiviação com as PCIs, filtradas e secas após a primeira lixiviação, com o objetivo de dissolver o cobre existente no resíduo levando-o pra a fase líquida. Para isso, foi realizado uma dissolução em meio ácido, com ácido sulfúrico e a adição de um meio oxidante, peróxido de hidrogênio.

A lixiviação foi realizada com os seguintes parâmetros:

- PCI restante da primeira lixiviação
- Relação sólido-líquido: 1:10 (g:ml)
- Solução de 3 molar de H_2SO_4
- 30ml de H_2O_2 a 50%
- Temperatura: 45°C
- Tempo: 2 horas

A adição de H_2O_2 ocorreu de forma fracionada com adição de cotas de 7,5 ml de peróxido em cada período de 30 minutos, totalizando 2 horas para a adição total do oxidante.

A temperatura de 45°C foi utilizada objetivando evitar a acentuada decomposição do peróxido, apesar da velocidade das reações aumentarem com a temperatura (YANG; LIU; YANG, 2011).

Finalizada esta etapa, filtrou-se o material restante em filtro quantitativo de papel com gramatura de 80g/cm². O material retido no filtro foi lavado em água deionizada, com volume total de 50ml, e secado em estufa, por 24 horas em temperatura de 60°C. A amostra líquida, com volume total de 550ml e o material sólido retido no filtro, PCI após a secagem, foram analisados e encaminhados para análises por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama na Central Analítica do Instituto de Química, no Laboratório de Espectrometria Atômica (LEA) da UFRGS. Após a secagem do material foi medida a massa restante do resíduo.

Finalizado o processamento nas PCIs, com a produção de uma solução de sulfatos, tendo como principal componente do sulfato, o cobre. Com isso, deu-se início a recuperação do cobre presente nesse líquido.

4.3 RECUPERAÇÃO CRUZADA DE METAIS

Neste momento foi produzido o cobre, a partir dos resíduos de galvanização a fogo previamente escolhidos em conjunto com a produção sulfato de zinco, conforme o fluxograma da Figura 14.



Figura 14 – Fluxograma da Etapa 3.

4.3.1 Recuperação de cobre e produção de sulfato de zinco

Após a finalização da etapa hidrometalúrgica, com a dissolução de cobre e outros metais presente em placas de circuito impresso, iniciou-se o procedimento de recuperação desse metal. A metodologia utilizada para a recuperação do cobre da solução lixiviada das PCIs foi realizada da seguinte forma: retirou-se uma alíquota de 100 ml do volume total da dissolução e o colocou em um Erlenmeyer de 250 ml. O Erlenmeyer foi colocado sobre um agitador magnético, da marca Tecnal, modelo TE085, e se iniciou a alimentação da solução com o resíduo de zinco da galvanização escolhido no momento da avaliação.

A massa de resíduo da galvanização a fogo para a cementação do cobre foi de 3,5 gramas. A adição do material foi realizada a uma taxa de 0,5 gramas/minuto, totalizando 7 minutos

para a completa adição do resíduo. O processo de alimentação ocorreu de forma manual, com auxílio de uma espátula. O resíduo da galvanização a fogo utilizado não passou por nenhuma alteração física ou mecânica no trabalho, sendo empregado conforme a retirada na usina. Foram executadas três repetições.

Ao final do processo foram obtidos dois produtos o cobre e o sulfato de zinco. O cobre produzido foi filtrado, lavado e seco em estufa a 65°C pelo período de 24 horas. No produto seco foi realizada uma Microscopia Eletrônica de Varredura para observar sua morfologia e uma Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para identificação dos elementos presentes no cobre produzido.

No líquido remanescente da filtração do cobre foi realizada uma lenta evaporação do líquido, a 65°C, em uma chapa de aquecimento com o objetivo de precipitação do sal de sulfato de zinco presente no fluido. Após a secagem do sal produzido foi realizado uma análise por Espectroscopia de Emissão Atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP – AES) dos elementos contidos.

Para isso, separou-se uma alíquota de 10g de amostras do sal e secou-se em estufa a 105°C pelo período de 24 horas. Uma solução de 20 ml de água-régia foi preparada (1 HNO₃: 3 HCl) para a digestão do resíduo presente em 1,0 grama. Durante duas horas, a mistura foi submetida a aquecimento em chapa elétrica, em temperatura de 95°C, adicionando água deionizada para o volume permanecer constante. Objetivando reduzir a acidez da solução de metais, após a digestão, por mais duas horas manteve-se o aquecimento da solução em 70°C, conservando o volume com água deionizada. A solução foi filtrada e avolumada em 100 ml em balão volumétrico. Retirou-se uma alíquota de 1 ml desta solução inicial, que foi novamente avolumada a 100 ml (equivalente a uma diluição 1:10.000), sendo esta solução submetida à análise por ICP. A leitura dos extratos foi realizada no equipamento marca Perkin Elmer ICP-OES mod 7300, localizado no Laboratório de Análises de solos da Faculdade de Agronomia da UFRGS e o resultado (expresso em mg/l) fornece diretamente o percentual de cada elemento na amostra

4.4 BENEFICIAMENTO DO COBRE

Devido à dificuldade de obtenção de um pó de cobre com pureza compatível com as especificações daqueles utilizados em processos produtivos da indústria, em especial na

metalurgia do pó, com um mínimo de 99% de cobre, adicionou-se uma etapa ao planejamento realizado no início do estudo. Para isso, foi executado um beneficiamento complementar, com o propósito de agregar valor ao cobre, visando possibilitar sua utilização em outros processos produtivos, conforme a Figura 15.

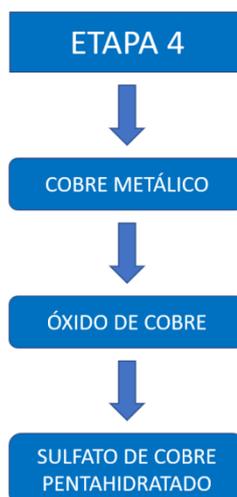


Figura 15 – Fluxograma da etapa de beneficiamento do cobre.

Nesta última etapa o cobre passou pela total oxidação, sendo posteriormente transformado em sulfato de cobre pentahidratado. Os detalhes do procedimento serão discutidos a seguir.

4.4.1 Oxidação do Cobre Produzido

Devido a facilidade de reagir com o oxigênio, motivada pelo estado de fina divisão do cobre obtido, quando em contato com o ar, o metal apresenta tendência a se oxidar (SCHMIDT, 2010). Em busca de um produto com maior uniformização da qualidade e diante da dificuldade em reduzir essa tendência de oxidação do pó de cobre, da forma em que foi obtido, optou-se pela total oxidação do cobre. Verificando-se o comportamento termodinâmico do cobre (Figura 16) fez-se uso de um método pirometalúrgico, que consistiu no aquecimento de 1,50 gramas do cobre obtido em temperatura de 700°C por 2 horas, em pressão atmosférica, objetivando a total oxidação do pó de cobre. Cabe ressaltar que a oxidação do cobre pode ser realizada em temperaturas inferiores, próximas de 300°C, mas esse processo não é o mesmo utilizado industrialmente e o tempo necessário no forno seria maior (RICHARDSON, 1997).

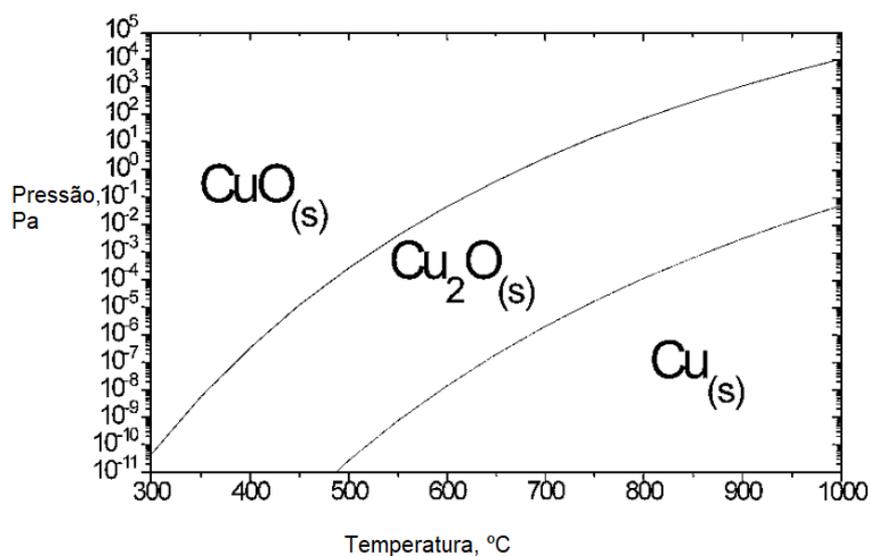


Figura 16 – Comportamento Termodinâmico do Cobre em diferentes temperaturas e pressão.
Fonte: adaptado NASIBULIN et al (2002).

O produto esperado ao final do processo é um material com maior massa que o cobre metálico e com coloração escura (RICHARDSON, 1997). Foi medida a massa inicial e final do cobre submetido à oxidação para comparar a variação de massa do início para o final do processo. Finalizando esse processo partiu-se para a produção do produto final o sulfato de cobre pentahidratado que será detalhado no próximo tópico.

4.4.2 Produção de Sulfato de Cobre

A produção de sulfato de cobre possui como método mais disseminado o procedimento pela rota hidrometalúrgica. Com o produto da etapa anterior, óxido de cobre, será utilizado como meio de produção de sulfato de cobre pentahidratado. O cobre na forma oxidada possui a vantagem de não depender do acesso de ar atmosférico ou de um oxidante como o peróxido de hidrogênio para formar o sulfato, uma vez que já detém o oxigênio na composição para promover a formação de água na reação de formação do sulfato, conforme a reação química 02 (RICHARDSON, 1997).

