

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS – PPGE3M
Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR)

Avaliação da eficiência da lixiviação de metais preciosos das placas de circuito impresso com utilização de lixiviantes alternativos ao cianeto.

Patrícia Melo Halmenschlager Petter

Porto Alegre, 2012.

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS – PPGE3M
Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR)

Avaliação da eficiência de lixiviação de metais preciosos das placas de circuito impresso com utilização de lixiviantes alternativos ao cianeto.

Patrícia Melo Halmenschlager Petter
Química

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Orientadora: Dra. Andréa Moura Bernardes

Porto Alegre, 2012.

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia na área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pela Orientadora e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Andréa Moura Bernardes – UFRGS/PPGE3M

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Daniel Assumpção Bertuol - UFSM

Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues - FEEVALE

Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit - UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGE3M

Porto Alegre, novembro de 2012.

Dedico esta conquista aos meus pais, Eduardo e Maria da Graça, ao meu marido Éverton e ao meu filho Leonardo, pela compreensão e apoio dedicados no decorrer deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Prof^a. Dr^a. Andréa Moura Bernardes, pelo voto de confiança ao me aceitar como orientanda, pelo apoio prestado e incentivo no decorrer do curso, partilhando conhecimentos teóricos e práticos no laboratório.

Ao Prof^o. Dr^o. Hugo Marcelo Veit, pela colaboração na compreensão de resultados e definição de rumos em meu trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Jane Ferreira Zoppas que sempre que necessária estava a disposição para ajudar nas análises dos resultados obtidos.

Ao Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues pela ajuda nas análises das amostras junto a FEEVALE.

Ao Prof^o. Dr^o. Jorge Alberto Tenório por me acolher em seu laboratório na USP enquanto eu desenvolvia uma parte do trabalho.

Aos colegas, em especial: Carolina M. da Trindade e Tatiane Benvenuti que, sempre presentes, acompanharam todos os passos deste trabalho, e ainda, à Ângela Cristina Kasper, Adjanara Preis Gabriel, Ana A. Garcia, José Luis N. Xavier e Kátia Streit, por acompanharem cada passo dado neste período, participando técnica, científica, operacional ou emocionalmente em cada adversidade encontrada, tornando-se também grandes amigos.

Aos alunos de iniciação científica: Daniel Oliveira de Brito, que colaborou em inúmeros ensaios realizados desde 2010, e Guilherme B. T. Berselli., que sempre que foi necessário ajudou nos ensaios.

À equipe “da 101”: ao Martin, pela ajuda na manutenção de equipamentos e interpretação de problemas técnicos, e à Ivone e Regina, pela colaboração técnica e, também, compreensão em momentos de dificuldades na execução do trabalho.

A toda a “Família Lacoriana”, pelo apoio, amizade e momentos de descontração e incentivos necessários

Enfim..a todas as pessoas que diretamente ou indiretamente estiveram ligadas a este. Obrigada!

ÍNDICE

RESUMO.....	XIII
ABSTRACT.....	XV
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVO.....	3
2.1. Objetivo Geral	3
2.2. Objetivos Específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Celulares e o Mundo	4
3.2. Placas de Circuito Impresso de Celulares (PCI).....	6
3.3. Processos de Reciclagem.....	8
3.4. Processos Pirometalúrgicos	11
3.5. Processos Hidrometalúrgicos	11
3.6. Lixiviação dos metais preciosos	12
3.7. Lixiviação com Cianeto	14
3.8. Lixiviação ácida.....	15
3.8.1 Lixiviação dos metais com água-régia	16
3.8.2 Lixiviação dos metais com Ácido Nítrico	16
3.9. Lixiviação dos metais com Tiosulfato.....	17
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	20
4.1. Celulares.....	20
4.2. Procedimento Experimental	21
4.3. Cominuição.....	23
4.4. Caracterização das Placas de Circuito Impresso	24
4.5. Ensaio com lixiviante utilizado comercialmente	26
4.6. Lixiviação com lixiviantes alternativos ao cianeto.....	27
4.7. Lixiviações ácidas.....	27

4.8.	Lixiviação de uma placa de prata com uma solução a base de tiosulfato de sódio e tiosulfato de amônio.....	28
4.9.	Lixiviações das placas de circuito impresso com uma solução à base de tiosulfato de sódio	30
4.10.	Lixiviações das placas de circuito impresso com uma solução à base de tiosulfato de amônio.....	32
4.11.	Diagramas das espécies em solução: Software Hydra-Medusa.....	33
4.12.	Análises Químicas	33
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
5.1.	Caracterização das PCI's.....	34
5.2.	Lixiviações das Placas de Circuito Impresso	38
5.2.1.	Lixiviação com Desplacante comercial a base de cianeto.....	38
5.2.2.	Lixiviação com HCl, HNO ₃ e H ₂ SO ₄	40
5.2.3.	Lixiviação utilizando agentes lixiviantes alternativos à lixiviação com cianeto e com lixiviantes ácidos.	46
5.2.3.1	Lixiviação da placa de prata com uma solução à base de tiosulfato de sódio e tiosulfato de amônio.....	46
5.2.3.2	Lixiviação das PCI's com uma solução lixiviante à base tiosulfato de sódio.....	49
5.2.3.3	Lixiviação das PCI's utilizando soluções lixiviantes à base de Tiosulfato de Amônio.....	60
6.	CONCLUSÕES.....	68
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	69
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma esquemático mostrando opções de um processo viável para a recuperação de metais a partir de sucatas eletrônicas	9
Figura 2: Resultados da extração do cobre das PCI's com e sem adição de peróxido de hidrogênio e H ₂ SO ₄ 0,53M a 20°C.....	15
Figura 3: Alguns modelos de celulares coletados e utilizados no trabalho	20
Figura 4: Placas de circuito impresso de celulares.....	21
Figura 5: Fluxograma do processo de reciclagem.	22
Figura 6: Fotos dos moinhos de martelo e facas	23
Figura 7: Digestão química das placas de circuito impresso com água-régia em um balão com refluxo para posterior caracterização química.....	24
Figura 8: Extrato lixiviado para a caracterização das PCI's.....	25
Figura 9: Papel filtro com o material que ficou retido após a caracterização das PCI's.....	25
Figura 10: Placas de prata lixadas.....	29
Figura 11: Placas de prata após processo de lixiviação	29
Figura 12: Resultados obtidos da composição química de prata e ouro na caracterização química das PCI's após digestão com água-régia numa relação sólido/líquido 1/20.	36
Figura 13: Resultados obtidos da composição química de cobre, estanho e níquel na caracterização química das PCI's após digestão com água-régia numa relação sólido/líquido 1/20.	36
Figura 14: Comparação dos resultados obtidos de prata e ouro na digestão da amostra com água-régia e o valor de dados da literatura que a amostra contém destes metais.	37
Figura 15: Diagrama construído no programa Hydra-Medusa para uma digestão da prata com água-régia.....	38
Figura 16: Diagrama construído no programa Hydra-Medusa para uma digestão da prata com ácido sulfúrico.....	41
Figura 17: Diagrama construído no programa Hydra-Medusa para uma digestão do ouro com ácido sulfúrico.....	42
Figura 18: Diagrama construído no programa Hydra-Medusa para uma digestão da prata com ácido clorídrico.....	42
Figura 19: Diagrama construído no programa Hydra-Medusa para uma digestão do ouro com ácido clorídrico.....	43

Figura 20: Comparação da quantidade de prata lixiviada com água-régia, deslocante e ácido nítrico.....	44
Figura 21: Diagrama construído no programa Hydra-Medusa para uma digestão da prata com ácido nítrico.....	45
Figura 22: Comparação da quantidade de ouro lixiviado com água-régia, Desplacante Galvastripper® e ácido nítrico.....	46
Figura 23: Placa de prata com solução de hidróxido de amônio, sulfato de cobre(II) no início da reação.....	48
Figura 24: Placa de prata com solução de hidróxido de amônio, sulfato de cobre(II) e tiosulfato de sódio após 24 horas de ensaio.....	48
Figura 25: Gráfico comparativo entre os resultados da lixiviação da prata utilizando soluções à base tiosulfato de sódio 0.1M com diferentes concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.....	51
Figura 26: Gráfico comparativo entre os resultados da lixiviação do ouro utilizando soluções à base de tiosulfato de sódio 0.1M com diferentes concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.....	52
Figura 27: Gráfico comparativo entre os resultados da lixiviação do cobre utilizando soluções à base de tiosulfato de sódio 0.1M com diferentes concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.....	52
Figura 28: Efeito da concentração do cobre na extração do Au e Ag com Na ₂ S ₂ O ₃ 0.1M e NH ₃ 0.2M.....	53
Figura 29: Gráfico comparativo entre os resultados da lixiviação da prata utilizando soluções à base de tiosulfato de sódio 0,5M com diferentes concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.....	54
Figura 30: Gráfico comparativo entre os resultados da lixiviação do ouro utilizando soluções à base de tiosulfato de sódio 0,5M com diferentes concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.....	55
Figura 31: Gráfico comparativo entre os resultados da lixiviação do cobre utilizando soluções à base de tiosulfato de sódio 0,5M com diferentes concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.....	55
Figura 32: Gráfico comparativo entre os resultados da lixiviação da prata utilizando soluções à base de tiosulfato de sódio 1M com diferentes concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.....	57

Figura 33: Gráfico comparativo entre os resultados da lixiviação do ouro utilizando soluções à base de tiosulfato de sódio 1M com diferentes concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio	58
Figura 34: Gráfico comparativo entre os resultados da lixiviação do cobre utilizando soluções à base de tiosulfato de sódio 1M com diferentes concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.....	58
Figura 35: Gráfico comparativo entre os resultados da lixiviação da prata utilizando soluções à base de tiosulfato de amônio 0,1M com diferentes concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.	62
Figura 36: Gráfico comparativo entre os resultados da lixiviação do ouro utilizando soluções à base de tiosulfato de amônio 0,1M com diferentes concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.	62
Figura 37: Gráfico comparativo entre os resultados da lixiviação do cobre utilizando soluções à base de tiosulfato de amônio 0,1M com diferentes concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.....	63
Figura 38: Gráfico comparativo entre os resultados da lixiviação da prata utilizando soluções à base de tiosulfato de amônio 0.5M e 1M com diferentes concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.....	64
Figura 39: Gráfico comparativo entre os resultados da lixiviação do ouro utilizando soluções à base de tiosulfato de amônio 0.5M e 1M com diferentes concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.....	65
Figura 40: Gráfico comparativo entre os resultados da lixiviação do cobre utilizando soluções à base de tiosulfato de amônio 0.5M e 1M com diferentes concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Prós e Contra dos principais agentes lixiviante de Metais Preciosos.....	13
Tabela 2 – Parâmetros utilizados para a caracterização das PCI's com água régia.....	26
Tabela 3 - Condições da lixiviação de prata e ouro das PCI's com o deslocante Galvastripper®.....	27
Tabela 4 – Condições da lixiviação de prata e ouro das PCI's com ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido sulfúrico.....	28
Tabela 5 - Condições de lixiviação de uma placa de prata com uma solução à base de tiosulfato de sódio e tiosulfato de amônio.....	30
Tabela 6 - Condições da lixiviação de prata, ouro e cobre das PCI's com a solução à base de tiosulfato de sódio com variações nas concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.....	31
Tabela 7 - Condições da lixiviação de prata, ouro e cobre das PCI's com solução à base de tiosulfato de amônio com variações nas concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.....	32
Tabela 8 - Resultado da lixiviação das PCI's com água-régia para os elementos ouro, prata, cobre, estanho e níquel.....	35
Tabela 9 - Resultados da lixiviação de prata e ouro das PCI's com Desplacante Galvastripper®.....	39
Tabela 10 - Resultados da lixiviação de prata e ouro das PCI's com ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido sulfúrico.....	40
Tabela 11 - Resultados da lixiviação de prata das PCI's com ácido nítrico.....	45
Tabela 12 - Resultados obtidos através da lixiviação de uma placa de prata com tiosulfato de sódio e tiosulfato de amônio.....	47
Tabela 13 – Resultados da lixiviação de prata, ouro e cobre das PCI's com a solução à base de tiosulfato de sódio com variações nas concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.....	50
Tabela 14 – Resultados da lixiviação de prata, ouro e cobre das PCI's com soluções à base de tiosulfato de amônio com variações nas concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.....	61

ABREVIATURAS

PCI – Placa de Circuito Impresso

REEE – Resíduos de equipamentos eletro-eletrônicos

EEE – Equipamentos Eletro-eletrônicos

LCD – Display de Cristal Líquido

Anateel – Agência Nacional de Telecomunicações

[S₂O₃⁻²] – Concentração de Tiosulfato

[NH₃] – Concentração de Amônia

Relação S/L – Relação sólido/líquido

LCA - Análise do Ciclo de Vida

v/v – concentração volume/volume

RESUMO

As sucatas de resíduos eletro-eletrônicos crescem proporcionalmente com a inovação da tecnologia. Diariamente chegam até nós uma variedade de novos modelos, tamanhos e configurações de destes equipamentos, gerando um descarte rápido dos equipamentos antigos, que acabam se tornam obsoletos cada dia mais rapidamente. Tendo em vista esta nova realidade, deve-se levar em consideração o tempo de vida útil, sua reciclagem e seu descarte final.

Seguindo este pensamento, este trabalho teve o objetivo de estudar processos de lixiviação de placas de circuito impresso de celulares, pois estes aparelhos apresentam em sua composição uma variedade muito grande de metais, os quais podem ser reciclados por hidrometalurgia e retornar novamente para consumo.

Nas placas de circuito impresso de celulares foram caracterizados alguns metais de interesse, são eles: o ouro, a prata, o cobre, o estanho e o níquel. Esta caracterização foi realizada com a digestão da amostra utilizando água-régia, num tempo de reação de 1 e 2 horas e temperatura de 60 e 80°C .

Foram estudados os resultados obtidos de lixiviação do ouro e da prata, utilizando como agente lixiviante um reagente comercial, o Deplacante Galvastripper®, fornecido pela Empresa Galva. Realizou-se também lixiviações ácidas com ácido nítrico, ácido sulfúrico e ácido clorídrico, para se avaliar a capacidade de cada um destes ácidos de solubilizar a prata e o ouro existentes nas sucatas das placas de circuito impresso dos celulares.

Utilizou-se uma placa de prata metálica para realizar lixiviações em sistemas contendo tiosulfato de sódio ou tiosulfato de amônio com concentrações de hidróxido de amônio, peróxido de hidrogênio e sulfato de cobre (II). Realizou-se posteriormente ensaios com as placas de circuito impresso de celulares utilizando como agente lixiviante o tiosulfato de sódio em concentrações que variavam entre 0.1M e 2M, com diferentes concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre(II) e peróxido de hidrogênio, com o intuito de determinar os melhores parâmetros para a lixiviação dos metais preciosos. Outro lixiviante para os metais preciosos testado foi o tiosulfato de amônia em concentrações que variaram de 0.1M a 1M, com adições de diferentes concentrações de sulfato de cobre (II), hidróxido de amônio e peróxido de hidrogênio.

Os resultados obtidos demonstram que a digestão com água-régia foi eficiente para caracterizar o ouro e o cobre contidos na PCI's, já para a prata o melhor resultado obtido foi

com ácido nítrico. Os ensaios com ácido clorídrico e ácido sulfúrico não demonstraram resultados eficientes. As lixiviações com tiosulfato de sódio e amônio ainda não demonstraram um resultado satisfatório para substituir os reagentes a base de cianeto, nas condições analisadas.

ABSTRACT

Electronic waste scraps are increasing proportionally with the technology. This has happened because everyday new equipments with different size and better configuration are released into the market and this generates a disposal increasingly fast due to the equipments become old in a short period of time. So nowadays it is necessary to consider the useful life, recycling and final disposal of each equipment.