Para o trabalho foi escolhido a produção de sulfato de cobre pentahidratado, pois este composto é estável em temperaturas ambientes, inferiores a 30°C (RICHARDSON, 1997) e é a forma mais comumente comercializada. Com os cálculos estequiométricos foram determinadas as quantidades de ácido sulfúrico e água destilada necessários para a produção da solução de sulfato de cobre e do sal hidratado. Para esse processo foi escolhida uma fração de 1,0 grama

do cobre oxidado previamente. A partir da estequiometria se usou uma solução contendo 1ml de ácido sulfúrico com 10ml de água deionizada, conforme reação química 06.



Para cada 1 grama de óxido de cobre é possível produzir 3,14 gramas de sulfato de cobre pentahidratado. A massa atômica do óxido de cobre é 79,545 g/mol e do ácido sulfúrico é 98,079 g/mol, então para a produção do sulfato de cobre pentahidratado são necessários 1,233 gramas de ácido sulfúrico e 0,906 gramas de água. Desses 1,233 gramas de H_2SO_4 sabe-se que o volume necessário é de 0,67ml. Então para a produção da solução se adicionou o volume de 1ml de ácido sulfúrico e 10ml de água deionizada em excesso.

Com a obtenção da solução, colocou-se a mesma em uma chapa em temperatura de 65°C para a evaporação de 2/3 do volume inicial, esperando-se a produção de cristais no fundo do copo Becker com o esfriamento sequencial da solução na temperatura ambiente, aguardando-se para isto 24 horas. O líquido remanescente juntamente com o sólido depositado no fundo do copo foi filtrado e o material retido no filtro foi pesado e levado para análise.

Para a realização da análise do $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ separou-se 1,00 grama do sal produzido e dilui-o em um copo Becker com água deionizada e após a diluição passou-se o líquido para um balão volumétrico de 100ml e completou-se em 100ml. Ao final, com o auxílio de uma pipeta aferida pegou-se 1ml e transferiu-se para um outro balão volumétrico de 100ml e adicionou-se 1ml de H_2NO_3 , para conservar a amostra, e completou-se com água deionizada até o menisco. A amostra da segunda diluição foi levada para analisar, no LABORATÓRIO ECONSULTING, de Viamão/RS para análise por Espectroscopia de Emissão Atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados obtidos da parte experimental do trabalho, assim como serão discutidos sob uma perspectiva analítica.

5.1 ANÁLISE DO POTENCIAL DE USO DOS RESÍDUOS DA GALVANIZAÇÃO A FOGO

5.1.1 Avaliação do Potencial de Uso

Nos ensaios realizados com 0,5 grama de cada resíduo de zinco, verificou-se que os resíduos do Tipo 1 e 2 apresentaram uma maior reatividade em contato com o sulfato de cobre, depositando maior quantidade de cobre no fundo do copo de Becker, conforme Figura 17. Com a adição de ácido sulfúrico foram eliminadas impurezas (Figura 18). Foi assim possível observar o cobre com sua coloração comumente conhecida, o tom alaranjado. A amostra 3 apresentou pouco de cobre depositado. Na amostra do Tipo 4 não foi verificada a presença de cobre. Por essa razão os resíduos de Zinco do Tipo 1 e 2 foram escolhidos para os experimentos posteriores, não se utilizando os resíduos de zinco do Tipo 3 e 4 na sequência do estudo.

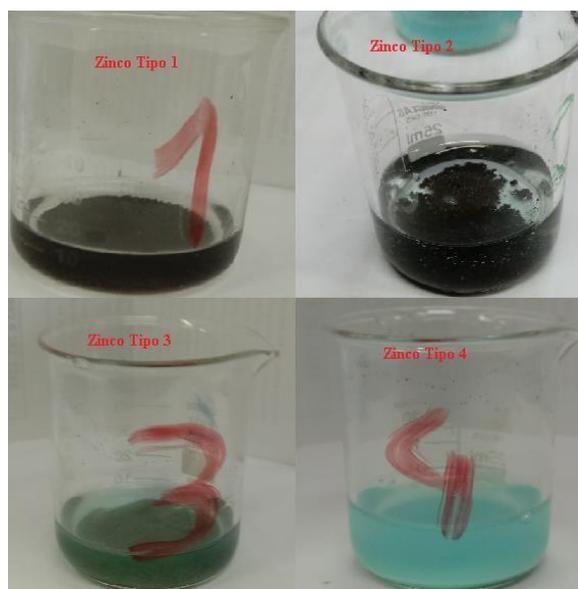


Figura 17 – Amostras de Resíduos com adição de 10 ml de Sulfato de Cobre.

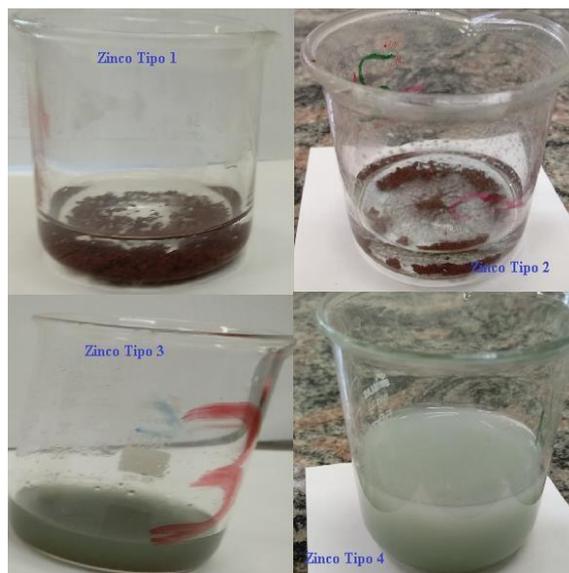


Figura 18 – Amostras após adição de ácido sulfúrico.

5.1.2 Análise do Teor de Umidade e Granulométrica

Uma fração de 1,5 kg de resíduos de zinco do Tipo 1 e a mesma quantidade de zinco do Tipo 2, foi pesada e colocada em uma estufa a 65°C por 24 horas. Após esse período verificou-se a massa desse material novamente para avaliar a perda de massa decorrente da evaporação de líquidos presentes na sua composição, conforme Tabela 3.

Tabela 3 – Teor de Umidade dos resíduos do Tipo 1 e Tipo 2.

Resíduos	Massa Inicial (kg)	Massa Final (kg)	Percentual (%)
Tipo 1	1,5	1,5	0
Tipo 2	1,5	1,115	25,67

O resíduo do Tipo 1 não apresentou nenhuma diferença em sua massa após o período em estufa, significando que não possui umidade. Esse efeito é esperado devido a sua captura ser realizada ao final do processo de galvanização com o material sendo removido quando ainda se encontra seco. No entanto, no Tipo 2 verificou-se uma grande variação na quantidade de massa, com perda de 25,67% de seu peso. Esse resultado é decorrente do sistema de coleta a úmido deste material.

Após verificar a umidade foi realizado um ensaio para classificar a granulometria desses resíduos, a partir de uma alíquota de 1000 gramas (Tabela 4). A distribuição granulométrica

dos resíduos de galvanização foi feita em peneiras com as seguintes aberturas: 500 μ m, 250 μ m, 150 μ m, 125 μ m, 75 μ m, 53 μ m e fundo.

Tabela 4 – Classificação granulométrica do resíduo de galvanização a fogo.

Peneiras (μm)	Tipo 1 Massa Retida (g)	Tipo 1 (%)	Taxa Acumu- lada (%)	Tipo 2 Massa Retida (g)	Tipo 2 (%)	Taxa Acumu- lada (%)
500	65,366	6,8	6,58	264,494	26,88	26,88
250	57,767	5,82	12,40	191,148	19,42	46,30
150	84,485	8,51	20,90	238,220	24,21	70,51
125	39,483	3,98	24,88	54,515	5,54	76,05
75	255,978	25,77	50,65	132,160	13,43	89,48
53	306,272	30,84	81,49	87,168	8,86	98,33
< 53 (fundo)	183,841	18,51	100	16,405	1,67	100
Massa Total Final	993,192	100	-	984,110	100	-

Os resíduos do Tipo 1 apresentaram uma refinada granulometria com 75,12% da massa desse material retido em frações inferiores a 75 μ m. Já, o zinco do Tipo 2 apresentou uma distribuição granulométrica predominante em porções maiores que 150 μ m, com uma fração de 70,51% retido nas peneiras 150, 250 e 500 μ m. O resultado obtido pelo resíduo do Tipo 2 pode ser consequência da presença de líquido nos filtros mangas que mesmo após a secagem do material, este manteve-se aglutinado. Com esses resultados obtidos o resíduo do Tipo 1 foi o escolhido para a continuidade dos ensaios.

5.1.3 Caracterização dos resíduos da galvanização a fogo

Com a escolha do zinco do Tipo 1 para o prosseguimento dos estudos, foi realizado uma análise para determinar a concentração aproximada do zinco na forma metálica. Neste experimento se observou a formação de chumbo quando em contato com o zinco metálico, a partir de uma solução de acetato de chumbo trihidratado - $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, conforme Figura 19. O material obtido foi filtrado, seco em estufa a 65°C por 24 horas e teve sua massa aferida. Dessa maneira foi possível determinar aproximadamente a fração de zinco metálico no resíduo.