According this thought the aim of this work is to study the leaching process of printed circuits boards of cell phones because these boards present in their composition several metals which most of those may be recycled.

The following metals were found into cell phone printed circuit board: gold, silver, copper, tin, and nickel. These metals were characterized digesting the sample with aqua regia during 1 and 2 hours and temperature of 60°C and 80°C.

Leaching process of gold and silver were studied using a commercial reagent as leaching agent, Deplacante GalvaStripper®, from Galva Company. It also was made acid leaching using nitric acid, sulfuric acid, and hydrochloric acid to evaluate the capacity of each acid to dissolve gold and silver contained into cell phone printed circuits board. A silver metallic board was used in the system with sodium thiosulfate or ammonium thiosulfate and concentrations of ammonium hydroxide, hydrogen peroxide, and copper (II) sulfate. After tests were made using cell phone printed circuit boards and having sodium thiosulfate in concentration between 0.1 and 2M and using different ammonium hydroxide, copper (II) sulfate, and hydrogen peroxide concentrations as a leaching agent to determinate the best parameters to leach precious metals. It was also tested as a leaching agent to precious metal ammonium thiosulfate in concentrations between 0.1 and 1M adding different concentrations of copper (II) sulfate, ammonium hydroxide and hydrogen peroxide.

The results show that the digestion with aqua regia was efficient to characterize gold and copper inside the cell phone printed circuit boards. However the best result to characterize silver was digesting the sample with nitric acid. Tests using sulfuric acid and hydrochloric acid were not efficient. The leach process using sodium thiosulfate and ammonium thiosulfate did not show satisfactory substitute reagents for the base cyanide, results yet.

1. INTRODUÇÃO

Nos dias atuais há uma infinidade de modelos, tamanhos e configurações de equipamentos eletro-eletrônicos disponíveis para o consumo.

O consumo deste tipo de material está cada dia maior, pois com a velocidade do avanço da tecnologia, os equipamentos de uso doméstico se tornam obsoletos num período de tempo relativamente curto.

Tendo em vista esta nova realidade, deve-se levar em consideração que estes equipamentos eletro-eletrônicos serão descartados mais rapidamente e então deve-se pensar no tempo da sua vida útil, na sua reciclagem e no seu descarte final.

Uma ampla gama de produtos é classificada como equipamentos elétricos e eletrônicos, incluindo pequenos e grandes eletrodomésticos, como refrigeradores, máquinas de lavar e aparelhos de ar condicionado, equipamentos da tecnologia de informação, como computadores, jogos de computador, telefones celulares e dispositivos eletrônicos portáteis.

Resíduos de equipamentos eletro-eletrônicos (REEE) apresentam um alto poder de poluição ambiental e tem em sua composição um alto teor de metais base e metais preciosos, que em particular, são considerados como um recurso potencial secundário quando comparados com minérios. Para a recuperação de metais de REEE, alguns processos, como o pirometalúrgico, o hidrometalúrgico e o eletrometalúrgico já estão disponíveis.

Telefones celulares fazem parte deste resíduo e apresentam um grande potencial para a recuperação dos metais que fazem parte da sua composição.

Como o número de aparelhos ficando obsoletos todo ano vem aumentando, se tornou uma preocupação ambiental o descarte adequado destes aparelhos ou ainda, a reciclagem e reutilização dos componentes existente em cada aparelho de celular.

Um aparelho celular é formado por uma fração polimérica, uma placa de circuito impresso (PCI), um display de cristal líquido (LCD), uma bateria, um teclado, e uma antena¹.

As placas de circuito impresso de celulares são geralmente compostas de polímeros, cerâmicos e metais^{2,3}. A fração metálica contém vários metais, como cobre (Cu), estanho (Sn), zinco (Zn), níquel (Ni) e metais preciosos como ouro (Au), prata (Ag) e paládio (Pd).

O processo atual utilizado industrialmente para a recuperação dos metais preciosos utiliza reagentes a base de cianeto durante o processo, que é altamente tóxico para os seres humanos e o meio ambiente.

Visando realizar a reciclagem e reaproveitamento destes metais encontrados na placas de circuito impresso dos celulares este trabalho tem o objetivo de caracterizar os metais presentes nas placas de circuito impresso (PCI) dos celulares e desenvolver uma rota de reciclagem para os metais preciosos utilizando reagentes alternativos ao cianeto, como o tiosulfato de sódio e tiosulfato de amônio, que agredam, numa menor intensidade, o meio ambiente.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é caracterizar o resíduo metálico das placas de circuito impresso (PCI) dos celulares quanto a sua composição e desenvolver processos de lixiviação para compor uma rota hidrometalúrgica para a reciclagem de metais preciosos.

2.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar as PCI's utilizando como reagente água-régia.
- Realizar lixiviações ácidas, com ácido nítrico, ácido sulfúrico e ácido clorídrico, para avaliar a solubilização dos metais de interesse nestes reagentes.
- Avaliar a lixiviação da prata (Ag), do ouro (Au) e do cobre (Cu), utilizando como agente lixiviante tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).
- Avaliar a lixiviação da prata (Ag), do ouro (Au) e do cobre (Cu), utilizando como agente lixiviante tiosulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Celulares e o Mundo

Como resultado da revolução da informática e de sua tecnologia, a produção de equipamentos eletroeletrônicos (EEE) cresce rapidamente no mundo⁴. Devido ao crescimento econômico, a inovação tecnológica e a expansão do mercado de EEE, há um aumento significativo de resíduos de EEE (REEE) e um crescente número de produtos necessitam de gestão de fim de vida apropriada, o que possibilita um novo ambiente de desafios para o desenvolvimento de novas técnicas para a reciclagem dos REEE^{5,6}.

A utilização intensiva de energia e diversos insumos materiais que são utilizados para fabricação de produtos eletrônicos, representam um grau elevado de recursos naturais e um alto gasto energético. Sendo assim, surgem oportunidades de recuperação destes recursos através de uma coleta eficiente e da reciclagem⁷.

O lixo eletroeletrônico faz parte de um universo obsoleto e/ou de materiais defeituosos que precisam ter um destino final adequado, sendo reciclados ou dispostos adequadamente⁸.

O REEE tem apresentado uma taxa de crescimento anual de cerca de 3-5%, sendo assim o fluxo com maior crescimento de resíduos no lixo municipal⁴.

Reciclagem de lixo eletrônico não é um assunto importante só do ponto de vista de tratamento dos resíduos, mas também a partir do aspecto de recuperação de materiais valiosos⁹.

Atualmente, a reciclagem do lixo eletrônico pode ser dividida em três etapas principais: desmontagem, concentração e refino¹⁰. A desmontagem deve ser seletiva, separar componentes perigosos ou valiosos para um tratamento especial, sendo um processo indispensável na reciclagem do lixo eletrônico. Processos de concentração usam processamento mecânico e/ou metalúrgico, para concentrar o material de conteúdo desejável, ou seja, preparação de materiais para o processo de refinação. Na refinação os materiais recuperados são retratados ou purificados por utilização de técnicas metalúrgicas, de modo a ser aceitável pelo seu uso^{9,10}.

Nos Estados Unidos da América (USA), em 2006, aproximadamente 24 milhões de computadores e 139 milhões de aparelhos portáteis como celulares, pagers e smart phones

foram vendidos¹¹. Estima-se que cada cidadão americano produz cerca de 20 kg de sucata eletrônica por ano¹².

Dados da ITU (International Telecommunication Union) mostraram que até o final de 2008 foi atingida a marca de 4 bilhões de celulares no mundo, com projeções para que até o final de 2010 existiriam mais de 5 bilhões de celulares no mundo¹³. A produção de aparelhos celulares no Brasil, em abril de 2012, chegou a 252.982.144 milhões¹⁴, o que representa um crescimento de 19% em um ano. De acordo com a Agência Nacional de Telecomunicações (Anateel)¹⁵ no Brasil, em março de 2012, havia um total de 268.218.916 milhões de linhas de celulares ativas. Dos celulares fabricados no Brasil, cerca de 8 a 10% entram em inatividade durante o ano¹⁶.

Nos dias atuais, os celulares não servem apenas como um luxo pessoal ou como uma extensão à linha tradicional do telefone fixo, mas também como principal meio de comunicação, pois ainda há algumas áreas do mundo onde a infraestrutura de comunicação é precária¹⁷.

O grande desenvolvimento da indústria eletrônica, aliado ao aumento do consumo de bens pela população, gera um número muito grande de equipamentos defeituosos e/ou obsoletos, entre eles estão as placas de circuito impresso (PCI), as quais necessitam ser dispostas adequadamente¹⁸.

Em agosto de 2010, no Brasil foi sancionada a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (Lei 12.305/2010) que obriga os fabricantes, importadores, comerciantes e distribuidores de produtos eletroeletrônicos e seus componentes a organizar e implementar a logística reversa¹⁹.

Mas antes desta lei, em 2009 no estado de São Paulo entrou em vigor a Lei 13576/2009 de julho de 2009 que sancionou e instituiu normas e procedimentos para a reciclagem, gerenciamento e destinação final do lixo tecnológico, responsabilizando as empresas fabricantes, que importam ou comercializam os produtos eletroeletrônicos pelo seu destino final²⁰.

As sucatas eletroeletrônicas apresentam em sua constituição metais preciosos como ouro, prata e paládio, que no futuro, podem se tornar uma matéria prima escassa e inevitavelmente estes resíduos serão uma importante fonte destes metais, tornando assim a recuperação destes valiosos constituintes muito importante²¹.

A quantidade de prata em cada aparelho celular deve aumentar junto com o desenvolvimento das soldas livres de chumbo em sua constituição, devido às preocupações

com a saúde e com o meio ambiente em relação à alta toxicidade do chumbo. De acordo com as normas Européia WEEE e RoHS, inovações significativas são feitas pelos fabricantes para eliminar os resíduos (ou seja, zero de resíduo) no ciclo de vida dos produtos na Europa²², e existe uma forte tendência de se mover em direção a um mundo verde, o que está levando a indústria a desenvolver soldas sem chumbo na fabricação^{23,24}. Do ponto de vista da ecologia industrial, é essencial avaliar o impacto ambiental das alternativas propostas e comparar com a solda Sn-Pb com objetivo de evitar alternativas piores²⁵.

As ligas livres de Pb, utilizadas para solda, mais favoráveis são as que utilizam estanho, com pequenas adições de outros elementos tais como prata, cobre e zinco²⁵. No entanto, uma quantidade excessiva desses elementos liberados no meio ambiente representaria um risco para os ecossistemas e a saúde humana²⁶. Por exemplo, Sn dissolvido em água pode levar a reações químicas com ácidos orgânicos contidos no meio ambiente, com formação de uma grande variedade de compostos orgânicos de alta toxicidade. Se seres humano absorverem quantidades excessivas de Cu pode ocorrer a intoxicação com cobre, causando doença gastrointestinal. Um relatório americano recente sobre ciclo de vida do estanho-chumbo e soldas sem chumbo apontou que, a melhor alternativa para a substituição de liga Sn-Pb seria a liga SnAgCu, que pode ser utilizada amplamente na indústria de montagem eletrônica²⁵.

3.2. Placas de Circuito Impresso de Celulares (PCI)

As sucatas das PCI representam uma matéria-prima atraente para reciclagem, pois possuem em sua composição metais e ligas metálicas. As PCI's, em geral, possuem 49% de materiais cerâmicos, vidros e óxidos, 19% de plásticos, 4% de bromo e 28% de metais^{18,27,28}.

Junto com a evolução da tecnologia, os celulares mudaram seu formato e tamanho com o passar do tempo. Inicialmente estes apresentavam tamanho e peso compatíveis a placas de circuito impresso grandes. Com o desenvolvimento de menores componentes eletrônicos, estes diminuíram consideravelmente de tamanho. Entretanto, atualmente os celulares possuem um número muito maior de funções, com possibilidades de acesso a internet, etc, fazendo com que estes aumentassem de tamanho. Em termos de poder de poluição são altamente prejudiciais a saúde e ao meio ambiente, pois em cada unidade pode ser encontrado até 12 elementos considerados tóxicos.

As PCI's são divididas em três unidades básicas: o substrato não-condutor ou laminado, o circuito de condutores impressos dentro ou sobre o substrato utilizado na PCI's e os componentes montados¹.

Cada celular contém mais de 40 elementos químicos da tabela periódica incluindo metais como ferro (Fe), alumínio (Al), cobre (Cu), níquel (Ni) e estanho (Sn), metais raros como índio (In), antimônio (Sb) e o cobalto (Co), metais preciosos como o ouro (Au), prata (Ag), paládio (Pd) e platina (Pt) e substâncias tóxicas e altamente perigosas como o arsênio (As), chumbo (Pb), cádmio (Cd), brometo (Br⁻), entre outros^{29,30}.

Em geral, uma placa de circuito impresso de um celular é constituída de 30 a 35% de polímeros, 30% de óxidos, e entre 30 a 40% de metais²⁷. A fração de maior interesse é a metálica, a qual é constituída de 20 a 30% de cobre, 6 a 8% de metais ferrosos, 5% de níquel, 2,5% de estanho, 1,1% de chumbo, 1,1% de zinco, 250mg prata, 24mg de ouro, 9mg paládio, além de outros metais³¹.

O tipo de substrato utilizado na maioria dos PCI's é o FR4, que é composto de fibra de vidro reforçado com resina epóxi e utiliza um retardante de chama bromado na matriz epóxi, enquanto que os componentes montados geralmente incluem chips, conectores capacitores, entre outros. Cada um destes componentes é feito com uma composição diferente de materiais, o tântalo (Ta), por exemplo, é utilizado em condensadores, enquanto outros elementos, tais como gálio (Ga), índio (In), titânio (Ti), silício (Si), germânio (Ge), arsênio (As), selênio (Se) e telúrio (Te) podem ser encontrados em chips e outras unidades. A solda pode conter chumbo (Pb), estanho (Sn), prata (Ag) e cádmio (Cd). Semicondutores podem conter silício, gálio, selênio, germânio, e outros³². Por um lado, esta diversidade de materiais presentes na composição da PCI torna a reciclagem muito difícil, enquanto que a presença de metais preciosos e de metais com alto valor econômico, tais como cobre, prata e ouro, entre outros, torna as PCI's um material interessante para reciclagem³³.

Os metais preciosos têm uma ampla aplicação na fabricação de aparelhos eletrônicos, servindo como materiais de contato devido à sua elevada estabilidade química e suas boas propriedades condutoras⁹, o que assegura uma alta viabilidade em circuitos impressos que ao longo de um período de tempo se tornam obsoletos³⁴.

Avaliando-se do ponto de vista econômico, a reciclagem dos celulares pode ser muito atrativa, pois cada toneleda do material contém em média 130kg de cobre (Cu), 3,5kg de prata (Ag), 340 g de ouro (Au) e 140g de paládio (Pd)²⁹.

O aumento da procura do ouro nas atuais aplicações industriais, tais como aparelhos eletrônicos e catalisadores, e seu alto custo, torna crucial a recuperação do ouro dos resíduos eletrônicos³⁴.

A União Européia, com a aplicação da restrição de Substâncias Perigosas (RoHS)²⁴ e da Diretiva REEE²³, reconheceu a importância ambiental dos REEE, tanto sobre o seu conteúdo de substâncias perigosas quanto por seu alto teor de materiais recicláveis. Segundo a UNEP³⁵, os REEE podem ser uma fonte significativa de recuperação de metais. Uma análise do Ciclo de Vida (LCA) envolvendo os REEE têm sido tipicamente feita de um único produto e de um ponto de vista da vida útil do produto³⁶, eventualmente, incluindo foco em gestão de diferentes alternativas de resíduos^{37,38}.