Figura 19 – Chumbo produzido com adição de resíduo contendo zinco do Tipo 1.

Através de cálculos estequiométricos é possível concluir que a cada 1,0 grama de zinco na forma metálica, deve-se produzir uma massa de 3,17 gramas de chumbo. No entanto, no ensaio gerou-se somente 2,844 gramas de chumbo para 1,0 grama de resíduo do Tipo 1. Então, com isso, foi possível estimar um valor próximo de 89% de zinco metálico e o restante na forma oxidada além de outras impurezas, não reagindo com o chumbo e sendo solubilizado pela acidez do sistema. Jha et al (2001) encontrou em um resíduo semelhante o teor de 81% de zinco metálico.

A presença de zinco metálico e outros compostos cristalinos de zinco presentes no resíduo de galvanização a fogo do Tipo 1 pode ser observada no difratograma da Figura 20. E complementando, na Figura 21, pode ser visualizada uma imagem obtida por MEV onde pode ser observada a microestrutura da amostra.

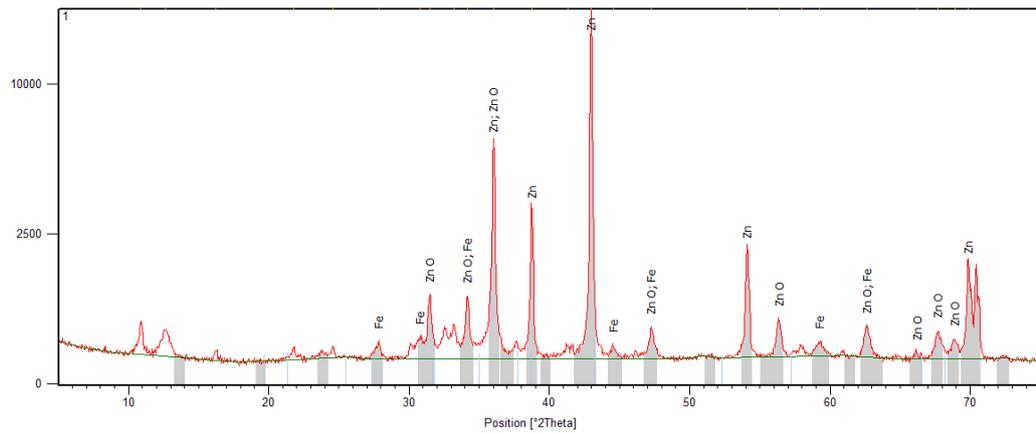


Figura 20 – Difração de Raio-X no resíduo do Tipo 1.

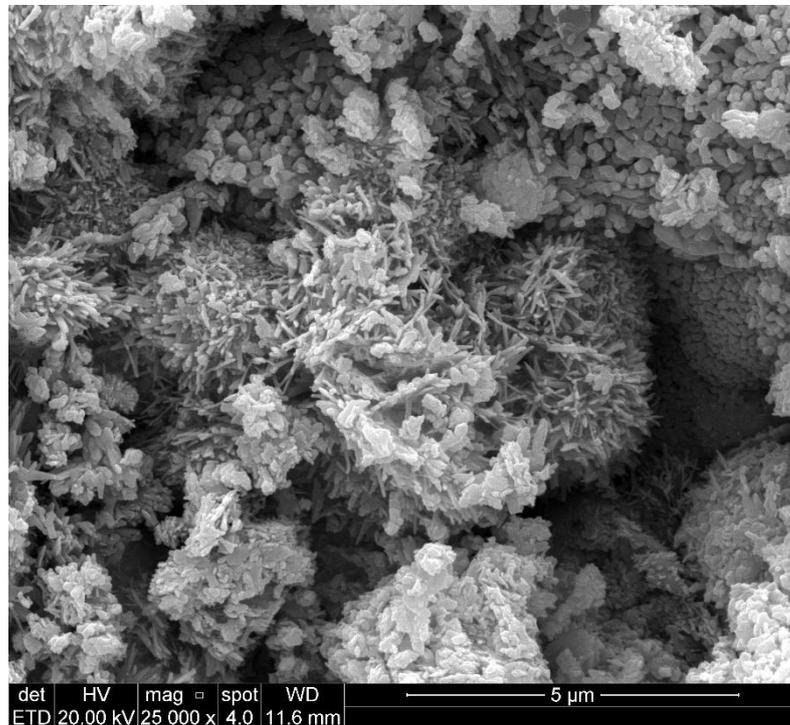


Figura 21 – Morfologia do resíduo do Tipo 1.

Em ambas as análises foram encontradas semelhanças com o resultado obtido na amostra de VOURLIAS et al (2007), no DRX realizado os principais elementos presentes foram o Zn e ZnO, com os principais picos presentes, não apresentando sobreposição de picos, permitindo a conclusão da presença desses componentes. No MEV realizado foi possível observar cristais em forma de agulha que representam o ZnO e estruturas circulares representando Zn, na forma metálica, conforme VOURLIAS et al (2007).

5.2 PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO

Após a conclusão da primeira etapa foram realizados os ensaios com as placas de circuito impresso, na fração granulométrica de $-1,18 +0,6$ mm, com o objetivo de fazer uma caracterização das PCIs e posteriormente a etapa hidrometalúrgica de preparação e dissolução do cobre, cujos resultados são apresentados a seguir.

5.2.1 Caracterização das PCIs

Realizou-se uma análise química das placas de circuito impresso com o objetivo de analisar os elementos cobre, ferro e alumínio. As análises foram realizadas, na granulometria de $-1,18 +0,6$ mm, em duas frações diferentes de placas: a bruta e a não-magnética. É importante ressaltar que a separação não-magnética visa a separação das frações ferrosas, com isso, os metais não atraídos pelo processo e tendem a apresentar aumento no seu percentual. A fração bruta do material, $-1,18 +0,6$ mm, corresponde ao material que não passou pela separação magnética. Os resultados estão presentes na Tabela 5.

Tabela 5 – Presença dos metais Cu, Fe, e Al nas placas de circuito impresso Bruta e Não-Magnética.

PCI	Cu (%)	Fe (%)	Al (%)
Bruta	17,26	4,41	3,88
Não-Magnética	24,38	0,13	3,40

De acordo com a Tabela 5 foi possível observar que o elemento ferro apresentou uma redução significativa do seu teor na fração não magnética das PCIs. Já o cobre apresentou um enriquecimento da sua massa em relação ao início do processo. Para o alumínio a utilização do separador magnético não apresentou um benefício elevado, no entanto, seu teor foi diminuído. Estes dados indicam que a utilização do separador magnético para a remoção de metais magnéticos é favorável ao aumento da concentração do cobre na fração não-magnética.

Com a finalização da caracterização das PCIs se iniciou o processo de hidrometalurgia nos materiais com fração não-magnética, objetivando a recuperação de cobre e zinco.

5.2.2 Hidrometalurgia

A etapa de hidrometalurgia foi dividida em dois estágios, sendo o primeiro uma lixiviação ácida (limpeza/lavagem) somente com ácido sulfúrico e o segundo a lixiviação ácida

oxidante, efetuada com uma solução de ácido sulfúrico com adição de peróxido de hidrogênio, para obter um liquor de cobre.

5.2.3 Lixiviação Ácida (Remoção de impurezas)

A lixiviação ácida foi processada visando à remoção de contaminantes como ferro, zinco, alumínio, estanho e níquel. Ela ocorre somente com a utilização de ácido sulfúrico, pois esse não apresenta grande reatividade com o cobre, permanecendo este metal no seu estado original (VIJAYARAM; NESAKUMAR; CHANDRAMOHAN, 2014) (DEVECI et al., 2010).

As amostras de placas de circuito impresso não-magnéticas foram adicionadas à solução de H₂SO₄. Ao término do período o líquido foi filtrado e as placas secas em estufa a 65°C por 24 horas. O material retido seco teve sua massa aferida e os resultados encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 – Massa Inicial e Final das PCIs após lixiviação primária.

	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Diferença (g)
Amostra 1	50	48,975	1,025
Amostra 2	50	48,111	1,889
Amostra 3	50	48,634	1,366
Média	50	48,573	1,427

Da Tabela 6 foi observado a diminuição de massa em todos os ensaios, isso leva a acreditar que ocorreu a solubilização de metais na solução. Para confirmar tal ocorrência realizou-se análise do lixiviado obtido de 500ml para observar os metais Fe e Al solubilizados, conforme a Tabela 7.

Tabela 7 – Análise química da solução lixiviada somente com ácido sulfúrico.

	Fe (mg/litro)	Al (mg/litro)
Amostra 1	54,57	2281,62
Amostra 2	53,25	1944,90
Amostra 3	59,94	2006,52
Média	55,92	2077,68

Com os dados da Tabela 7, foi observada a remoção dos elementos Fe e Al, sendo o alumínio removido em maior quantidade. Essa maior concentração de alumínio era esperada conforme o estudo de Ocampo (2017), onde se encontrou um valor elevado desse elemento na análise do líquido lixiviado nesta mesma etapa do processo.

Ao final dessa etapa com a massa de PCI que foi lixiviada e seca em estufa, em cada ensaio, inicia-se a etapa final de lixiviação com objetivo de dissolução do cobre presente nas placas.

5.2.4 Lixiviação Ácida com Peróxido de Hidrogênio

Nesta etapa do trabalho foi realizada uma lixiviação com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio.



Figura 22 – Lixivia das PCIs com ácido sulfúrico em conjunto com peróxido de hidrogênio.