3.3.Processos de Reciclagem

A natureza heterogênea e complexa de REEEs (ou seja, a diversidade de metal e metal-não-metal) é o principal obstáculo para a recuperação de metais a partir destas sucatas¹⁰. A quantidade existente de metais preciosos nestes resíduos, suas perdas ao longo do seu processamento, o impacto ambiental e a quantidade de REEE na escala de operação são os fatores mais importantes que afetam a seleção ou o desenvolvimento de um processo de tratamento de resíduos. A composição dos REEE pode variar consideravelmente mesmo dentro de um mesmo tipo de resíduo de uma mistura de REEE diferentes e isto pode levar a a diluição indesejada dos metais valiosos⁴.

Um fluxograma de um processo de reciclagem para sucatas eletrônicas pode ser avaliado na figura 1.

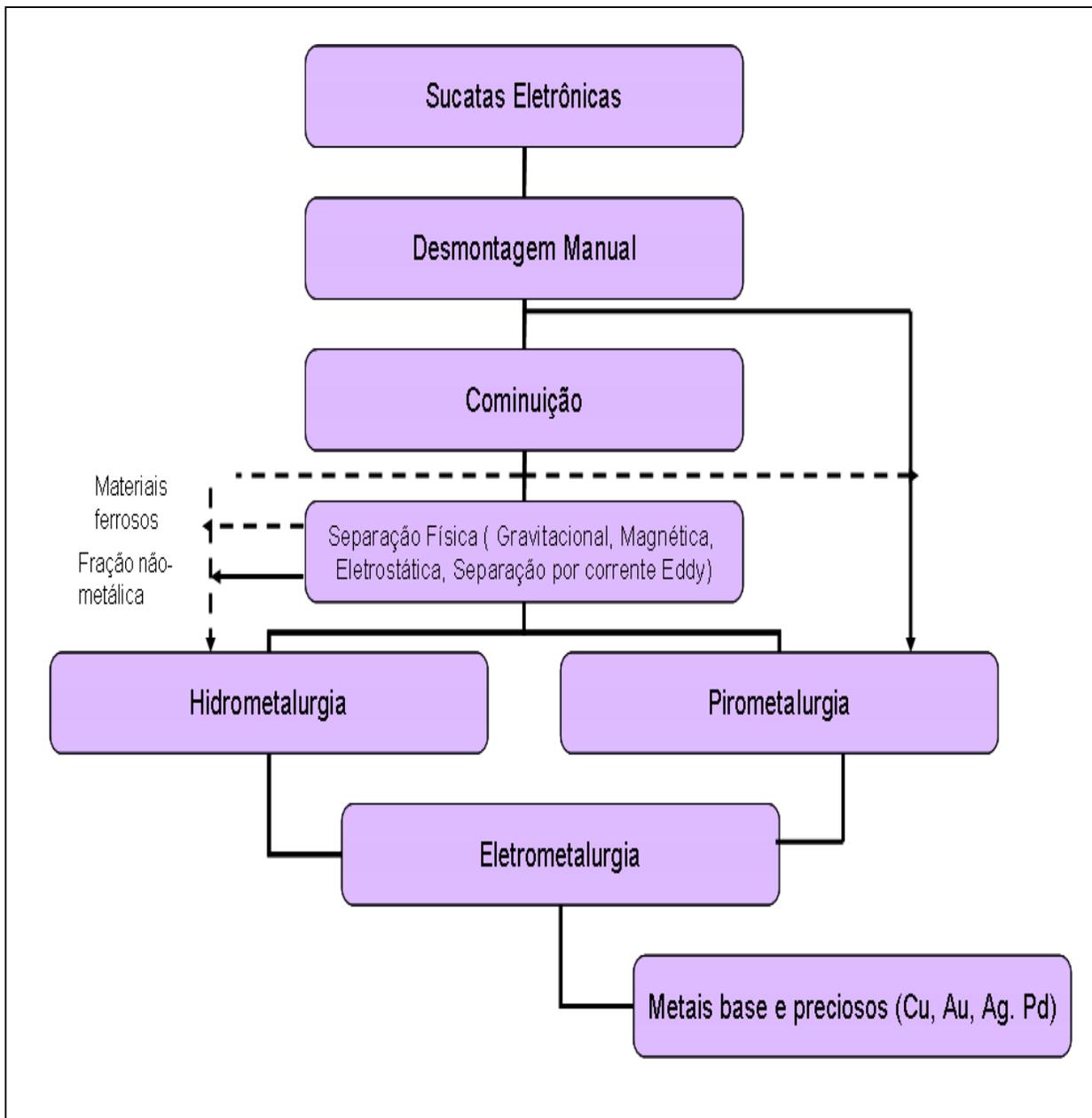


Figura 1: Fluxograma esquemático mostrando opções de um processo viável para a recuperação de metais a partir de sucatas eletrônicas⁴

A reciclagem de metais exige que se faça um pré-tratamento mecânico da sucata eletrônica³⁹. Os diferentes componentes e dispositivos podem ser seletivamente desmontados e separados em várias frações, tais como metálica (ferro, cobre, alumínio, magnésio, etc), plástica, cerâmica, madeira, papel e dispositivos como capacitores, baterias, tubos de imagem, LCDs, e PCI's. Estes componentes podem ser re-utilizados ou encaminhados a um processo de reciclagem. A desmontagem manual também permite a remoção de componentes

perigosos e uma pré-concentração de metais valiosos que apresenta um crescente potencial econômico e uma receptividade à reciclagem¹⁰.

Existem inúmeros pré-tratamentos na Europa, nos quais, as etapas de tratamento dentro de cada unidade variam, exceto para a obrigatória remoção de certos componentes de acordo com a Diretiva REEE. Nestes resíduos encontramos uma variedade de materiais com propriedades físicas diferentes (densidade específica, susceptibilidade magnética, condutividade elétrica, etc)¹⁰. Inicialmente a separação dos componentes é feita através de uma triagem. Neste passo da instalação do pré-tratamento também são removidas grandes partes metálicas que não passam para a etapa da trituração. A fase inicial do processo de reciclagem na unidade do pré-tratamento é, na maioria das vezes, considerado uma informação confidencial, mas geralmente o pré-tratamento consiste de desmontagem manual, cominuição, classificadores de ar⁴¹, separação magnética^{40,41}, separação por corrente Eddy⁴² e separação por diferença de densidade^{43,44}. Neste caso, pode-se conseguir uma separação de 29% de componentes misturados, 23% de material ferro-magnético e 26% de uma fração residual de plástico. As outras frações separadas cada uma delas é constituída de cerca de 2 a 3% do material. O destino final do plástico separado pode variar, dependendo da qualidade da matéria-prima e da necessidade do mercado⁴³.

Após a remoção e classificação dos componentes, a fração metálica é submetida à cominuição e para isto são utilizado trituradores e moinhos de martelos⁴⁵. A granulometria final depende do processo escolhido para a recuperação, pois o material relativamente grosseiro pode ser prontamente fundido, enquanto que a redução para frações mais finas é inerentemente necessária para uma eficiente recuperação de metais por separação física e processos hidrometalúrgico⁴⁶.

Separação física de metais base e metais preciosos (Cu, Au, Ag, Pd) são processos de baixo custo econômico inicial e operacional. Uma das desvantagens dos processos da separação física são as perdas de metais preciosos que podem chegar a valores entre 10 e 35%⁴. A razão para essas perdas incluem a liberação insuficiente de metais devido à íntima associação destes metais preciosos, com grãos finos de plástico durante a cominuição e a ineficiência de processos de separação para a recuperação de frações de metais fino^{41,47}. Após os tratamentos mecânicos, as frações enriquecidas são ainda tratadas por processos pirometalúrgico e/ou processos hidrometalúrgicos para a extração de metais base e metais preciosos⁴.

3.4. Processos Pirometalúrgicos

Pirometalurgia é uma tecnologia tradicional para a recuperação de metais não ferrosos e metais preciosos de REEE. Existem várias plantas de processos pirometalúrgicos em todo o mundo para o tratamento de REEE. Operações pirometalúrgicas concentram-se na produção de lingotes de cobre e de metais preciosos.⁴⁸

Um típico processo pirometalúrgico envolve o pré-tratamento de REEE e fundição de metais para obter barras de cobre, que são submetidas ao processo de eletrólise e a um processo de refinação para, assim produzir cobre de elevada pureza. Lamas coletadas nas células de eletrólise de produção de cobre eletrolítico são ainda tratadas para recuperar metais preciosos incluindo Ag, Au, Pt, Pd Rh, Ru e Ir⁴.

Processos pirometalúrgicos podem ser potencialmente adequados para o tratamento dos REEE em que os constituintes orgânicos podem parcialmente ou totalmente substituir o coque como combustível e agente redutor^{9,49}. No entanto, eles são processos de elevado consumo energético e de alto custo, pois há necessidade de uma alta alimentação no forno. A presença de retardadores de chama halogenados e podem levar a formação de dioxinas e furanos, metais voláteis e poeira, que apresentam problemas ambientais e, por conseguinte, o tratamento do gás é um pré-requisito para a implantação deste processo⁵⁰.

3.5. Processos Hidrometalúrgicos

Processos hidrometalúrgicos geralmente estão associados a ataques ácidos ou alcalinos com o objetivo de solubilizar um material sólido e envolvem três estágios: o pré-tratamento, a concentração e o refino³⁴.

O processo hidrometalúrgico consiste da lixiviação dos resíduos das PCI's para a solubilização dos metais por um lixivante apropriado, a purificação da solução de lixiviação mãe e a recuperação de metais³⁴. Uma vez que os elementos metálicos estão muitas vezes cobertos ou encapsulados por vários materiais de plástico ou de cerâmica em placas de circuito impresso, um processo de pré-tratamento mecânico, isto é, redução de tamanho, é em primeiro lugar necessário para expor os metais de interesse à ação do reagente de lixiviação e, portanto, facilitar sua extração eficiente^{9,51}. A particularidade mais importante dos REEE é a presença de metais na forma primária e/ou como ligas, que são de significado prático para seleção ou o desenvolvimento de um processo de lixiviação apropriado para este resíduo⁴. As

principais vantagens deste processo em comparação com processo pirometalúrgico é uma maior proteção ambiental em relação ao risco de poluição atmosférica e menores custos, pois não há tanto gasto com energia e há possibilidade do tratamento e reciclagem dos reagentes utilizados durante o processo^{52,53}.

As desvantagens deste processo estão na dificuldade de processar sucatas eletrônicas mais complexas, pois o ataque químico só será efetivo se o metal em questão estiver exposto e por isto há necessidade de utilização de grandes volumes de reagentes, o que gera um grande volume de efluentes para tratamento no final⁴.

O processo hidrometalúrgico envolve a lixiviação de metais com a utilização de solventes. Há anos que no processo de recuperação hidrometalúrgico o agente lixiviante mais empregado para metais preciosos constiuintes de minérios é o Cianeto⁵⁴. Por razão de sua toxicidade, há interesse no estudo de lixiviantes alternativos a este reagente, como o tiosulfato amoniacal^{55,56,57,58}, tiouréia^{58,59,60}, halogênios^{58,61}, tiocianato⁶², tiocianato amoniacal⁶³, entre outros.

Geralmente o processo de lixiviação oxidativa é necessária para uma extração eficaz de metais base e metais preciosos de interesse^{4,34}.

Uma vez que os metais preciosos podem contribuir significativamente para o valor econômico e ambiental de REEE, sua extração é de suma importância para a economia de uma operação de reciclagem, portanto, processos hidrometalúrgicos devem concentrar-se na extração de metais preciosos. Os agentes mais comuns de lixiviação testados para a recuperação de metais preciosos das PCI's de celulares incluem cianeto, tioureia, haleto e tiosulfato^{55,59,60,61,62,64}. As soluções mãe da lixiviação são então submetidas a uma separação sólido/líquido e a processos de purificação, tais como a precipitação de impurezas, extração por solventes, adsorção e de troca iônica, antes da recuperação de metais puros^{9,65}.

3.6. Lixiviação dos metais preciosos

REEEs contêm quantidades apreciáveis de metais preciosos incluindo ouro, prata e paládio, portanto a extração destes metais é o principal objetivo de um processo hidrometalúrgico de recuperação dos metais constituintes deste resíduo.

Existem muitos sistemas de lixiviação que podem ser explorados para extração de metais preciosos de REEE. Os lixiviantes que já demonstram uma eficiência incluem cianeto, tiosulfato, tiouréia e haleto com a sua capacidade de formar complexos altamente estáveis

com os metais preciosos^{55,59,60,61,62,64}. A tabela 1 apresenta os principais agentes lixiviantes e também as suas vantagens e desvantagens para o desenvolvimento do processo.

Tabela 1 – Prós e Contra dos principais agentes lixiviantes de Metais Preciosos⁴³.

Agente lixiviante	Prós	Contra
Cianeto	*lixiviação eficaz para metais preciosos; *estabilidade do processo;	*altamente tóxico;
Tiossulfato	*baixo custo econômico; *ambientalmente correto;	baixa estabilidade química;
Tiouréia	*taxa de dissolução rápida;	*reagente potencialmente cancerígeno; *baixa estabilidade química;
Halogênios	*relativamente e seguro; *alta estabilidade química;	*dificuldade de aplicação; *possibilidade de formação de gases tóxicos;

O cianeto, embora seja um produto químico muito útil do ponto de vista industrial, já protagonizou várias tragédias: de Bhopal Gas, Bhopal, Índia (1984); Ouro Verde Primavera Operação, Ely, Nevada, EUA (1992), e Szamos-Tisza Poluição Cianide, Roménia e Hungria (2000)⁶⁶. Estes acidentes mataram e afetaram um número grande de pessoas, pássaros, flora e fauna; promoveram uma grave contaminação de águas superficiais e subterrâneas. A partir de então existe uma preocupação generalizada sobre o uso do cianeto como um reagente de lixiviação⁶⁷. Em consequência, estudos estão sendo desenvolvidos para substituir o cianeto.

Uma alternativa seria a substituição do cianeto pelo cloro. Apesar da eficiência demonstrada nos resultados dos estudos, é difícil utilizá-lo, por duas razões principais: (I) o equipamento utilizado deve ser de aço revestido com uma borracha que resista as condições de oxidação do processo e o meio altamente corrosivo da reação, (II) e envolve riscos de saúde devido a liberação do gás cloro, que é altamente tóxico⁶⁶. Outro substituto já estudado é a tiouréia, que em aplicações comerciais para a lixiviação do ouro é dificultada pelas seguintes razões: (I) é mais cara que o cianeto, (II) ela sofre oxidação rapidamente em solução elevando seu consumo no processamento do ouro, e (III) não se tem conhecimento total dos processos de recuperação de ouro. Outro reagente químico substituto do cianeto é o

tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) que apesar de ser ambientalmente benéfico, apresenta algumas desvantagens: (i) o consumo de tiosulfato é elevado durante a extração (ii) seu processo de lixiviação (velocidade da reação) é muito lento (iii) e, o processo ainda é economicamente inviável⁶⁶.

3.7. Lixiviação com Cianeto

A extração de metais preciosos utilizando como reagente o cianeto de sódio (NaCN) foi patenteada em 1987⁶⁸. A dissolução máxima de ouro, prata e outros metais preciosos, em solução de cianeto ocorre a um pH acima de 10⁶⁶.

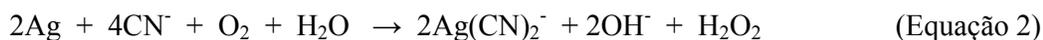
Atualmente, o método mais empregado para a extração de ouro e da prata, em minérios, é a cianetação^{34,69}, consequentemente, este processo poderia ser utilizado para a extração do metal nas placas de circuito impresso de celulares^{70,71}. Como a cianetação utiliza reagente altamente tóxico, o processo deve ser manipulado com cuidado e seu descarte no meio ambiente deve ser feito com extremo cuidado após o resíduo ter seu devido tratamento⁷².

O uso de um processo de oxidação para a destruição de cianeto, tal como SO_2 /ar, H_2O_2 , cloração, etc, pode resultar em subprodutos, tais como CNO^- , SCN^- e CNC^- . Sendo que, CNO^- pode gerar amônia e nitrato que é um composto tóxico³⁴.

A reação no sistema utilizando cianeto como lixivante do ouro⁷³ está representada na equação 1.



As reações que ocorrem durante o processo de cianetação da prata^{74,75} estão representadas nas equações 2, 3, e 4.



Estas reações ao gerar H_2O_2 , propiciam as reações de degradação dos reagente⁷⁶, que estão representados nas equações 5 e 6.



Apesar das desvantagens apresentadas, o processo de cianetação apresenta vantagens em relação a outros processos extrativos, como a simplicidade do processo e fácil recuperação do metal⁷⁷.

3.8. Lixiviação ácida

A lixiviação ácida na presença de um oxidante é largamente utilizada para a extração do cobre a partir de placas de circuitos impressos⁵³. Além disso, a lixiviação oxidativa com a presença de amônia podem ser adequadamente exploradas para a recuperação de cobre⁷⁸.

Estudos^{4,53} mostraram que a lixiviação ácida com a presença de um agente oxidante é usada na extração de cobre das placas de circuito impresso, com apresentado na figura 2.

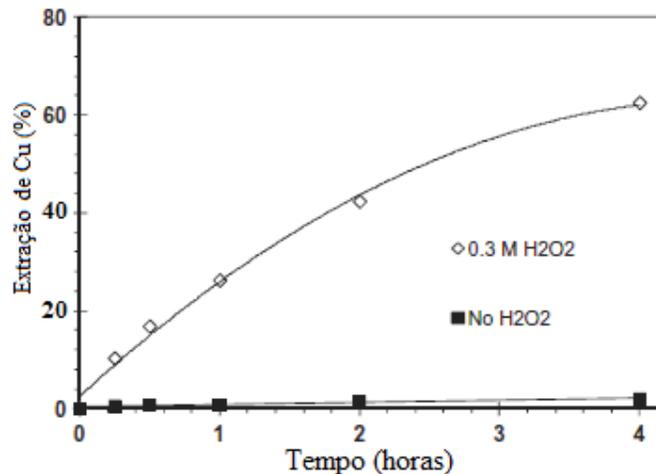


Figura 2: Resultados da extração do cobre das PCI's com e sem adição de peróxido de hidrogênio e H_2SO_4 0,53M a 20°C ⁴.

O peróxido de hidrogênio é um oxidante forte, que é comumente utilizado em combinação com ácidos para aumentar a extração de metais. A reação de oxidação é altamente exotérmica e o controle da temperatura pode ser necessária. Como também

confirmado por estudos recentes⁷⁹, a concentração de H₂O₂ e a temperatura são os fatores que mais influenciam na extração de metais a partir de lixo eletrônico^{4,34}.

3.8.1 Lixiviação dos metais com água-régia

A lixiviação ácida de metais a partir de lixo eletrônico foi amplamente investigada através da utilização de vários ácidos inorgânicos e oxidantes (HCl, H₂SO₄, HNO₃/H₂O₂, HClO₄, NaClO) com agentes lixiviantes. Estudos relatam que a maior extração do cobre e do ouro a partir de PCI's foi obtido usando HNO₃/HCl ou seja, água régia⁴. O autor também demonstrou que a pirólise de PCI's antes da lixiviação afetam negativamente a dissolução destes metais. Em um estudo similar, observa-se uma rápida dissolução de ouro das PCI's de computador em água régia à 90 °C⁸⁰.

A água régia é utilizada como um agente lixivante numa relação sólido/líquido de 1/20 (g/ml). Os resultados demonstram que a prata é relativamente estável neste reagente e o paládio forma um precipitado vermelho durante sua dissolução⁸¹.

3.8.2 Lixiviação dos metais com Ácido Nítrico

A prata, o ouro e o paládio contidos na REEE podem ser dissolvidos em ácido nítrico (HNO₃), ácido clorídrico (HCl)²¹ ou ácido sulfúrico (H₂SO₄)^{34,82}.

O HNO₃ é um bom lixivante para a prata^{83,84} que está contida nas sucatas de eletrônicos, mas também é eficiente na lixiviação deste metal de minérios⁸⁵. Já na água-régia a prata é relativamente estável⁸⁶.

O HNO₃ também pode ser utilizado para a recuperação da prata existente em resíduos de obturações com prata⁸⁷, resíduos coletados em joalherias⁴, processos de recuperação da prata existentes em filmes fotográficos⁸⁸.

Na recuperação da prata de filmes fotográficos a prata é dissolvida com ácido nítrico, após esta dissolução ela é precipitada utilizando cloreto de sódio (NaCl). O precipitado formado de AgNO₃ é separado numa filtração e recuperando o metal por processos de eletrólise ou reações de precipitação química⁸⁸.

A extração de metais preciosos das PCI's pode ser realizada através de uma etapa inicial em que se utiliza a lixiviação com ácido nítrico, com a finalidade de separar alguns metais, como a prata e, em seguida, uma lixiviação com água régia, para a dissolução de

outros metais como o ouro.⁸⁰. Estudos também mostram que o ácido nítrico (HNO₃) apresenta uma alta eficiência na solubilização do chumbo, cerca de 95%⁸⁹.

3.9. Lixiviação dos metais com Tiosulfato

A lixiviação de metais preciosos com tiosulfato tem se apresentado como uma tecnologia alternativa à cianetação de minérios nos últimos anos, devido à crescente preocupação ambiental sobre o uso de cianeto^{90,91}.

Um substituto adequado para o uso do cianeto, como agente lixivante de metais preciosos, como o ouro e a prata, pode ser o tiosulfato na presença de amônia e cobre(II)^{92,93}. O tiosulfato tem a habilidade de formar complexos com o ouro e com a prata⁵⁸.

As vantagens da utilização desta abordagem incluem uma possibilidade de um menor impacto ambiental negativo, uma operação mais rentável devido ao fato de que tiosulfato é substancialmente mais barato do que o cianeto, e ainda que o tiosulfato facilita a lixiviação de materiais complexos, incluindo minérios manganésíferos através da degradação da matriz. Além disso, o ânion tiosulfato é um lixivante mais eficaz na solução mãe, lixiviando o cobre de minérios com alta concentração deste elemento, em comparação com o cianeto^{94,95}.

Geralmente as condições que a literatura apresenta para a lixiviação utilizando tiosulfato apresenta um alto consumo do reagente. Do ponto de vista econômico, é necessário que a lixiviação seja realizada sob baixa concentração de reagentes num período de tempo maior onde o consumo de reagente seja baixo⁹⁰.

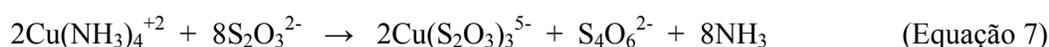
Nos sistemas de lixiviação utilizando como agente lixivante o tiosulfato, adiciona-se ao sistema o íon cúprico, para que ele funcione como um catalisador na dissolução de ouro^{90,96,97,98}, e amônia, para estabilizar o sistema⁶⁸ e assim acelerar a dissolução anódica do ouro neste sistema⁹⁹. Foi relatado que os íons de cobre nesta solução poderiam acelerar a dissolução de ouro por 18-20 vezes¹⁰⁰. Podemos ter uma taxa de dissolução de ouro aceitável no sistema de lixiviação com tiosulfato e íons cúprico utilizando a amônia como o agente oxidante^{90,101,102,103,104,94}. O tipo de sal de tiosulfato utilizado pode ter uma influência significativa na solubilização e nas reações químicas¹⁰⁵.

Existem atualmente problemas associados à utilização do tiosulfato como o agente lixivante de metais preciosos por não ter seu processo totalmente conhecido. Além disso, o mecanismo de lixiviação real ainda não é totalmente compreendido, principalmente devido à facilidade com que o tiosulfato sofre oxidação em solução aquosa, formando vários outros

espécies de enxofre, incluindo sulfito, sulfato, di e tri- politionatos, em função do pH e Eh^{106,107,108}. Além disso, os complexos de tiosulfatos metálicos são facilmente suscetíveis à decomposição para produzir sulfetos metálicos ou outras espécies¹⁰⁹. No entanto, os benefícios ambientais demonstrado no uso de tiosulfato como lixiviante de metais preciosos tem gerado um interesse mundial significativo⁴³.

Outra desvantagem da lixiviação com tiosulfato amoniacal é a presença de amônia. Este reagente é volátil e nocivo e pode facilmente escapar dos sistemas de lixiviação aberto e contaminar o ambiente, necessitando de contenção dos licores de lixiviação. Porém se o processo utilizando a amônia tiver um sistema eficiente de recuperação de gases, a amônia poderá ser recuperada e reciclada, assim não apresentando uma ameaça ambiental significativa⁹².

Nos sistemas de lixiviação com tiosulfato que utilizam como agente complexante o hidróxido de amônio e apresentam concentrações do íon cobre (II) acontecem duas reações entre o íon cobre (II) e o tiosulfato⁶⁹, de acordo com as equações 7 e 8.



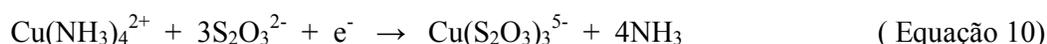
A adição de amônia, representada na equação 8, é necessária para estabilizar o cobre(II) no complexo amino de cobre(II)¹¹⁰.

A lixiviação do ouro em solução de tiosulfato é uma reação eletroquímica que envolve a oxidação do ouro para tiosulfato de ouro^{77,69,111}, conforme a equação 9.

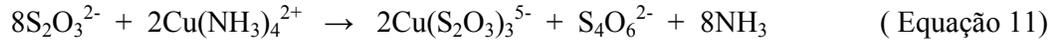


Para que ocorra a reação acima há necessidade que o oxigênio dissolvido no sistema seja o agente oxidante da reação. Por isto a reação pode ser muito lenta pelo alto potencial necessário para a redução do oxigênio que está na superfície do ouro⁷⁷.

Se o sistema contém o íon cobre (II), amônia e tiosulfato há a possibilidade de acontecer uma reação catódica adicional, a reação de redução do amino de cobre (II) para tiosulfato de cobre (I)^{77,69,111}, como mostra a equação 10.



Com o passar do tempo, neste sistema de lixiviação com tiosulfato poderá acontecer outra reação como resultado da oxidação do tiosulfato pelo íon tetramino de cobre (II)^{77,111}, conforme a equação 11.

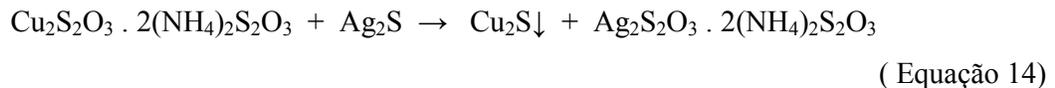
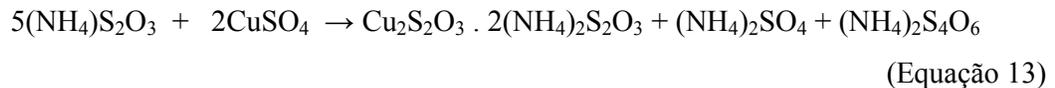


Se neste sistema adicionarmos oxigênio, para a regeneração do cobre (II), a reação simplificada (sem considerar os complexos formados)¹¹⁰ que irá ocorrer está representada na equação 12.



A lixiviação da prata com solução de tiosulfato ocorre num processo similar, porém deve-se levar em conta que o potencial de oxidação é consideravelmente mais negativo do que para o ouro⁷⁷.

As reações que ocorrem na lixiviação da Ag de um minério sulfetado utilizando como agente lixiviante o tiosulfato, num sistema contendo sulfato de cobre (II) (CuSO_4)¹¹², estão representadas nas equações 13 e 14.



Nos sistemas de lixiviação da prata com tiosulfato deve-se levar em conta que normalmente a concentração do metal é muito baixa e a concentração de cobre é elevada, o que proporciona um problema pelo número de complexos que o cobre pode formar com o tiosulfato⁹⁶, o que pode acarretar numa falta de reagente para a reação com a prata e conseqüentemente um elevado consumo de tiosulfato.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Celulares

Os aparelhos celulares utilizados nesta pesquisa foram coletados em assistências técnicas, não importando a marca, modelo e ano de fabricação, para assim representar uma amostra de matéria-prima real do que se espera de uma coleta seletiva. Pode-se observar alguns dos celulares utilizados neste trabalho na figura 3.



Figura 3: Alguns modelos de celulares coletados e utilizados no trabalho

Após a coleta deste material, os aparelhos foram desmontados manualmente¹² e as baterias e carcaças poliméricas foram separadas.

Para realizar este trabalho foi utilizado um total de 2 kg de placas de circuito impresso, provenientes de aproximadamente 100 aparelhos celulares desmontados.

Alguns exemplos das PCI's utilizadas estão demonstradas na figura 4.

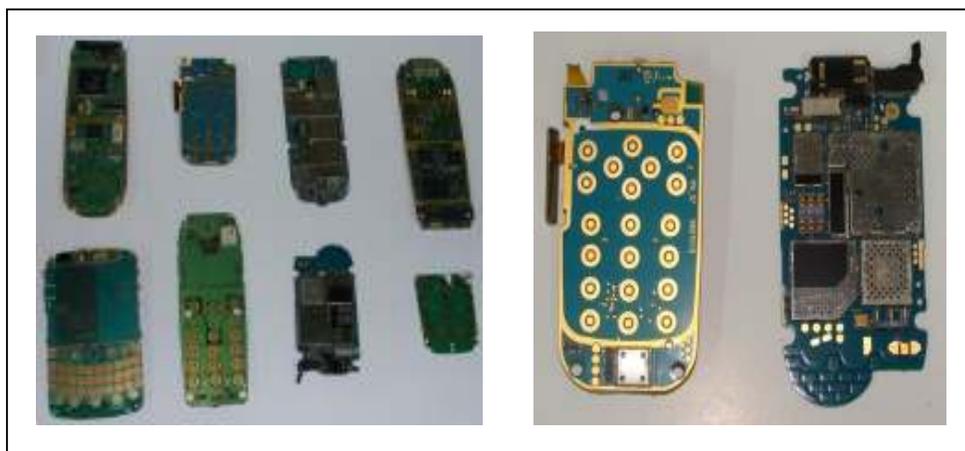


Figura 4: Placas de circuito impresso de celulares

4.2. Procedimento Experimental

Após os aparelhos celulares terem sido desmontados, foram separadas e utilizadas as PCI's. Elas passaram por um processo de cominuição e depois o processo foi dividido em duas etapas. Na primeira, as PCI's foram digeridas em água-régia para depois serem caracterizadas pelo método de Espectroscopia de Absorção Atômica. Na segunda, de posse dos resultados da caracterização, realizou-se vários ensaios com agentes lixiviantes variados para determinação de um lixivante eficiente e das melhores condições de reação para uma possível substituição do agente lixivante cianeto, utilizado hoje em dia, para a lixiviação dos metais preciosos.

A seguir será apresentado na figura 5, um fluxograma de todas as etapas do trabalho.