Na Figura 22 pode ser observada a coloração azulada da solução proveniente da lixiviação do cobre das PCIs, a qual apresentou volume total de 550ml ao final do processo de lixiviação. Essa coloração é típica e sinaliza a presença de cobre na solução. Para comprovação deste fato foi realizada uma análise, por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama nos líquidos para confirmar a presença de cobre (Tabela 8).

Tabela 8 – Concentração de Cobre na solução produzida na segunda lixiviação.

	Cu (g/litro)
Amostra 1	16,92
Amostra 2	16,74
Amostra 3	16,54
Média	16,73

Através da análise por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama foi verificado que o cobre se apresenta com um teor médio de 16,73 gramas por litro. Esse valor obtido é significativamente maior que o encontrado em trabalho similar feito por Ocampo (2017), em que foi encontrado 9,69 gramas de cobre por litro. E mais de 3 vezes superior ao trabalho de Veit et al. (2006) onde o mesmo encontrou 5 gramas por litro. A maior concentração de cobre presente neste trabalho possivelmente pode decorrer da utilização de um maior volume de peróxido de hidrogênio em relação aos trabalhos citados, ampliando a dissolução de cobre na solução produzida. Além disto, procurou-se produzir uma solução com menor volume final, que é vantajoso para a separação do sulfato de zinco por evaporação e para a redução da geração de efluentes. O volume menor tende a produzir soluções com maior concentração de cobre.

De maneira a observar o cobre remanescente do processo, que permaneceu no resíduo e não foi removido nas condições do processo proposto, verificou-se nas frações sólidas restantes das PCIs, retidas no filtro, o teor de cobre (Figura 23). Para isso, foi realizada mais uma análise por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama, com os dados expressos na Tabela 9.



Figura 23 – Placas Circuito Impresso ao final da segunda lixiviação.

Tabela 9 – Massa de cobre remanescente nas PCIs após a dissolução com solução ácida e peróxido de hidrogênio.

	Massa Final PCI (g)	Cu (%)	Massa de cobre (g)
Amostra 1	31,35	9,06	2,84
Amostra 2	31,94	7,26	2,32
Amostra 3	31,09	8,20	2,55
Média	31,46	8,17	2,57

De acordo com a Tabela 9 observou-se que a massa média final retida no filtro foi de 31,46 gramas, com um percentual médio de 8,17% de cobre presente na fração insolúvel de cobre, representando a massa de 2,57 gramas de cobre.

Com os resultados foi possível realizar um balanço de massa para verificar a quantidade de cobre presente nas 50 gramas iniciais da PCI e verificar quanto desse valor estava presente em cada etapa do trabalho, conforme Figura 24.



Figura 24 – Balanço de massa do cobre a partir de 50 gramas de PCI.

Conforme o fluxograma da massa inicial de 50,0 gramas de PCIs, 11,77 gramas eram relativos somente a massa de cobre, sendo um percentual de 23,54% de Cu. Desses 11,77 gramas de cobre, 78,16% do cobre total presente nas PCIs foram para a solução, enquanto o 21,83% permaneceram insolúveis.

Com esses resultados foi possível observar que o cobre não foi solubilizado em sua totalidade, podendo ter ocorrido tanto por uma ineficiência do processo como por uma falta de peróxido de hidrogênio para a oxidação, tendo em vista a fácil decomposição deste composto até mesmo por matéria orgânica presente no resíduo. Além disso, pode ter ocorrido a não exposição, encapsulamento, do cobre impedindo a reação de ocorrer ou ainda, pelo cobre estar em uma fração maior dificultando a cinética do processo.

Ao fim desta etapa se realizou a recuperação de cobre com a utilização do resíduo de zinco do Tipo 1, conforme estudos com solução sintética de sulfato de cobre.

5.3 RECUPERAÇÃO CRUZADA DE METAIS

Nesta etapa do trabalho se realizará a remoção do cobre solubilizado das PCIs em conjunto com o resíduo contendo zinco metálico da galvanização a fogo escolhido anteriormente (Tipo1). Para a realização deste estágio se utilizou uma alíquota de 100,00 ml da solução provenientes da lixiviação das placas do total de 550 ml produzidos.

Sabendo-se que o resíduo da galvanização a fogo não apresenta na sua totalidade somente o zinco na forma metálica, decidiu-se utilizar o mesmo em leve excesso para a cementação total do cobre. Desta forma devido a fração de 100 ml escolhida conter em torno de 1,6 grama de cobre, então, de acordo com a estequiometria o valor necessário para produzir todo o cobre seria uma massa de 1,64 grama de zinco, se estivesse em conteúdo totalmente metálico.

No entanto, o teor de zinco metálico aferido no resíduo foi em torno de 89%, conforme sub item 5.1.3.

Com isso, foi escolhida uma massa de 3,5 gramas de zinco Tipo 1 para a realização dos ensaios, visando um valor que excederia o necessário em massa para produzir o cobre. O objetivo é a total remoção do cobre em solução. Então, foi adicionado um valor superior em 2,1 vezes de zinco metálico na solução considerando uma possível oxidação do material do momento da avaliação do teor de zinco metálico para o seu uso para produção do cobre.

É importante ressaltar que qualquer adição superior de zinco, tanto na forma oxidada quanto metálica, quando em contato com a solução saturada contendo ácido sulfúrico se transformará em sulfato de zinco (GARCIA; SOBRAL; MONTEIRO, 2017).

A adição do resíduo de zinco foi efetuada sob constante agitação em temperatura ambiente. A partir do primeiro contato do zinco, do resíduo, com o líquido da dissolução das PCIs foi possível observar a reação com o cobre se depositando no fundo do Erlenmeyer, conforme Figura 25.

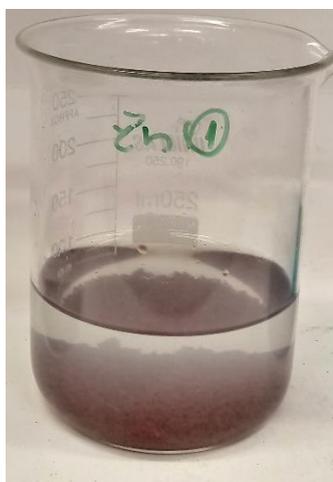


Figura 25 – Cobre depositado após adição do resíduo do Tipo 1, contendo zinco metálico.

O produto originado, da solução contendo cobre com adição de resíduo da galvanização a fogo contendo zinco, foi o cobre em fina divisão, de acordo com a Figura 26 e sua massa foi aferida (Tabela 10). Desse material foram feitas análises em microscopia eletrônica de varredura, o MEV, conforme as Figura 27.



Figura 26 – Pó produzido da cementação.

Tabela 10 – Massa do pó de cobre produzido da cementação.

Amostra	Massa (g)
1	2,165
2	2,098
3	2,143
Média	2,135

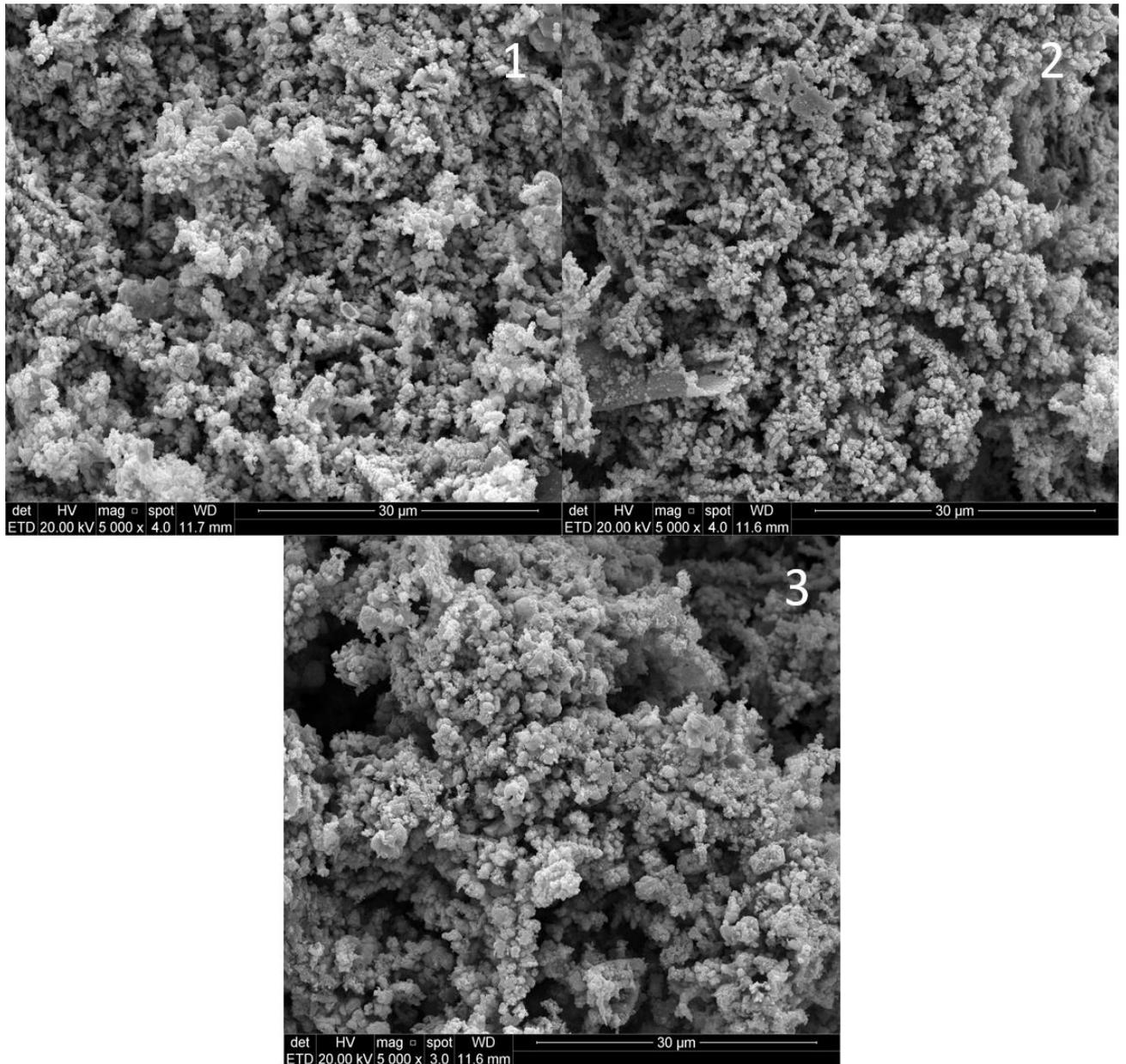


Figura 27 – Morfologia dos pós cementados 1, 2 e 3.

O pó de cobre produzido possui partículas nodulares, o que é uma característica normal de pós metálicos quando em fina divisão e produzido por meio da cementação (ASM Handbook, 1998). Foi realizado conjuntamente ao MEV um exame de EDS para identificar os elementos presentes na amostra de cobre produzida. O resultado da análise está tabulado na Tabela 11.

Tabela 11 – Composição dos pós cementados por EDS.

	Cu (%)	O (%)	Zn (%)	Fe (%)	Ag (%)	Sn (%)	Pb (%)	Cl (%)	Total
1	91,36	6,67	0,33	0	0,06	0,49	0,66	0,44	100
2	94,74	2,39	1,95	0,09	0,34	0,07	0,42	0	100
3	92,36	4,89	1,48	0	0,10	0,13	1,04	0	100

Com esses resultados foi verificado que o cobre é o elemento principal das amostras, como era esperado. Os demais elementos presentes na amostra são considerados contaminantes. O oxigênio se encontra como o principal contaminante da amostra, fato este, esperado devido à facilidade que o cobre tem em se oxidar quando em contato direto com o ar (reação química 07) (SCHMIDT, 2010) e também em função da criação de um filme de óxido cuproso (Cu_2O) na superfície metálica do cobre, processo decorrente da cementação do cobre a partir de solução sulfatada com zinco metálico (reação química 08) (ZHANG et al, 2013).



Além do oxigênio o elemento zinco representa a segunda principal fonte de contaminação. Sua presença decorre da cinética de produção do cobre no momento do contato da solução de sulfato com o zinco, onde a superfície do zinco inicia a cementação do cobre, sendo que qualquer material com granulometrias superiores a $250\mu\text{m}$ podem ocluir o zinco no centro não propiciando o contato do zinco com a solução contendo cobre. Para evitar esse acontecimento deveria ter ocorrido a separação do resíduo de galvanização a fogo do Tipo 1 em granulometrias menores evitando esse fenômeno de ocorrer (ZHANG et al, 2013). Como o objetivo do trabalho foi usar o resíduo da galvanização a fogo da mesma forma que foi gerado, não ocorreu a modificação do mesmo, levando a ocluir o zinco.

Como o cobre produzido apresentou uma pureza inadequada, impossibilitando a sua utilização de forma direta/tradicional na metalurgia do pó, por possuir teores inferiores a 95% de cobre, optou-se por adotar uma rota alternativa para poder produzir um produto derivado com melhor pureza. Nesse sentido, aproveitou-se o estado de fina divisão do cobre, o que favorece uma série de reações químicas. Para isso, uma das rotas possíveis é a total oxidação do cobre e posterior produção de cristais de sulfato de cobre pentahidratado, cujos resultados serão apresentados e discutidos no próximo capítulo do trabalho.

Com a etapa de produção de pó de cobre concluída os líquidos remanescentes das soluções (Figura 25) foram aquecidos em chapa elétrica volatilizando lentamente. Com o passar do tempo se observa uma diminuição do volume de líquido e a formação de um precipitado branco no fundo do Erlenmeyer conforme Figura 28.

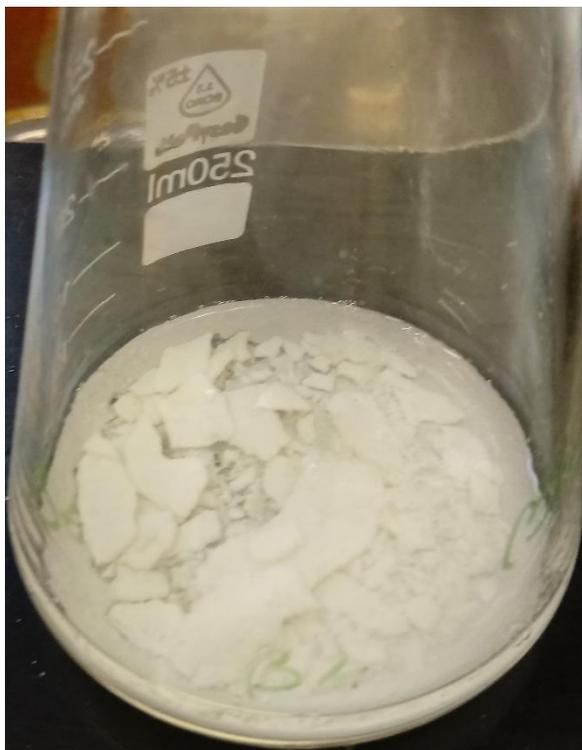


Figura 28 - Sulfato de Zinco em equilíbrio com as águas-mãe.

O precipitado sofreu uma lavagem com água deionizada e foi seco em estufa à 65°C por 24 horas (Figura 29).

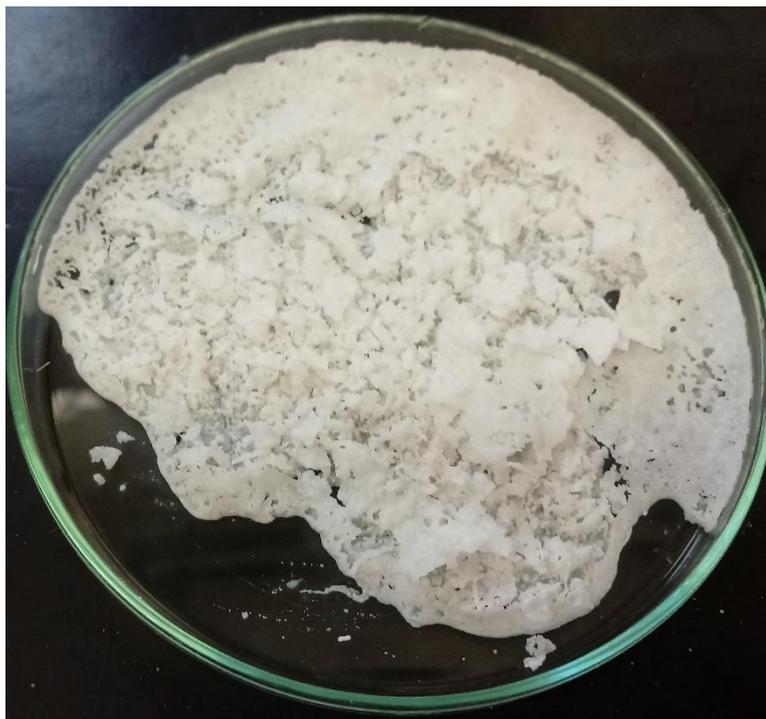


Figura 29 - Sulfato de zinco seco.

Foi realizada a caracterização desta amostra para verificar os elementos contidos no sulfato de zinco, conforme a Tabela 12.

Tabela 12 – Zinco, alumínio e ferro presentes no sulfato de zinco.

Elemento	%
Zn	35,34
Fe	0,43
Al	0,19

De acordo com a caracterização foi possível observar que o elemento zinco, com 35,34%, está presente em maior quantidade, sendo esse teor compatível com o sulfato de zinco monohidratado. A utilização de uma lixiviação preliminar somente com ácido sulfúrico, visando a remoção dos elementos Al e Fe, apresentou redução desses elementos, no entanto, não foi possível a remoção total. Com isso, o teor de Fe encontrado no sulfato de zinco monohidratado produzido apresentou um teor superior ao encontrado no produto comercializado, onde o teor máximo para esse metal é de 0,03%. Como o objetivo do trabalho foi apresentar uma rota para a produção deste sal, sua purificação não foi realizada neste trabalho.

Com esses resultados pode-se confirmar a possibilidade de produção do sal, sulfato de zinco na forma monohidratada, com utilização de resíduos da galvanização a fogo, gerando um coproduto de valor econômico a partir da precipitação do cobre lixiviado dos REEE. Esta recuperação cruzada de metais, a partir de resíduos, feita com uma menor utilização de recursos, principalmente ácido sulfúrico, em comparação à uma recuperação isolada dos metais zinco e cobre. Isto se deve a que o mesmo radical $-SO_4$ é utilizado tanto para dissolução do cobre como na formação do sulfato de zinco, que ocorre pela cementação do cobre.

5.4 BENEFICIAMENTO DO COBRE

A última etapa se caracteriza pelo beneficiamento do cobre, visto que, o pó metálico produzido não apresentou qualidade necessária para usos mais nobres, de forma direta. A seguir serão detalhados os procedimentos realizados.