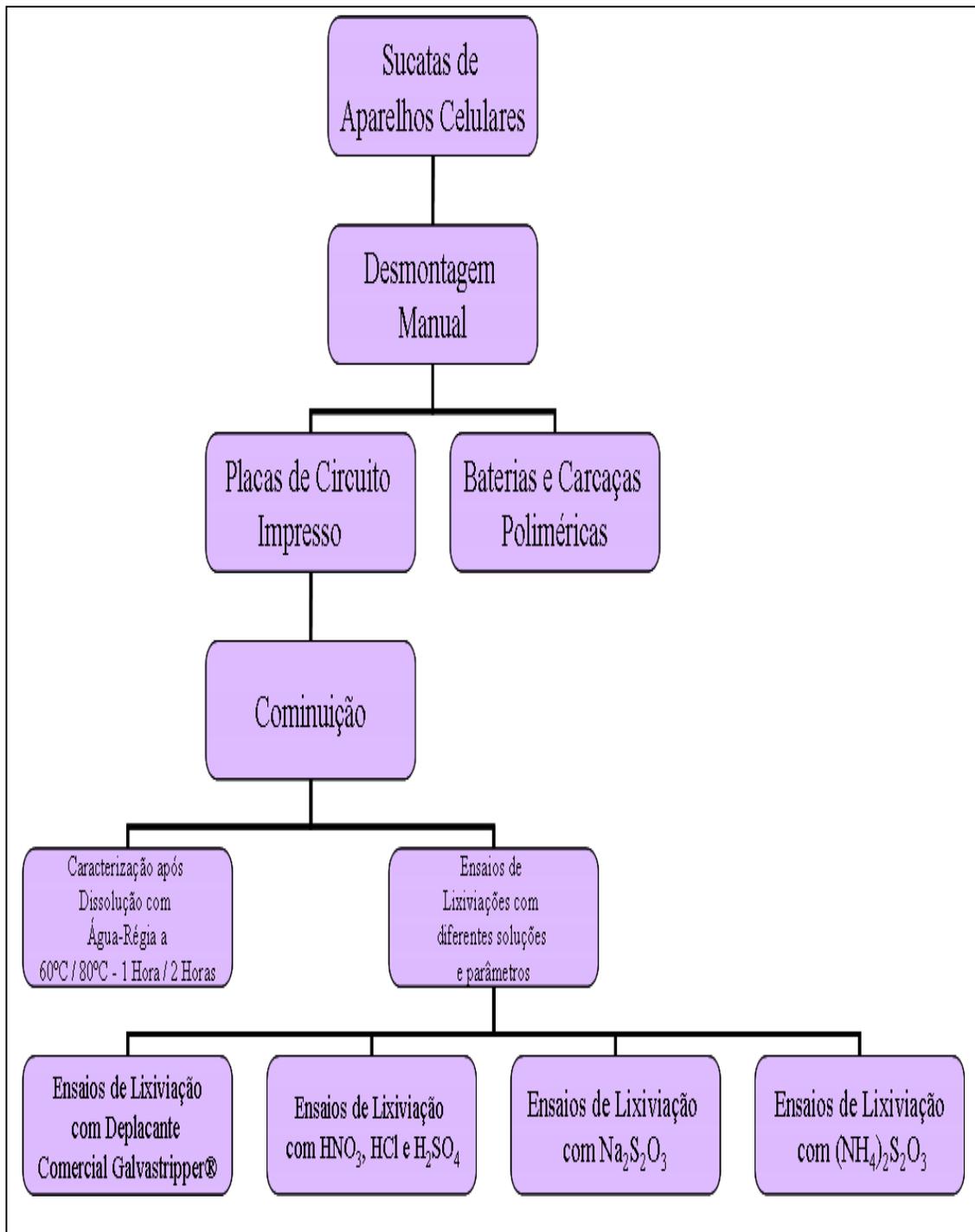


Figura 5: Fluxograma do processo de reciclagem.

4.3. Cominuição

As PCI's, separadas dos aparelhos celulares coletados, passaram por uma cominuição com o objetivo de liberar os metais presentes nas sucatas. Em estudos anteriores^{9,113} mostrou-se que o tamanho das partículas, sua forma e o grau de liberação desempenham um papel crucial nos processos de reciclagem mecânica. Em partículas menores de 2mm é possível obter um grau de liberação praticamente completo⁴⁰.

No processo de cominuição, as Placas de Circuito Impresso passaram por um Moinho de Martelos, marca Tigre, modelo A4R e depois por um moinho de Facas, da marca Retsch, modelo SM2000.

No moinho de facas, foram utilizadas várias peneiras, para a diminuição da granulometria do material. A menor peneira utilizada foi de 16 mesh para que a granulometria das partículas fossem inferior a 1mm.

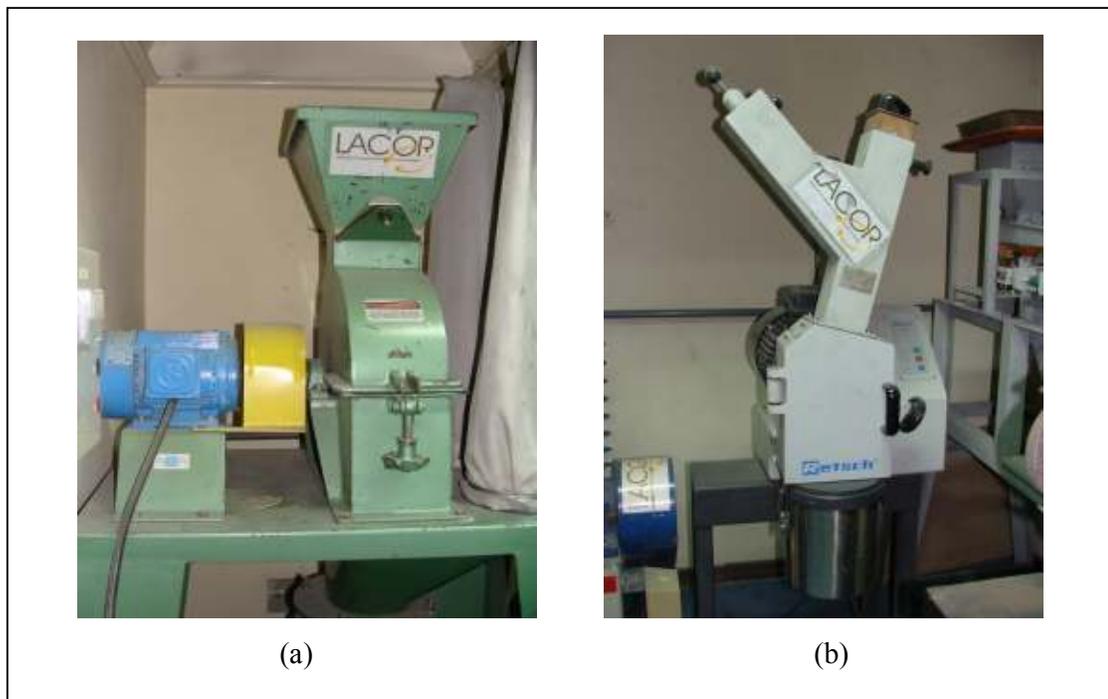


Figura 6: Fotos dos moinhos de martelo (a) e facas (b).

As perdas de massa ocorridas durante o processo não foram mensuradas.

4.4. Caracterização das Placas de Circuito Impresso

A caracterização das PCI's foi realizada com o objetivo de se obter a quantidade real de cada elemento na amostra analisada.

Na digestão das PCI's foi utilizado água-régia (25% HNO_3 / 75% HCl), pois estudos anteriores demonstram uma alta eficiência deste agente para a solubilização de vários metais¹¹⁴. Na realização deste experimento, foi utilizado um sistema fechado, com refluxo, conforme a figura 7, para evitar perdas dos reagentes para o meio ambiente.



Figura 7: Digestão química das placas de circuito impresso com água-régia em um balão com refluxo para posterior caracterização química.

Os ensaios de digestão foram realizados em duas temperaturas, 60°C e 80°C, analisando os resultados nos tempos de 1 e 2 horas, numa relação sólido/líquido (S/L) de 1/20, conforme estudos já realizados anteriormente^{2,81}. Os ensaios foram realizados com uma amostra de aproximadamente 12,5g de PCI's moídas, sempre utilizando agitação magnética. Ao término da lixiviação, o sistema foi filtrado e o extrato lixiviado, mostrado na figura 8, foi

encaminhado para análise química, e na figura 9 podemos observar o material que ficou retido no papel filtro após a caracterização das PCI's com água-régia.



Figura 8: Extrato lixiviado para a caracterização das PCI's



Figura 9: Papel filtro com o material que ficou retido após a caracterização das PCI's

É importante salientar que as amostras utilizadas em cada ensaio não apresentam a mesma composição química, pois mesmo tendo toda amostra passado pelo processamento

mecânico ao mesmo tempo quando se retira a massa para os ensaios não se consegue que todas as amostras sejam iguais, devido a heterogeneidade do material. Por isto, os resultados finais podem apresentar uma variação por esta diferença.

A técnica utilizada para análise química do extrato lixiviado foi Absorção Atômica por Chama, no equipamento Espectrofotômetro de Absorção Atômica da marca Varian, modelo FS240. Os elementos caracterizados foram cobre, ouro, prata, níquel e estanho.

Os parâmetros utilizados para a caracterização da Placas de Circuito Impresso dos celulares estão descritas na tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros utilizados para a caracterização das PCI's com água régia

Ensaio	Tempo (horas)	Temperatura (°C)	Relação S/L
1	1	60	1/20
2	2	60	1/20
3	1	80	1/20
4	2	80	1/20

4.5. Ensaios com lixiviante utilizado comercialmente

Após realizar a caracterização química das PCI's, foram realizados ensaios de lixiviação para a avaliação dos resultados com Desplacante Galvstripper® (fornecido pela Empresa Galva¹¹⁵), para a obtenção de valores de recuperação obtidos comercialmente.

O Desplacante Galvstripper® é um deslocante químico de ouro e suas ligas sobre níquel, utilizado por simples imersão. O produto é fornecido na forma de um líquido contendo cianeto levemente amarelado e remove até 1 mm de ouro por minuto (quando o produto é novo), à temperatura ambiente. Ele deve ser utilizado na concentração fornecida e numa faixa de temperatura de 25 a 40°C. Sua composição é a base de cianeto de potássio numa concentração de 6 à 8%.

A lixiviação com o Desplacante Galvstripper® foi realizada sem nenhuma diluição, numa proporção sólido/líquido de 1/20, a temperatura ambiente, de acordo com a recomendação do fabricante, durante 2 e 4 horas, utilizando um sistema com agitação

mecânica para se obter um melhor controle da velocidade de agitação do sistema. Os parâmetros da lixiviação estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3 - Condições da lixiviação de prata e ouro das PCI's com o deslocante Galvastripper®

Ensaio	Galvastripper®	Temperatura (°C)	Tempo (Horas)	pH	Relação S/L
5	Concentrado	25	2	12,5	1/20
6	Concentrado	25	2	12,5	1/20
7	Concentrado	25	4	12,6	1/20
8	Concentrado	25	4	12,5	1/20

4.6. Lixiviação com lixiviantes alternativos ao cianeto

Após realizar a caracterização química das PCI's e obter os resultados da lixiviação com o deslocante Galvastripper®, foram realizados ensaios de lixiviação, com diferentes lixiviantes, a fim de determinar qual o melhor lixivante para prata e ouro e quais os melhores parâmetros de lixiviação.

Os lixiviantes avaliados foram ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido nítrico (HNO₃), tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃) e tiosulfato de amônio ((NH₄)₂S₂O₃) com adição de variadas concentrações de hidróxido de amônio (NH₄OH), sulfato de cobre II (CuSO₄) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), que serão apresentados nos itens posteriores.

4.7. Lixiviações ácidas

Para a avaliação de lixiviantes ácidos foram utilizados o HCl e o HNO₃ separadamente, para que fossem avaliados seu efeito em relação à lixiviação de cada metal, já que o seu desempenho com água-régia já havia sido estudado. Também foram estudados os resultados obtidos com o H₂SO₄.

O ácido clorídrico, o ácido sulfúrico e o ácido nítrico foram preparados numa proporção de 1/3 com água deionizada¹¹⁶. Estas lixiviações foram realizadas com uma relação sólido/líquido de 1/20, nas temperaturas de 25°C e 60°C, utilizando um sistema fechado com refluxo e uma agitação magnética, durante 2 horas, conforme apresentado na tabela 4.

Tabela 4 – Condições da lixiviação de prata e ouro das PCI's com ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido sulfúrico.

Ensaio	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	Temperatura (°C)	Tempo (Horas)	Relação S/L
9	-	1/3(v/v)	-	25	2	1/20
10	-	1/3(v/v)	-	60	2	1/20
11	1/3(v/v)	-	-	25	2	1/20
12	1/3(v/v)	-	-	60	2	1/20
13	-	-	1/3(v/v)	25	2	1/20
14	-	-	1/3(v/v)	60	2	1/20

4.8. Lixiviação de uma placa de prata com uma solução a base de tiosulfato de sódio e tiosulfato de amônio

Para analisar a eficiência da lixiviação com uma solução a base de tiosulfato de sódio e de tiosulfato de amônio como lixiviante da prata foram realizados alguns ensaios utilizando uma placa de prata numa lixiviação direta com tiosulfato de sódio com a adição de hidróxido de amônio e sulfato de cobre (II).

Utilizou-se um volume final de 250ml de solução de tiosulfato, hidróxido de amônio e sulfato de cobre (II), com diferentes concentrações molares dos reagentes.

O pH dos sistemas foi medido no início da lixiviação e ao seu final.

A quantidade de Ag que foi lixiviada durante o ensaio foi obtida pela diferença da massa inicial do processo e sua massa final. Para se obter a massa da placa de Ag esta foi levemente lixada, conforme figura 10, para a retirada de qualquer oxidação que estivesse na superfície.



Figura 10: Placas de prata lixadas

Na próxima etapa, a placa de Ag foi para a Estufa Modelo TLK48, Marca DeLeo, durante 4 horas na temperatura de 100°C. Após a placa ficou durante 6 horas, no dessecador antes da pesagem. Foi utilizada uma balança Modelo AY220, da Marca Marte Balanças e Aparelhos de Precisão LTDA.

Após a lixiviação com a solução à base de tiosulfato de sódio ou tiosulfato de amônio, a placa de Ag novamente passou pela estufa, pelo dessecador e foi pesada.

Ao final do experimento observa-se que a placa de prata apresenta uma camada de oxidação na sua superfície, como mostra a figura 11.



Figura 11: Placas de prata após processo de lixiviação

A solução lixiviante foi preparada adicionando inicialmente o hidróxido de amônio ao sulfato de cobre II para que houvesse a formação do complexo amino cúprico^{90,101,94} que apresenta cor característica azul.

Os ensaios foram realizados durante 24 horas, sempre com agitação magnética nos sistemas

As condições dos ensaios estão apresentadas na tabela 5.

Tabela 5- Condições de lixiviação de uma placa de prata com uma solução à base de tiosulfato de sódio e tiosulfato de amônio.

Ensaio	[Na ₂ S ₂ O ₃] (M)	[(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃] (M)	[NH ₄ OH] (M)	[CuSO ₄] (M)	Temperatura (°C)	Tempo (Horas)
15	0,1	-	0,5	4	25	24
16	0,2	-	0,5	4	25	24
17	-	0,1	0,5	4	25	24
18	-	0,2	0,5	4	25	24

4.9. Lixiviações das placas de circuito impresso com uma solução à base de tiosulfato de sódio

Os ensaios com a solução à base de tiosulfato de sódio foram realizados com agitação mecânica a temperatura ambiente. O pH do sistema foi controlado entre 9,0 e 11,5, com hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido sulfúrico (H₂SO₄), pois de acordo com estudos anteriores^{108, 112,117}, esta é a melhor faixa de pH para a lixiviação dos metais preciosos.

Nos sistemas contendo tiosulfato de sódio, hidróxido de amônio (NH₄OH), sulfato de cobre II (CuSO₄) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), utilizou-se diferentes concentrações molares de cada reagente. Ao se utilizar a proporção 1/20 no ensaio, se manteve o volume final da solução constante, e ao utilizar uma relação sólido/líquido superior a 1/20 se manteve o volume de tiosulfato de sódio constante.

Os dados destas lixiviações estão apresentados na tabela 6.

Tabela 6 - Condições da lixiviação de prata, ouro e cobre das PCI's com a solução à base de tiosulfato de sódio com variações nas concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.