5.4.1 Oxidação do Cobre

O cobre precipitado com utilização do resíduo de zinco do Tipo1 foi colocado em forno com temperatura de 700°C por 2 horas. Ao final do processo foi feita a averiguação da massa para verificação do percentual de ganho de massa do cobre. Esses valores estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Percentual da variação de massa do pó de cobre ao final da oxidação.

Amostra	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Varição de Massa (%)
1	1,50	1,74	16,16
2	1,50	1,78	18,54
3	1,50	1,77	17,67
Média	1,50	1,76	17,46

Foi possível observar que o material apresentou uma elevação na sua massa, sendo a AMOSTRA 1 a que menos apresentou ganho de massa, com somente 16,16%. Esse valor está de acordo com a Tabela 11, onde foi observado que a AMOSTRA 1 possuía 91,36% de cobre em sua composição, sendo o menor valor entre as 3 amostras. Já na AMOSTRA 2 ocorreu a maior variação em massa com 18,54% superior ao início do processo. Esse valor acompanha o resultado obtido por EDS, pois apresentava o maior valor de cobre em sua forma metálica de

94,74%. Na Figura 30 pode ser visualizado o pó de cobre após a sua passagem pelo forno e a oxidação, formando óxido cúprico, de cor escura.



Figura 30 – Pó de cobre oxidado após 2 horas em temperatura de 700°C.

Conforme a Figura 30 e os dados da Tabela 13, considerou-se que todo o cobre metálico foi oxidado, pois ocorreu a perda da coloração alaranjada passando todo o material para a coloração escura, característica de quando o cobre está oxidado, atingindo o objetivo do processo.

Com a produção de óxido de cobre concluída se iniciou o processo de produção de sulfato de cobre.

5.4.2 Produção de Sulfato de Cobre

Com a amostra de óxido de cobre produzida na etapa anterior foi realizada uma dissolução do óxido, partindo de 1,0 grama dessa amostra, com a adição de ácido sulfúrico e água destilada. A solução produzida, foi colocada sobre uma chapa térmica para a evaporação do líquido produzido, reduzindo 1/3 do seu volume inicial e cristalizando. Então os cristais foram filtrados e sua massa aferida, conforme Tabela 14.

Tabela 14 – Massa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ produzido de 1,0 grama de óxido de cobre.

Amostra	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)
1	1,0	2,313
2	1,0	2,718
3	1,0	2,536
Média	1,0	2,522

De acordo com a Tabela 14 foi possível observar que a massa média final obtida foi de 2,522 gramas de sulfato de cobre na forma pentahidratada, representando 80,34% do valor previsto na estequiometria, que prevê um valor de 3,139 gramas de sulfato de cobre pentahidratado, para a massa inicial de 1 grama de óxido de cobre. No entanto, isso não foi possível devido a forma com que se obteve esse material, por meio da evaporação do lixiviado para 1/3 do seu volume inicial e cristalização do sal, restando na solução líquida o sulfato de cobre não cristalizado.

Na Figura 31 é possível observar a formação de cristais azulados do sal $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.



Figura 31 – Sal de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ produzido.

Esses cristais passaram por uma análise por Espectrometria de Emissão Atômica Por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES), onde foi observado os elementos presentes, conforme a Tabela 15.

Tabela 15 – Resultado da composição química do $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Elementos (%)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Pb	0,511	0,552	0,528
Zn	0,093	0,060	0,066
Fe	0	0	0
Al	0	0	0,064
Ba	0,018	0	0,019
Outros	1,230	1,131	0,996
Total de Impurezas	1,852	1,7430	1,673
Pureza $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	98,148	98,257	98,327

Da Tabela 15 se observa uma pureza do sal obtido superior a 98% nas três amostras testadas. A pureza média do produto de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi de 98,24%, sendo um valor próximo ao encontrado por Hanafi et. al (2012), que encontrou 98,82% de pureza nos cristais de sulfato de cobre pentahidratado produzidos, pureza aceitável para o uso industrial. O governo do Brasil (2021) em licitações de compra determina um grau mínimo de pureza de 98% para o $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. De acordo com o padrão técnico encontrado em produtos vendidos em varejo o zinco e o ferro estão com valores dentro do encontrado, no entanto, o chumbo está presente com valor superior a 0,5% na composição. Provavelmente por arraste, o que possivelmente pode levar à necessidade de redução prévia deste parâmetro antes da cristalização, conforme o uso a que se destinar. Por exemplo, na utilização como micronutriente, o valor máximo admitido é de 0,15%, valor inferior ao obtido neste trabalho, sendo necessário uma purificação para sua utilização nesta finalidade (SDA, 2016).

6. CONCLUSÕES

Neste capítulo são apontadas as principais conclusões do trabalho:

1) Verificou-se que é possível a utilização de resíduos de galvanização a fogo tal como saem do processo para a recuperação conjunta de cobre e zinco, sendo o resíduo do Tipo 1 o que apresentou melhores resultados decorrente da maior presença de zinco metálico.

2) A lixiviação ácida preliminar, somente com ácido sulfúrico, se mostrou vantajosa para reduzir impurezas como o ferro e alumínio.

3) Confirmando outros estudos é possível obter um enriquecimento de cobre utilizando-se de separação magnética em placas de circuito impresso na granulometria de $-1,18\text{mm} +0,6\text{mm}$, chegando-se a 24,38% de cobre em sua composição.

4) A partir de 50,0 gramas da fração não magnética de PCIs cominuídas na granulometria $-1,18+0,6\text{mm}$ foi possível solubilizar um valor médio de 9,20 gramas de cobre, produzindo soluções com 16,73g/litro de cobre.

5) Do cobre inicial, uma fração superior a 78% foi removida do resíduo de placas de circuito impresso com a metodologia proposta neste estudo.

6) O cobre em pó produzido apresentou uma pureza superior a 91%.

7) Na evaporação do líquido remanescente da extração de cobre foi possível obter um sulfato de zinco compatível com o sal monohidratado, $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, com teor de 35,34% de zinco e pequena porção de contaminantes, Al e Fe.

8) Foi possível oxidar o cobre com uma temperatura de 700°C por 2 horas, sendo este um método de fácil aplicação na indústria.

9) O sal de sulfato de cobre pentahidratado obtido apresentou um teor de pureza superior a 98%.

10) Uma análise geral permite concluir que a técnica de produção conjunta de pó de cobre e de sulfato de zinco pode ser realizada através de resíduos das duas fontes distintas estudadas neste trabalho.

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Trabalhar na técnica de cementação utilizada com resíduo de galvanização a fogo para a obtenção de pó de cobre com alta pureza. Em especial, em condições que inibam a oxidação do produto.
- ✓ Estudar a variação do teor de cobre para diferentes granulometrias do resíduo de galvanização a fogo do Tipo1.
- ✓ Estudar possíveis utilizações para o sulfato de zinco e pó de cobre obtidos através de placas de circuito impresso e resíduo da galvanização a fogo.
- ✓ Estudar aplicações para o óxido de cobre obtido, pois pode ser precursor de outros compostos importantes de cobre, além do possível uso como catalisador, pigmento cerâmico, vidros e outros.
- ✓ Estudar técnicas para a purificação do sulfato de zinco e de cobre.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDI - AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL. Logística Reversa de Equipamentos Eletroeletrônicos - Análise de Viabilidade Técnica e Econômica, 2013.

AGA (American Galvanizers Association). Hot-dip galvanizing for corrosion protection: a specifier's guide. 2012.

AGA (AMERICAN GALVANIZERS ASSOCIATION). Hot-Dip Galvanizing for Corrosion Prevention: A Guide to Specifying and Inspecting Hot-Dip Galvanized Reinforcing Steel. Centennial, CO 80112 USA. 2004.

AGA (AMERICAN GALVANIZERS ASSOCIATION). Zinc coatings: A Comparative Analysis of Process and Performance Characteristics. 2011.

AGRIOS, G. Control of Plant Diseases. Cap. 9, 2005.

AKCIL, A., ERUST, C., GAHAN, C.S., OZGUN, M., SAHIN, M., TUNCUK, A. Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixivants – A review. **Waste Management**, v. 45, p. 258-271, 2015.

ASTM, American Society for Testing Materials. ASTM D521-02(2019) Standard Test Methods for Chemical Analysis of Zinc Dust (Metallic Zinc Powder). West Conshohocken, PA, EUA, 2019.

AUGUSTO, P., CASTELO-GRANDE, T., AUGUSTO, P., BARBOSA, D. Novo separador e classificador magnético: aplicações em processamento de minérios. **HOLoS**, v.2, 2006.

BALDÉ, C.P., WANG, F., KUEHR, R., HUISMAN, J. The global e-waste monitor – 2014, United Nations University, IAS – SCYCLE, Bonn, Germany. 2015.

BALDÉ, C.P., FORTI V., GRAY, V., KUEHR, R., STEGMANN, P. The Global E-waste Monitor – 2017, United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna. 2017.

BARTLEY, T. R. Investigations of Copper Sulfate for Aquatic Weed Control. Edição 27 de Research report - Bureau of Reclamation, United States Bureau of Reclamation. U.S. Government Printing Office, 1976.

BATAL, A. B., PARR, T. M., BAKER, D. H. Zinc bioavailability in tetrabasic zinc chloride and the dietary zinc requirement of young chicks fed a soy concentrate diet. **Poultry Science**, v. 80(1), p. 87–90, 2001.

BEHNAMFARD, A., SALARIRAD, M.M., VEGLIO, F. Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation. **Waste Management**, v. 33 (11), p. 2354-2363, 2013.

BERNARDES, I.P.T.P. **Reciclagem de Placas de Circuitos Eletrônicos**. Dissertação de mestrado – Lisboa, Portugal: Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2009.

BIDETTI, B.B., BALTHAZAR, P.A., VAZ, E.L.S., CODARO, E.N., ACCIARI, H.A. Uma experiência didática de corrosão usando colorimetria visual. **Química Nova**, v. 35(3), p. 634-637, 2012.

BIORLAGA, I., MICHELIS, I.D., FERELLA, F., BUZATU, M., VEGLIO, F. Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery. **Waste Management**, v. 33, p. 935-941, 2013.

BIRLOAGA, I., VEGLIÒ, F. Study of multi-step hydrometallurgical methods to extract the valuable content of gold, silver and copper from waste printed circuit boards. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 20-29, 2016.

BNDES (BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL). Agregando Qualidade: Aços Galvanizados. **Mineração e metalurgia**. v. 38, 2000.

BONIFAZI, G., COSSU, R. The Urban Mining concept. **Waste Management**, v. 33, p. 497-498, 2013.

BOVI, J. E., MINAMI, K. Condicionamentos mecânicos de mudas de tomateiro (*Lycopersicon esculentum* Mill.). **Scientia Agricola**, 56(1), 97-101, 1999.

BRASIL. API de Compras Governamentais. Brasília, jan. 2021. Disponível em: <http://compras.dados.gov.br/materiais/doc/material/382241>. Acesso em: 09 março 2021.

CALGARO, C.O., SCHLEMMER, D.F., DA SILVA, M.D.C.R., MAZIERO, E.V., TANABE, E.H., BERTUOL, D.A. Fast copper extraction from printed circuit boards using supercritical carbon dioxide. **Waste Management**, v. 45, p. 289-297, 2015.

CARRILLO-ABAD, J.; GARCÍA-GABALDÓN, M.; PÉREZ-HERRANZ, V. Treatment of spent pickling baths coming from hot dip galvanizing by means of an electrochemical membrane reactor. **Desalination**, v. 343, p. 38-47, 2014.

CHAO, G., HUI, W., WEI, L., JIANGANG, F., XIN, Y. Liberation characteristic and physical separation of printed circuit board (PCB). **Waste Management**, v. 31, p. 2161-2166, 2011.

COSSU, R., WILLIAMS, I.D. Urban mining: Concepts, terminology, challenges. **Waste Management**, v. 45, p. 1-3, 2015.

CUI, J., FORSSBERG, E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 99 (3), p. 243- 263, 2003.

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

DAGNINO, R. As perspectivas da biometalurgia na América Latina. Separata de: **Revista Brasileira de Tecnologia**, Brasília, v. 16, n. 4, p. 40-49, 1985.

DEVECI, H., YAZICI, E., AYDIN, U., YAZICI, R., AKCIL, A. Extraction of Copper from Scrap TV Boards by Sulphuric Acid Leaching Under Oxidising Conditions. Going Green CARE INNOVATION 2010 Vienna, Austria. 2010.

DVORAK, P., JANDOVA, J. Hydrometallurgical recovery of zinc from hot dip galvanizing ash. **Hydrometallurgy**, v. 77, p. 29-33, 2005.

EWING H.P., PESTI G.M., BAKALLI R. I., MENTEN J.F. Studies on the feeding of cupric sulfate pentahydrate, cupric citrate, and copper oxychloride to broiler chickens. **Poultry Science**, vol. 77, 1998.

EYGEN, E.V., MEESTER, S.D., TRAN, H.P., DEWULF, J. Resource savings by urban mining: the case of desktop and laptop computers in Belgium. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 107, p. 53–64, 2016.

FERNANDES, M. N. S. Metabolismo do zinco na nutrição de frangos de corte e suas respostas no desempenho e no sistema imune. **Nutri-Time**, v. 11 (02), p. 2287 – 2299, 2013.

FONSECA, C. A. **Fontes e níveis de zinco no desempenho de bovinos terminados em confinamento e relativa biodisponibilidade**. Dissertação de Mestrado - Escola de Veterinária da Universidade Federal de Goiás, 2005.

FORTI V., BALDÉ C.P., KUEHR R., BEL G. The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential. United Nations University (UNU)/United Nations Institute for Training and Research (UNITAR) – co-hosted SCYCLE Programme, International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Rotterdam. 2020.

FREE, M. L., MOATS, M. Treatise on Process Metallurgy, Volume 3: Industrial Processes. Elsevier, Cap. 2.7, 2015.

GARCIA, A.M., SOBRAL, L., MONTEIRO, D. Recuperação de zinco de sucatas de aço galvanizado. XXVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa Belém-PA. 23 a 27 de outubro de 2017.

GERBASE, A.E., OLIVEIRA, C.R. Reciclagem do lixo de informática: uma oportunidade para a química. **Química Nova**, v. 35 (7), p. 1486-1492, 2012.

GOPALA, A., ZELLMANN, M., KIPPHARDT, H., JAKUBOWSKI, N., PANNE, U. Mass Spectrometric Study of the Impurity Profile in Zn During Reduction-Distillation of ZnO with Activated and Inactivated Al. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 21 (9), p. 1620-1623, 2010.

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

GUANGHAN, S., ZHU, X., YUAN, W., CHENGLONG, Z., WEN, M. Recycling and Disposal Technology for Non-metallic Materials from Waste Printed Circuit Boards (WPCBs) in China. **Procedia Environmental Sciences**, v. 31, p. 935-940, 2016.

HADOLT, B., NÖBAUER, H. The Future and Emotions in the process of Urban Mining. The Power of Things: Matter, Emotion and Waste, Grossauer, SenkaČelebić, SpomenkaVienna, 2015.

HAGELÜKEN, C., CORTI, C.W. Recycling of gold from electronics: Cost-effective use through 'Design for Recycling'. **Gold Bulletin**, v. 43 (3), p. 209-220, 2010.

HANAFI, J., JOBILIONG, E., CHRISTIANI, A., SOENARTA, D.C., KURNIAWAN, J., IRAWAN, J. Material Recovery and Characterization of PCB from Electronic Waste. **Procedia - Social and Behavioral Sciences**, v. 57, p. 331-338, 2012.

HE, W., LI, G., MA, X., WANG, H., HUANG, J., XU, M. AND HUANG, C. WEEE recovery strategies and the WEEE treatment status in China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, p. 502-512, 2006.

HOFFMANN, J.E. Recovering Precious Metals from Electronic Scrap. **JOM**, v. 44 (7), p. 43-48, 1992.

HUAJUN, Z., ZHENGHAI, G., YUNPENG, Z. Electrorefining zinc dross in ammoniacal ammonium chloride system. **Hydrometallurgy**, v. 90, p. 8-12, 2008.

HUANG, K., GUO, J., XU, Z.M. Recycling of waste printed circuit boards: a review of current technologies and treatment status in China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 399-408, 2009.

IANNICELLI-ZUBIANI, E.M., GIANI, M.I., RECANATI, F., DOTELLI, G., PURICELLI, S., CRISTIANI, C. Environmental impacts of a hydrometallurgical process for electronic waste treatment: A life cycle assessment case study. **Journal of Cleaner Production**, v. 140, p. 1240-1216, 2017.

INSTITUTO DE METAIS NÃO FERROSOS. Guia de Galvanização por Imersão a Quente. Página institucional. Disponível em: <<http://www.icz.org.br/zinco>>. Acesso em 01 de agosto de 2018.

JHA, M.K., KUMAR, V., SINGH, R.J. Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 33, p. 1-22, 2001.

KANG, H.Y., SCHOENUNG, J.M. Electronic waste recycling: A review of U.S. infrastructure and technology options. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 45, p. 368-400, 2005.

KASPER, A.C. **Utilização de técnicas hidrometalúrgicas e eletrometalúrgicas na recuperação de ouro proveniente de sucatas de telefones celulares**. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2016.

KASPER, A.C., BERSELLI, G.B.T., FREITAS, B.D., TENÓRIO, J.A.S., BERNARDES, A.M., VEIT, H.M. Printed wiring boards for mobile phones: Characterization and recycling of copper. **Waste Management**, v. 31, p. 2536-2545, 2011.

KAYA, M. Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes. **Waste Management**, v. 57, p. 64-90, 2016a.

KAYA, M. Recovery of metals from electronic waste by physical and chemical recycling processes. **International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering**, v. 10, n. 2, 2016b.

LEE, J.C.; SONG, H.T.; YOO, J.M. Present status of the recycling of waste electrical and electronic equipment in Korea. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 50 (4), p. 380–397, 2007.

LI, H., EKSTEEN, J., ORABY, E. Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives – A review. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 139, p. 122-139, 2018.

LU, Y., XU, Z. Precious metals recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspective. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 113, p. 28-30, 2016.

LUDA, M.P. Recycling of Printed Circuit Boards. Integrated Waste Management - Volume II. 2011.

MARDER, A.R. The metallurgy of zinc-coated steel. **Progress in Materials Science**, v. 45, p. 191-271, 2000.

MEHL, E.L.D.M. Conceitos fundamentais sobre placas de circuito impresso. UFPR, março 2011. Disponível em: <http://www.eletrica.ufpr.br/mehl/te232/textos/PCI_Conceitos_fundamentais.pdf> Acesso em julho de 2018.

MME (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA). Relatório Técnico 63 - Perfil do Cobre. 2010.

MME (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA). Relatório Técnico 65 - Perfil do Zinco. 2009.

MORAES, V.T. **Recuperação de metais a partir do processamento mecânico e hidrometalúrgico de placas de circuito impressos de celulares obsoletos**. Tese de Doutorado – São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2011.