Ensaio	[S ₂ O ₃ ²⁻] (M)	[NH ₃] (M)	[Cu ⁺²] (M)	[H ₂ O ₂] (M)	Temperatura (°C)	Tempo (Horas)	pH	Relação S/L
19	0,1	-	-	-	25	4	10,3	1/20
20	0,1	0,2	-	-	25	4	10,9	1/20
21	0,1	0,2	-	-	25	4	10,7	1/25
22	0,1	0,2	0,015	-	25	4	10,5	1/22
23	0,1	0,2	0,03	-	25	4	9,9	1/22
24	0,1	-	0,05	-	25	4	10,6	1/21
25	0,1	0,2	0,05	-	25	4	10,4	1/26
26	0,1	0,2	-	0,1	25	4	10,4	1/27
27	0,1	0,2	0,05	0,1	25	4	9,8	1/20
28	0,5	-	-	-	25	4	10,9	1/25
29	0,5	1	-	-	25	4	10,5	1/26
30	0,5	1	-	0,5	25	4	10,5	1/26
31	0,5	-	-	0,5	25	4	11,5	1/27
32	0,5	1	0,1	0,5	25	4	10,5	1/27
33	0,5	1	0,05	0,5	25	4	10,9	1/20
34	1	-	-	-	25	4	12,6	1/20
35	1	2	-	-	25	4	10,8	1/26
36	1	1	-	1	25	4	10,8	1/27
37	1	1	0,1	1	25	4	10,5	1/27
38	1	1	0,05	1	25	4	10,5	1/27
39	1	1	0,1	0,5	25	4	11,3	1/20
40	2	4	-	-	25	4	11,0	1/20
41	2	1	0,02	1	25	4	10,5	1/26

4.10. Lixiviações das placas de circuito impresso com uma solução à base de tiosulfato de amônio.

Nos sistemas contendo tiosulfato de amônio ((NH₄)₂S₂O₃), hidróxido de amônio (NH₄OH), sulfato de cobre II (CuSO₄) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), utilizou-se diferentes concentrações molares de cada reagente. Estes ensaios foram preparados numa proporção sólido/líquido de 1/20 mantendo-se o volume final da solução constante. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente em sistemas com agitação mecânica.

Os dados destas lixiviações estão apresentados na tabela 7.

Tabela 7 - Condições da lixiviação de prata, ouro e cobre das PCI's com solução à base de tiosulfato de amônio com variações nas concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.

Ensaio	[S ₂ O ₃ ²⁻] (M)	[NH ₃] (M)	[Cu ⁺²] (M)	[H ₂ O ₂] (M)	Temperatura (°C)	Tempo (Horas)	pH	Relação S/L
42	0,1	-	-	-	25	4	9,9	1/20
43	0,1	0,2	-	-	25	4	10,1	1/20
44	0,1	0,2	-	0,1	25	4	10,0	1/20
45	0,1	-	0,015	-	25	4	10,5	1/20
46	0,1	-	-	0,1	25	4	10,0	1/20
47	0,1	0,2	0,015	0,1	25	4	10,5	1/20
48	0,1	0,2	0,015	-	25	4	10,8	1/20
49	0,5	-	-	-	25	4	8,8	1/20
50	0,5	1	0,015	-	25	4	10,5	1/20
51	0,5	-	0,015	-	25	4	10,5	1/20
52	0,5	-	-	0,1	25	4	10,3	1/20
53	1	-	-	-	25	4	10,0	1/20
54	1	-	-	0,1	25	4	10,2	1/20
55	1	-	0,015	-	25	4	10,4	1/20

4.11. Diagramas das espécies em solução: Software Hydra-Medusa

Hydra e Medusa são softwares livre e que atuam de forma complementar: Com o Hydra é possível escolher os elementos químicos relevantes para o sistema em estudo e o programa localiza em seu banco de dados os complexos e fases sólidas que podem ocorrer no sistema e as constantes de equilíbrio de formação correspondentes. O programa Medusa permite que sejam construídos diagramas de equilíbrio químico a partir das informações do Hydra e possibilita que sejam estabelecidas as variáveis do sistema e fornecida a concentração das espécies presentes¹¹⁸.

Estes diagramas foram utilizados para avaliar a possibilidade de formação de diferentes espécies nos sistemas avaliados.

4.12. Análises Químicas

As amostras da digestão com água-régia, gerada durante a caracterização química das placas de circuito impresso, e todas as amostras geradas das lixiviações ácidas, das lixiviações com solução à base de tiosulfato de sódio e tiosulfato de amônio durante todo o estudo foram analisadas por Espectroscopia de Absorção Atômica, no equipamento Espectrofotômetro de Absorção Atômica da marca Varian, modelo FS240, no laboratório LEAMET da UFRGS, e pelo mesmo equipamento no Laboratório cadastrado na FEPAM nº 030/2010-DL, localizado na FEEVALE.

Algumas soluções resultantes dos ensaios das lixiviações com a solução à base de tiosulfato de sódio e tiosulfato de amônio foram também analisados por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma indutivamente acoplado (ICP OES), localizado no Instituto de Química, na UFRGS, com a finalidade de validação dos resultados obtidos com a técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica.

Todos os ensaios foram analisados por Espectroscopia Absorção Atômica e os ensaios números 20, 24, 26, 41, 42, 43, 46 e 47 também foram analisados por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma indutivamente acoplado (ICP OES), com a finalidade de comparação dos resultados.

Os ensaios 20, 23, 25, 27, 28, 32, 34, 42, 43, 44, 47 e 48 foram realizados em duplicatas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização das PCI's

De acordo com estudos anteriores¹¹⁹ os processamentos mecânicos (separação granulométrica, separação magnética e separação eletrostática) antes da caracterização das PCI's dos celulares não apresentaram um resultado eficiente para a concentração de metais preciosos. Por esta razão este estudo não fez nenhum processamento mecânico nas amostras de PCI's além da cominuição, para que se trabalhe com uma partícula menor que 1mm.

Conforme metodologia apresentado no capítulo 4, a digestão das PCI's foi realizada com água-régia, com o objetivo de verificar a concentração real de cada metal analisado na amostra.

Todas as análises foram realizadas utilizando uma relação sólido/líquido de 1/20 utilizando sempre uma quantidade de 12,5g de PCI's e 250ml de água-régia para cada ensaio, e um sistema fechado com refluxo para evitar a perda de reagentes e a contaminação do ambiente. Foi controlada a temperatura de cada sistema a 60°C e 80°C, utilizando um termômetro que ficou submerso na solução durante todo o tempo de reação.

Os resultados da caracterização química das PCI's após digestão em água-régia estão apresentados na tabela 8.

Tabela 8 - Resultado da lixiviação das PCI's com água-régia para os elementos ouro, prata, cobre, estanho e níquel.

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (Horas)	Ag (g/ton _{PCI})	Au (g/ton _{PCI})	Cu (kg/ton _{PCI})	Sn (kg/ton _{PCI})	Ni (kg/ton _{PCI})
1	60	1	363,96	932,78	357,8	20,1	22,2
			254,57	875,10	353,0	18,7	21,3
2	60	2	255,75	911,97	368,9	20,8	22,9
			269,14	853,27	369,8	20,0	22,0
3	80	1	274,22	910,73	422,3	23,8	27,5
			285,77	853,32	413,5	23,2	28,2
4	80	2	ND*	805,36	348,9	15,8	21,3
			239,43	897,85	403,0	21,5	22,1
Média			277,55	880,05	376,4	20,3	23,6
Desvio Padrão			37,93	38,88	27,3	2,5	2,7

* ND = Não determinado

A partir dos resultados da caracterização verificou-se que não é possível estabelecer uma melhor condição para a digestão com água-régia. Entretanto pode-se verificar que nas lixiviações a 60°C e a 80°C os valores são muito próximos indicando que não há a necessidade de maiores gastos de energia para a lixiviação destes elementos, além disso não foi detectada uma grande variação nos resultados variando o tempo de ensaio de 1 hora e 2 horas.

Considerando-se os resultados obtidos, determinou-se que as amostras avaliadas apresentam a composição química mostrada nas figuras 12 e 13.

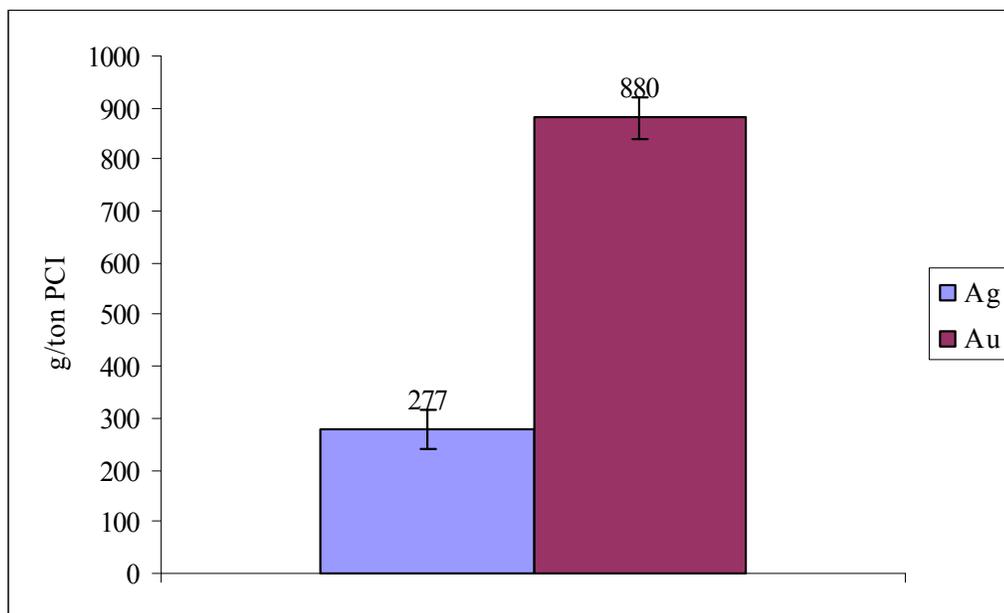


Figura 12: Resultados obtidos da composição química de prata e ouro na caracterização química das PCI's após digestão com água-régia numa relação sólido/líquido 1/20.

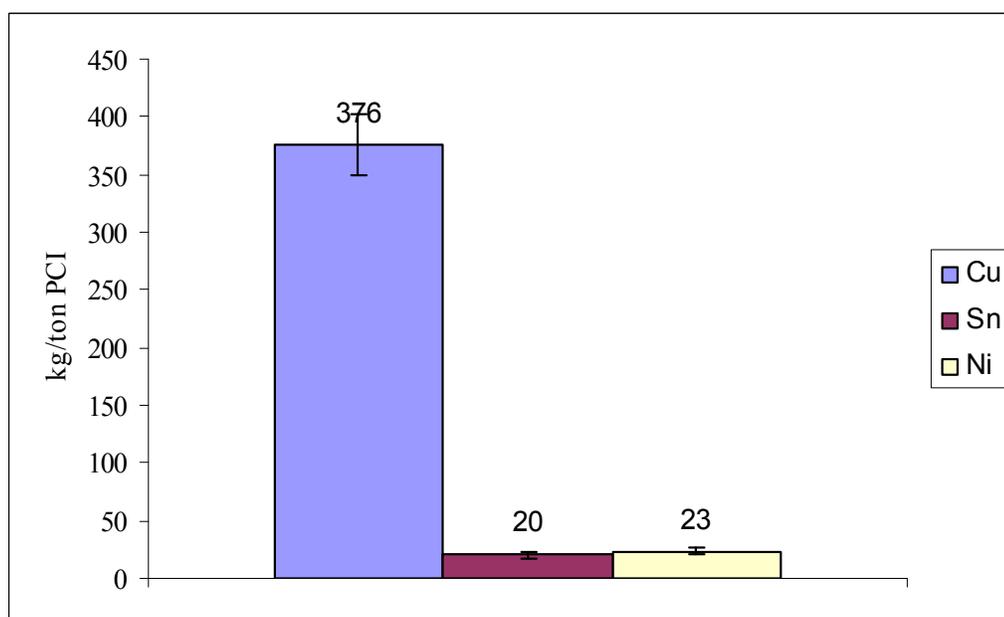


Figura 13: Resultados obtidos da composição química de cobre, estanho e níquel na caracterização química das PCI's após digestão com água-régia numa relação sólido/líquido 1/20.

Analisando a quantidade de cobre que encontramos chegamos a conclusão de que a água-régia foi um processo eficiente, pois o valor encontrado de 35% da massa da PCI está

dentro do esperado. Estima-se que de 10 a 15% da massa total do aparelho celular é constituída de cobre, o que significa um valor entre 25 a 45% da massa da placa de circuito impresso^{9,113,119}.

Realizando-se uma comparação com os resultados obtidos do ouro e da prata na caracterização química das PCI's com a quantidade teórica disponível na literatura^{11,29}, apresenta valores de 3,5kg de prata (Ag) e 340 g de ouro (Au) por tonelada de PCI's, pode-se observar que a quantidade de ouro que conseguimos digerir foi superior do que a previsão literária deste elemento. Isto demonstra que a água-régia foi eficiente para a digestão do ouro. Já os resultados obtidos para a prata demonstram que a água-régia não consegue solubilizar a prata existente nas PCI's, pois somente conseguiu digerir aproximadamente 8% de toda a prata contida no material. A comparação destes resultados estão na figura 14.

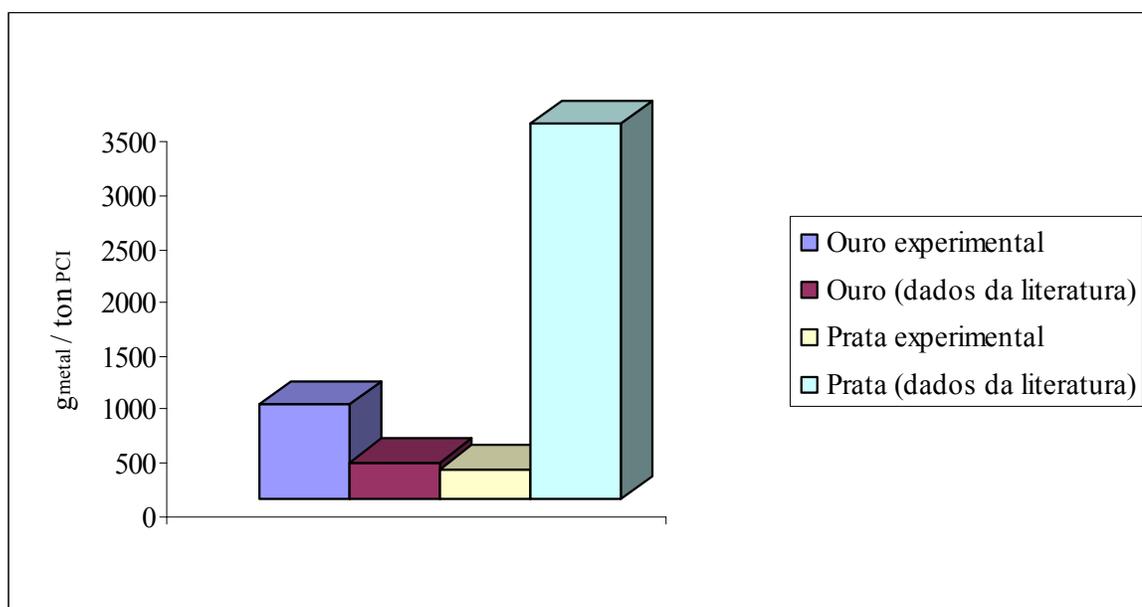


Figura 14: Comparação dos resultados obtidos de prata e ouro na digestão da amostra com água-régia e o valor de dados da literatura que a amostra contém destes metais.