NASIBULIN, A. G., RICHARD, O., KAUPPINEN, E., BROWN, D. P., JOKINIEMI, J. K., ALTMAN, I. S. Nanoparticle Synthesis by Copper (II) Acetylacetonate Vapor Decomposition in the Presence of Oxygen. **Aerosol Science and Technology**, v. 36(8), p. 899-911, 2002.

OCAMPO, E.J.M.F. **Produção de pó de cobre eletrolítico a partir de resíduos de placas de circuito impresso**. Dissertação de Mestrado - Porto Alegre, RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017.

OH, C.J., LEE, S.O., YANG, H.S., HA, T.J., KIM, M.J. Selective Leaching of Valuable Metals from Waste Printed Circuit Boards. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 53, p. 897-902, 2012.

OLIVEIRA, O.M., BRASIL, M.D., ANJOS, B.O. Estudo das propriedades do zinco e suas aplicações na construção civil. 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais Natal, RN, Brasil, 06 a 10 de novembro de 2016.

OLIVEIRA, P.C.F. **Valorização de Placas de Circuito Impresso por Hidrometalurgia**. Tese de Doutorado – Lisboa, Portugal: Universidade Técnica De Lisboa Instituto Superior Técnico, 2012.

ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT (OECD). The Extended Producer Responsibility for Governments, 2001.

PANNONI, F. Princípios da Galvanização a Fogo. Livro. Abril, 2015. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/266345339_Principios_da_Galvanizacao_a_Fogo>. Acesso em julho 2018.

PARK, Y.J., FRAY, D.J. Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 1152-1558, 2009.

PASQUALINI, A. **Estudo de caso aplicado a galvanoplastia**. Dissertação de Mestrado - Florianópolis, SC: Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

PEREIRA, J. C. R., DOS SANTOS, A. F. Interação zinco-fungicidas no controle de doenças foliares induzidas por *Phytophthora capsici* e *P. palmivora* em seringueira (*Hevea spp.*). **Fitopatologia Brasileira**, v. 17, 1992.

PERINI, S.J.B. **Tratamento de efluente do processo de galvanização a fogo por precipitação química visando aproveitamento do lodo gerado**. Dissertação de Mestrado - Joinville-SC: Universidade da Região de Joinville, 2016.

PESTI, G. M., & BAKALLI, R. I. Studies on the effect of feeding cupric sulfate pentahydrate to laying hens on egg cholesterol content. **Poultry Science**, v. 77(10), p. 1540–1545, 1998.

PINTO, F.M. **Resíduo de lodo galvânico: caracterização, tratamento, recuperação e reuso**. Dissertação de Mestrado - Lavras, MG: Universidade Federal de Lavras, 2012.

POONIYA, V., SHIVAY, Y. Effect of green manuring and zinc fertilization on productivity and nutrient uptake in Basmati rice (*Oryza sativa*)-wheat (*Triticum aestivum*) cropping system. **Indian Journal of Agronomy**, v. 56, p. 28-34, 2011.

QUAN, C., LI, A., GAO, N. Study on characteristics of printed circuit board liberation and its crushed products. **Waste Management & Research**, v. 30(11), p. 1178-1186, 2012.

RAMACHANDRAN, P., NANDAKUMAR, V., SATHAIYAN, N. Electrolytic recovery of zinc from. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 79, p. 578-583, 2004.

ROWLEY, D. A. Handbook of Copper Compounds and Applications H. Wayne Richardson, Materials and Manufacturing Processes, 1ª Edição. CRC Press, 1997.

RUCEVSKA I., NELLEMANN C., ISARIN N., YANG W., LIU N., YU K., SANDNÆS S., OLLEY K., MCCANN H., DEVIA L., BISSCHOP L., SOESILO D., SCHOOLMEESTER T., HENRIKSEN, R., NILSEN, R. Waste Crime – Waste Risks: Gaps in Meeting the Global Waste Challenge. A UNEP Rapid Response Assessment. United Nations Environment Programme and GRID-Arendal, Nairobi and Arendal, 2015.

SADEGHZADEH, B., RENGEL, Z. Zinc in Soils and Crop Nutrition. Cap 16, 2011.

SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A.; LUZ, A. B. D. Ensaios de Separação Magnética e Eletrostática. Tratamento de Minérios. 5ª. ed. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral -CE-TEM, v. IV, Cap. 18, p. 321-348, 2007.

SCHMIDT, WALFREDO. Materiais Elétricos: condutores e semicondutores. 3ª Edição. Blucher, 2010.

SHIBLI, S.M.A., MEENA, B.N., REMYA, R. A review on recent approaches in the field of hot dip zinc galvanizing process. **Surface & Coatings Technology**, v. 262, p. 210-215, 2015.

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

SINHA-KHETRIWALA, D., KRAEUCHIB, P., SCHWANINGER, M. A comparison of electronic waste recycling in Switzerland and in India. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 25, p. 492– 504, 2005.

SUM, E.Y.L. The recovery of metals from eletronic scrap. **JOM**, v. 43, p. 53–61, 1991.

SUN, Z., XIAO, Y., AGTERHUIS, H., SIETSMA, J., YANG, Y. Recycling of metals from urban mines – a strategic evaluation. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 2977–2987, 2016.

TESFAYE, F., DANIEL LINDBERG, D., HAMUYUNI, J., PEKKA TASKINEN, P., HUPA, L. Improving urban mining practices for optimal recovery of resources from ewaste. **Minerals Engineering**, v. (11), p. 209-221, 2017.

TOCCHETTO, M.R.L., PEREIRA, L.C., TOCCHETTO, A.L. Gerenciamento ambiental em galvanica a fogo: estudo de caso. ENCONTRO E EXPOSIÇÃO BRASILEIRA DE TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE. São Paulo, SP. 2006, p. 1-7.

TRPČEVSKÁ, J., HOĽKOVÁ, B., BRIANČIN, J., KORÁLOVÁ, K., PIROŠKOVÁ, J. The pyrometallurgical recovery of zinc from the coarse-grained fraction of zinc ash by centrifugal force. **International Journal of Mineral Processing**, v. 143, p. 25-33, 2015.

TUNCUK, A., STAZI, V., AKCIL, A., YAZICI, E.Y., DEVECI, H. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hidrometallurgy in recycling. **Minerals Engineering**, v. 25, p. 28-37, 2012.

UNIÃO EUROPEIA. Directiva 2002/96/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 27 de janeiro de 2003. Relativa aos Resíduos de Equipamentos Eléctricos e Electrónicos (REEE), 2003.

USDA. Agricultural Analytics Division for the USDA National Organic Program. Technical Evaluation Report. 2015.

VAZ, L.G.L, **Performance do processo de coagulação/floculação no tratamento do efluente gerado na galvanoplastia**. Dissertação de Mestrado – Toledo, PR: Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade do Oeste do Paraná – UNIOESTE, 2009.

VEIT, H.M., DIEHL, T.R., SALAMI, A.P., RODRIGUES, J.S., BERNARDES, A.M., TENÓRIO, J.A.S. Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap. **Waste Management**, v. 25, p. 67-74, 2005.

VENKATRAMAN, P.; KNOLL, F. S. ELAWVER, J.E. Magnetic and electrostatic separation. Principles of Mineral Processing, Eds. Fursteneau, SME Editors, p. 221-244, 2006.

VENTURA, E.A.C.C. **Estudo de Processos Físicos para Recuperação de Metais de Placas de Circuito Impresso**. Dissertação de Mestrado - Porto, Portugal: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2014.

VIJAYARAM, R., NESAKUMAR, D., CHANDRAMOHAN, K. Copper extraction from the discarded printed circuit board by leaching. **International Journal of Chemical & Petrochemical Technology (IJCPT)**, v. 4, p. 11-16, 2014.

WANG, H. ZHANG, S., LI, B. PAN, D., WU, Y., ZUO, T. Recovery of waste printed circuit boards through pyrometallurgical processing: A review. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 126, p. 209-218, 2017.

WANG, Z., GAO, J., SHI, A., MENG, L., GUO, Z. Recovery of zinc from galvanizing dross by a method of super-gravity separation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 735, p. 1997-2006, 2018.

WATLING, H.R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides — A review. **Hydrometallurgy**, v. 84, p. 81-108, 2006.

WIDMER, R., OSWALD-KRAPF, H., SINHA-KHETRIWAL, D., SCHNELLMANN, M., BO'NI, H. Global perspectives on e-waste. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 25, p. 436–458, 2005.

XU, Y., LI, J., LIU, L. Current status and future perspective of recycling copper by hydrometallurgy from waste printed circuit boards. **Procedia Environmental Sciences**, v. 31, p. 162-170, 2016.

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

YANG, H., LIU, J., YANG, J. Leaching copper from shredded particles of waste printed circuit boards. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, p. 393-400, 2011.

YANG, T., XU, Z., WEN, J., YANG, L. Factors influencing bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Hydrometallurgy**, v. 97, p. 29-32, 2009.

YUE, Q., WANG, H., LU, Z. Quantitative estimation of social stock for metals Al and Cu in China. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, v. 22(7), p. 1744–1752, 2012.

ZHANG, L., XU, Z. A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equip. **Journal of Cleaner Production**, v. 127, p. 19-36, 2016.

ZHANG, S., FORSSBERG, E. Mechanical separation-oriented characterization of electronic scrap. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 21, p. 247–269, 1997.

ZHOU, C., PAN, Y., LU, M., YANG, C. Liberation characteristics after cryogenic modification and air table separation of discarded printed circuit boards. **Journal of Hazardous Materials**, v. 311, p. 203-209, 2016.