Os valores de ouro que a literatura nos fornece se refere às placas de circuito impresso em geral e os ensaios realizados com água-régia utilizaram somente placas de circuito impresso de celulares o que explicaria a diferença encontrada nos resultados obtidos para o ouro.

Através do Diagrama Hydra-Medusa apresentado para a Ag reagindo com água-régia observa-se que o sistema forma um sal insolúvel de cloreto de prata.

Podemos observar o Diagrama do Hydra-Medusa para a prata e a água-régia na figura 15.

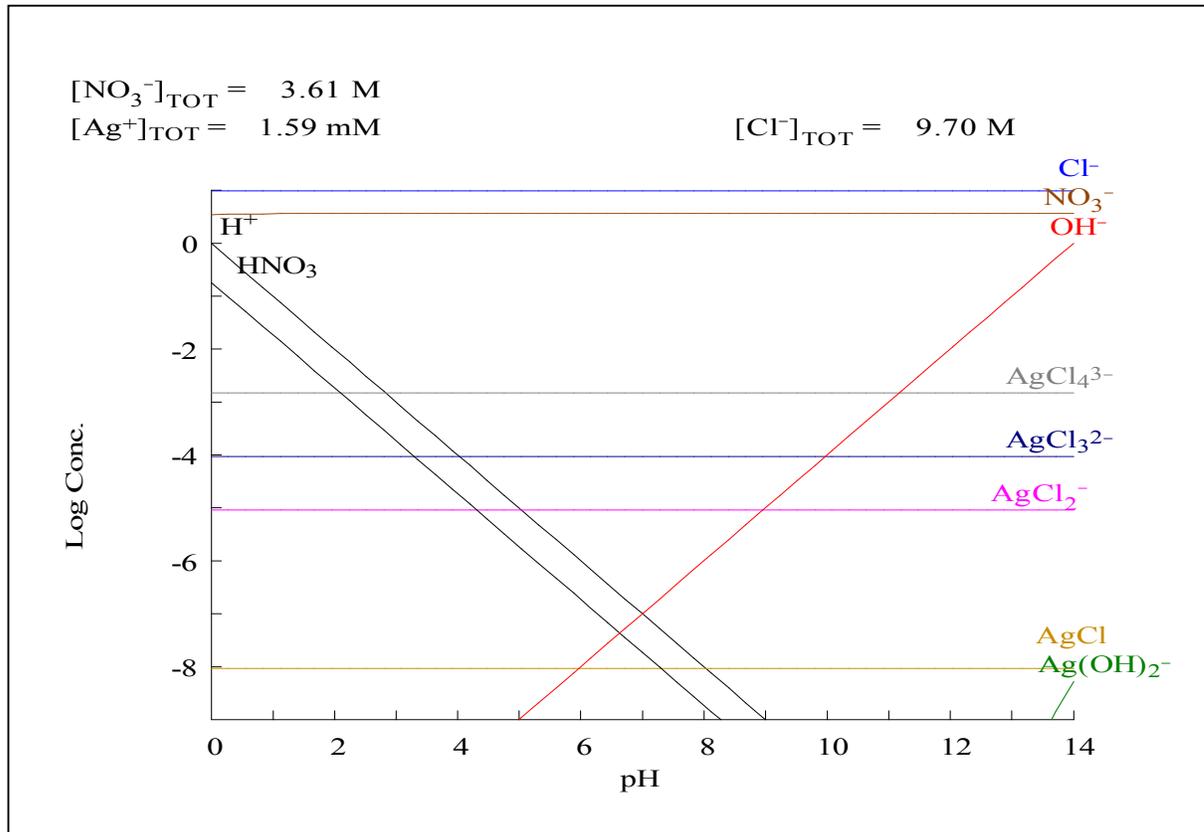


Figura 15: Diagrama construído no programa Hydra-Medusa para uma digestão da prata com água-régia.

5.2. Lixiviações das Placas de Circuito Impresso

5.2.1. Lixiviação com Desplacante comercial a base de cianeto

Após obtido os resultados da caracterização foram realizadas lixiviações com um Desplacante de ouro utilizado comercialmente com formulação a base de cianeto de potássio para se obter uma noção da quantidade de metais preciosos extraída comercialmente.

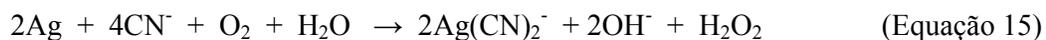
Estas lixiviações foram realizadas durante 4 horas numa proporção sólido/líquido 1/20, utilizando sempre uma quantidade de aproximadamente 10,0g de PCI's moída e 200ml da solução concentrada do deslocante para cada ensaio conforme descrito na tabela 2.

Os resultados obtidos estão descritos na tabela 9.

Tabela 9 - Resultados da lixiviação de prata e ouro das PCI's com Desplacante Galvatripper®

Ensaio	Lixivante	Tempo (horas)	g _{Ag} /ton _{PCI}	Média	Desvio Padrão	g _{Au} /ton _{PCI}	Média	Desvio Padrão
5	Galvatripper®	2	905,4	1727,7	822,3	537,8	549,9	12,1
6	Galvatripper®	2	2550,0			562,0		
7	Galvatripper®	4	1692,5	1618,9	73,6	589,3	571,9	17,5
8	Galvatripper®	4	1545,3			554,4		

Os resultados obtidos demonstram que o Desplacante Galvatripper® se mostrou constante para a lixiviação do ouro, pois, considerando-se que as amostras em cada ensaio não são totalmente iguais, e analisando o desvio padrão obtido (12,1 e 17,5g/ton_{PCI} , para 2 e 4 horas respectivamente), pose-se concluir que os resultados obtidos foram coerentes e, além disso, percebe-se que os ensaios em duas horas já são totalmente eficientes, se considerarmos que o ensaio demorou o dobro do tempo e que a quantidade de ouro extraída a mais foi muito pequena. Já os resultados obtidos para a prata não demonstram ser este um processo eficiente. Analisando os resultados obtidos verificamos um desvio padrão enorme para o experimento de 2 horas e além disto percebemos uma discrepância dos valores da extração do metal nos quatros ensaios realizados. Isto pode ter ocorrido devido à quantidade do metal ser muito baixa na amostra e ter havido uma diferença muito grande nas concentrações da prata nas amostras analisadas. Além disto, as reações de solubilização da prata mostram a formação de peróxido de hidrogênio, como demonstrado nas equações 15, 16 e 17.



O peróxido de hidrogênio pode aumentar o consumo do reagente, de acordo com as equações 18 e 19. Logo, a quantidade adicionada do reagente pode não ter sido suficiente.



Observando os resultados obtidos pode-se concluir que o Desplacante Galvastrepper® consegue lixiviar aproximadamente 65% do ouro digerido na caracterização com água-régia (Figura 12). Para os resultados obtidos na lixiviação da prata, pode-se concluir que, embora muito superiores aos obtidos com água-régia, o Desplacante Galvastrepper® conseguiu dissolver somente 50% da quantidade que a literatura^{11,29} diz possuir de prata.

Deve-se observar que este reagente é preparado tendo em sua formulação o reagente cianeto de potássio, que apresenta um alto grau de toxicidade por inalação, por ingestão e em contato com a pele e um alto poder de contaminação do meio ambiente, e que em contato com ácidos, libera gases muito tóxicos¹¹⁵. Por estas razões este estudo tem como finalidade testar novos reagentes que possam substituir este lixivante.

5.2.2. Lixiviação com HCl, HNO₃ e H₂SO₄

Foram realizadas lixiviações com o ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido sulfúrico, para avaliar sua eficiência na lixiviação dos metais preciosos.

Todos os ácidos foram utilizados com uma concentração 1/3 (v/v), sempre sendo utilizada água deionizada para preparar as soluções.

Todos os ensaios foram realizados durante 2 horas e utilizou-se uma proporção sólido/líquido 1/20, sendo usada uma massa de aproximadamente 10,0g de PCI's moídas.

Os resultados estão apresentados na tabela 10.

Tabela 10 - Resultados da lixiviação de prata e ouro das PCI's com ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido sulfúrico

Ensaio	Lixivante	Temperatura (°C)	g _{Ag} / ton _{PCI}	g _{Au} /ton _{PCI}
9	HNO ₃	25	3419,5	21,7
10	HNO ₃	60	3236,8	30,8
11	HCl	25	Nd*	23,6
12	HCl	60	43,7	33,5
13	H ₂ SO ₄	25	Nd*	36,2
14	H ₂ SO ₄	60	Nd*	42,8

Nd* = Não detectado.

De acordo com os resultados obtidos na tabela 10 da lixiviação de ouro e prata utilizando como agente lixivante o ácido clorídrico e o ácido sulfúrico, nas condições das

análises, conclui-se que nenhum dos dois agentes lixiviantes demonstrou um bom poder de lixiviação.

Analisando o Diagrama Hydra-Medusa da Ag reagindo com o HCl (figura 18) pode-se verificar que há formação do composto insolúvel cloreto de prata (AgCl) em toda a extensão de pH e em baixas concentrações do metal, podendo assim explicar os resultados observados no ensaio 11 e 12.

A utilização do ácido sulfúrico como agente lixiviante do Au e da Ag não apresentou o resultado esperado talvez pela ausência de um agente oxidante.

Para verificar a eficiência da lixiviação ácida na dissolução somente dos metais preciosos, esta lixiviação foi realizada sem a presença de um oxidante, a fim de minimizar a dissolução do cobre.

Pode-se verificar os diagramas construídos no programa Hydra-Medusa para os sistemas com a presença de Ag ou Au e ácido sulfúrico ou ácido clorídrico nas figuras 16, 17, 18 e 19

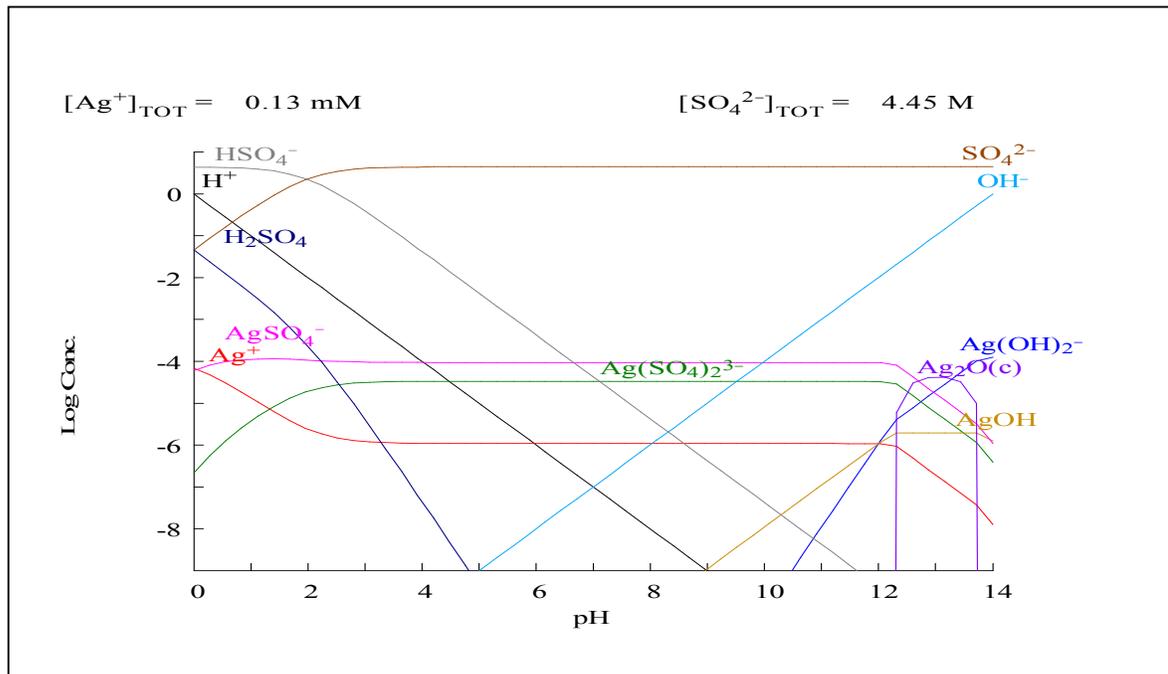


Figura 16: Diagrama construído no programa Hydra-Medusa para uma digestão da prata com ácido sulfúrico.

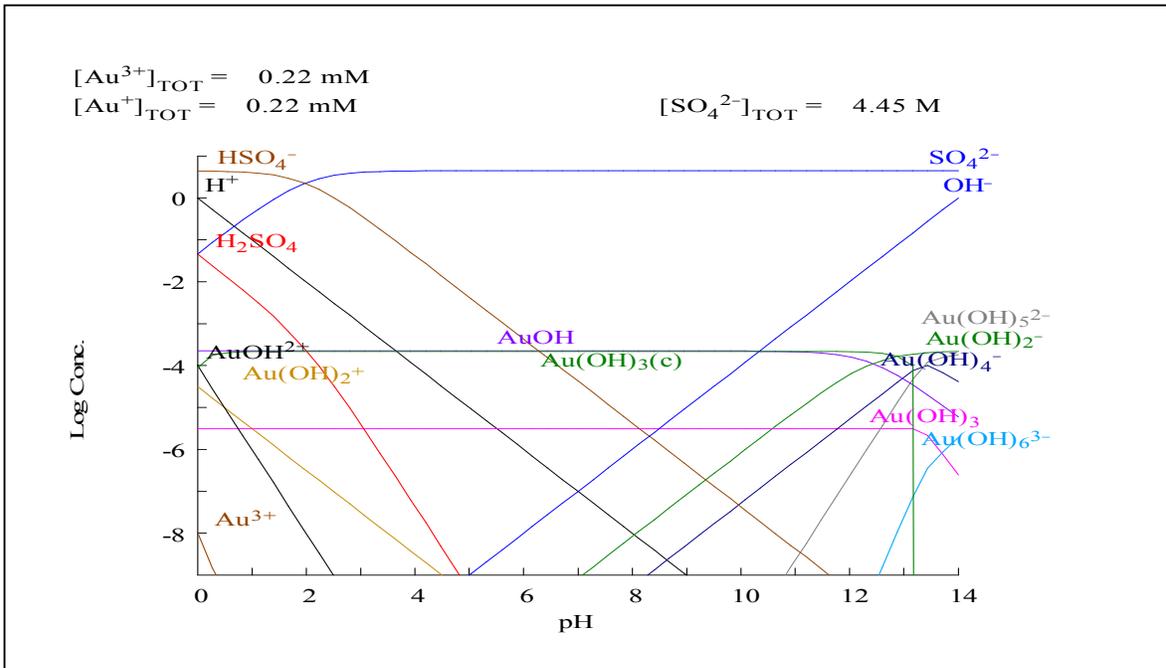


Figura 17: Diagrama construído no programa Hydra-Medusa para uma digestão do ouro com ácido sulfúrico.

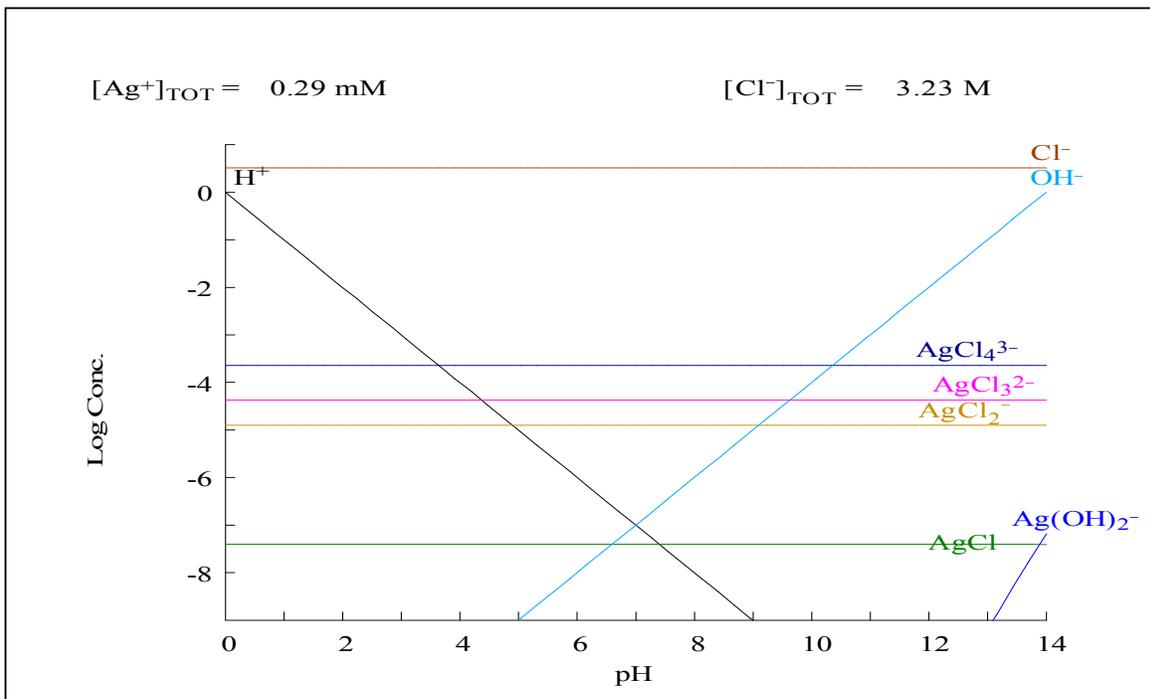


Figura 18: Diagrama construído no programa Hydra-Medusa para uma digestão da prata com ácido clorídrico.

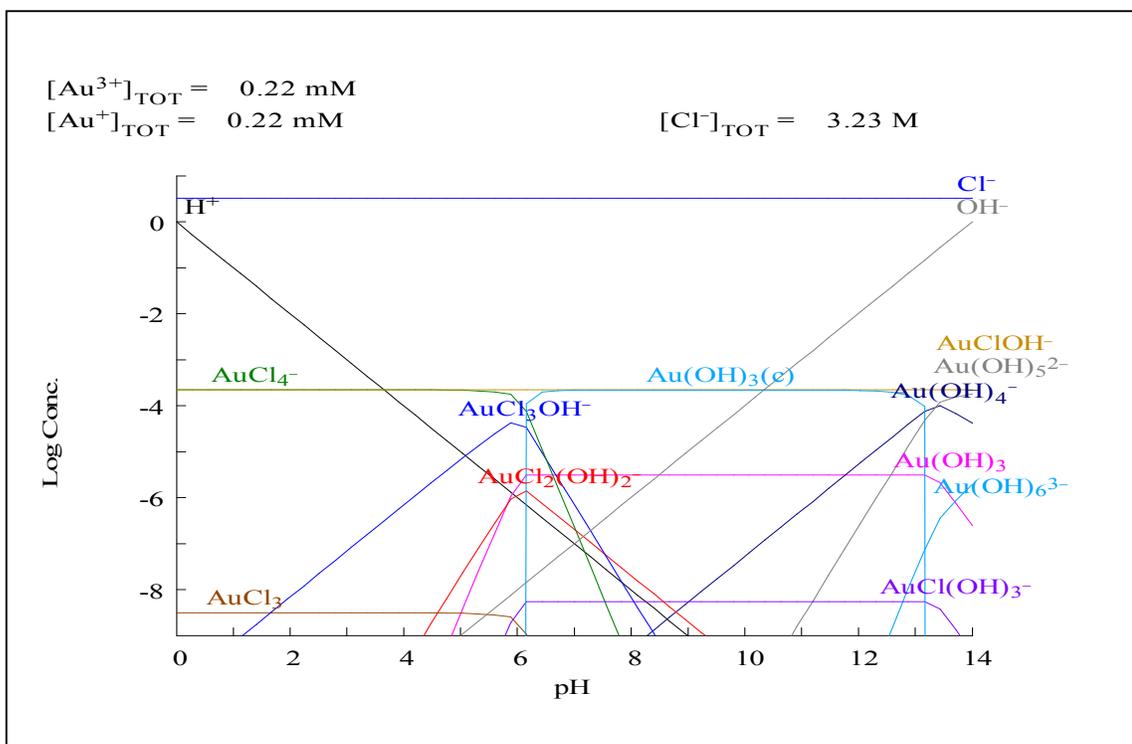


Figura 19: Diagrama construído no programa Hydra-Medusa para uma digestão do ouro com ácido clorídrico.

Analisando o diagrama da Ag com o ácido sulfúrico esperava-se que o ácido apresentasse um bom poder de lixiviação para a Ag, pois o diagrama não apresenta nenhum composto insolúvel na faixa ácida de pH em que as reações aconteceram. Entretanto os resultados obtidos nos experimentos demonstram que o ácido sulfúrico não consegue lixiviar a prata. Isto demonstra que provavelmente neste sistema o ácido não consegue dissolver a prata ou está acontecendo à formação de compostos insolúveis, as quais o Hydra-Medusa não consegue prever. Pode-se observar pelas reações químicas, representadas nas equações 20 e 21, que dependendo do ácido utilizado, a extração da prata pode ser muito limitada, pois termodinamicamente estas reações não são espontâneas.



Para o diagrama obtido do ácido sulfúrico com o ouro, o programa prevê a formação de compostos insolúveis [$\text{Au}(\text{OH})_{3(\text{e})}$, $\text{Au}(\text{OH})_3$ e AuOH] em toda a extensão de pH, porém em uma concentração menor de ouro que foi utilizado, o que pode demonstrar que com os resultados obtidos o ouro disponível para a reação está se digerindo aos poucos o que propicia a formação dos compostos insolúveis diminuindo assim a solubilidade do metal.

Nos diagramas do ácido clorídrico para a prata e o ouro também foi previsto a formação de compostos insolúveis em ambos os casos, em uma concentração menor dos metais que foi utilizado, o que pode ter influenciado a não eficiência deste lixiviante na solubilização dos metais preciosos.

Ao compararmos os resultados obtidos das lixiviações da prata (Ag) com água-régia (figura 15), o Desplacante Galvastripper® (tabela 9) e o ácido nítrico (tabela 10) observa-se que a água-régia e o Desplacante Galvastripper® tem um desempenho menor nos seus resultados quando estes são comparados com os resultados obtidos pela lixiviação da Ag com o HNO_3 , demonstrando que o melhor agente lixiviante para a prata é o ácido nítrico, como podemos visualizar na figura 20.

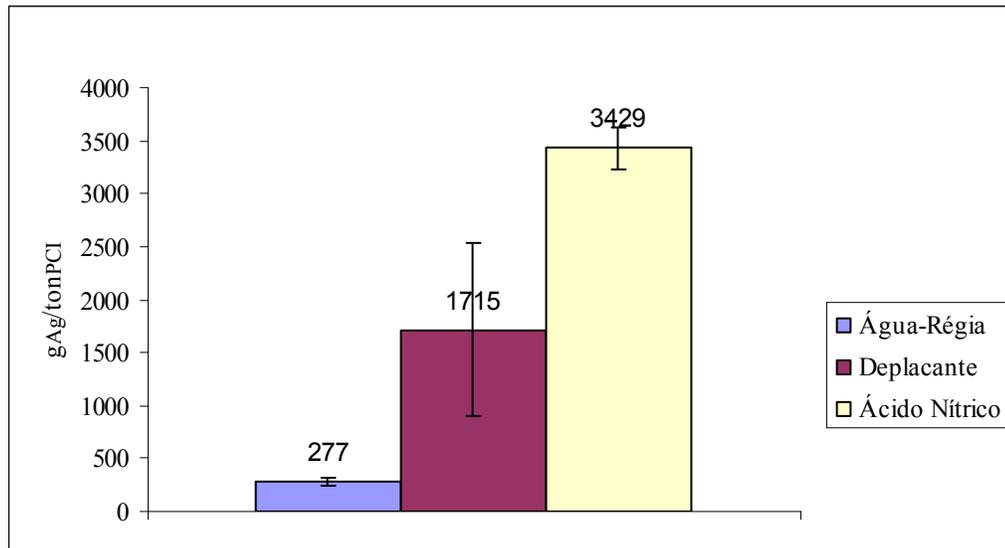


Figura 20: Comparação da quantidade de prata lixiviada com água-régia, deslocante e ácido nítrico.

Pode-se verificar que o ácido nítrico é um bom agente lixiviante para a prata pois consegue lixiviar aproximadamente 100% da Prata contida nas PCI's, de acordo com os valores apresentados na literatura^{29,11}, da quantidade de prata existente neste tipo de resíduo que é de 3,5kg de Ag por tonelada de PCI's .

Verifica-se na figura 21 pelo diagrama construído no programa Hydra-Medusa que a lixiviação com ácido nítrico deve ser eficiente, pois não há previsão da formação de nenhum composto insolúvel na faixa de pH da lixiviação estudada.

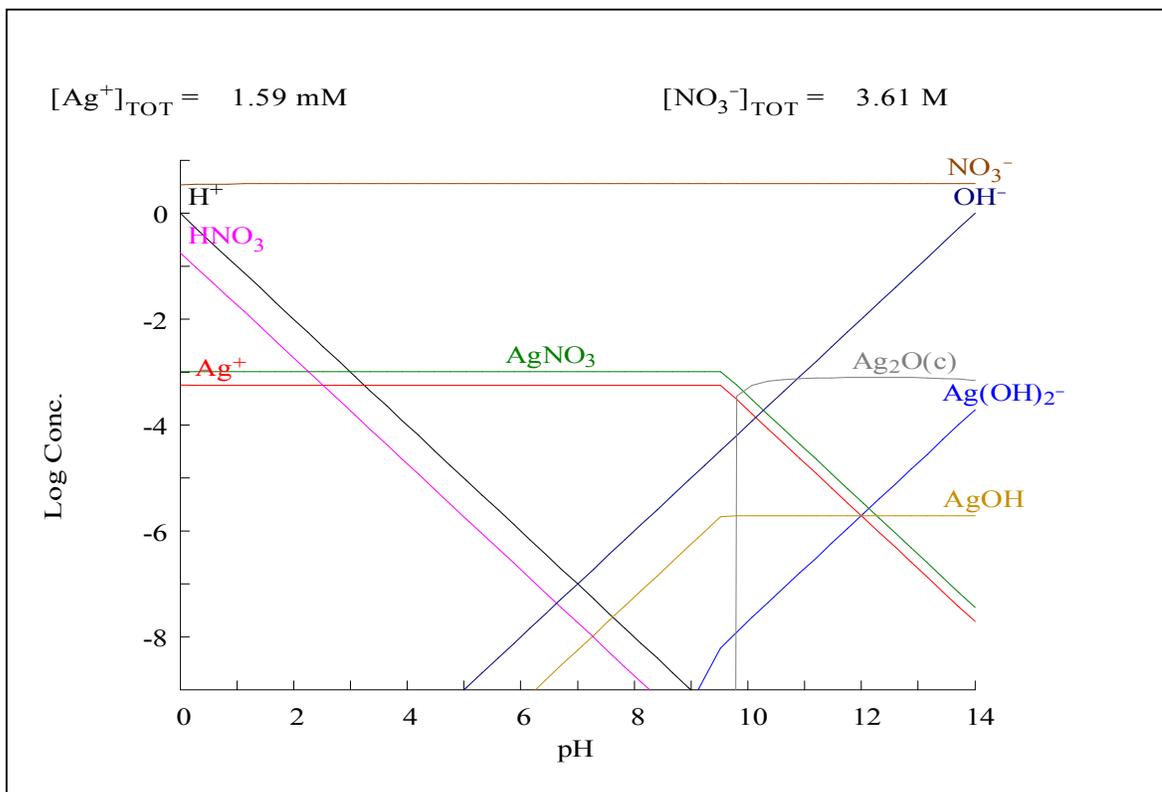


Figura 21: Diagrama construído no programa Hydra-Medusa para uma digestão da prata com ácido nítrico.

Os ensaios de lixiviação com ácido nítrico foram realizados 3 vezes e pode-se afirmar que a concentração de prata determinada após a lixiviação com ácido nítrico é de 3493,65 (gAg/ton PCI) \pm 245,69, como demonstrado na tabela 11.

Tabela 11 - Resultados da lixiviação de prata das PCI's com ácido nítrico .

Ensaio	gAg/ton PCI	Média	Desvio Padrão	Temperatura (°C)	Tempo (Horas)
9a	3824,70	3622,1	202,6	22	2
9b	3419,48			22	2
10a	3236,76	3365,2	128,3	60	2
10b	3493,65			60	2

A variação da temperatura durante a lixiviação das placas de circuito impresso de celular com ácido nítrico não ocasionou uma grande variação no resultado final para análise da lixiviação da prata, podendo-se concluir que não há necessidade de um gasto de energia para a realização deste ensaio.

Em relação à lixiviação do ouro (Au), comparando-se os resultados da lixiviação com a água-régia (figura 12), do ácido nítrico (tabela 10) e do Desplacante Galvastripper® (tabela 9) verificou-se que o ácido nítrico não apresentou uma boa eficiência para a lixiviação do ouro, pois ele lixiviou somente 3% do ouro contido nas PCI's, como demonstrado na figura 22.

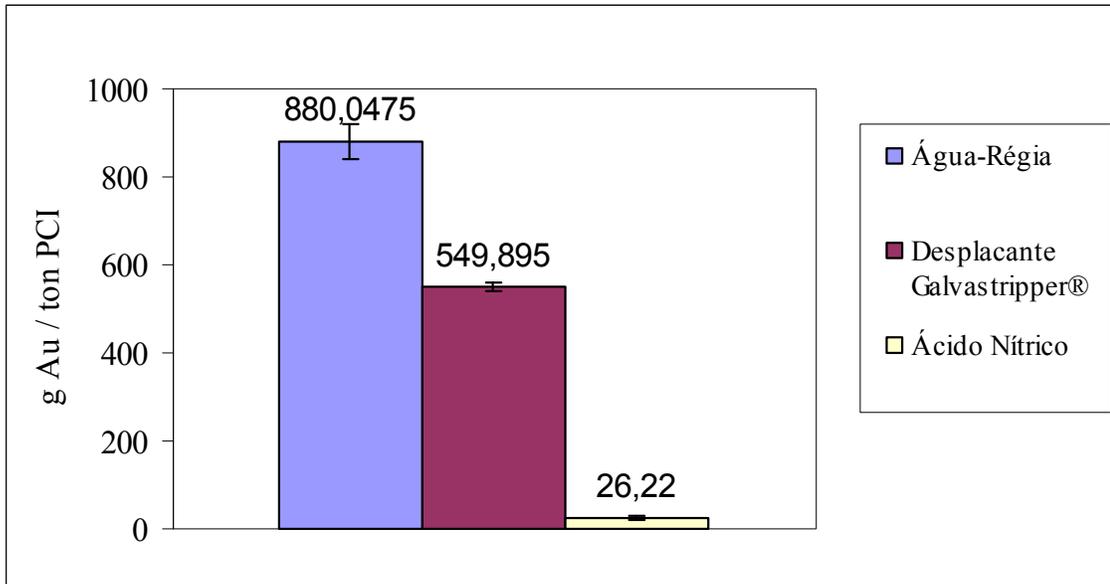


Figura 22: Comparação da quantidade de ouro lixiviado com água-régia, Desplacante Galvastripper® e ácido nítrico.

Com base nestes resultados, considerou-se que a concentração total de Au e Ag nestas amostras é de 880,05gAu/tonPCI e 3493,65gAg/ton PCI. Estes valores serão utilizados para avaliar os resultados obtidos com lixiviantes alternativos ao cianeto.

5.2.3. Lixiviação utilizando agentes lixiviantes alternativos à lixiviação com cianeto e com lixiviantes ácidos.

5.2.3.1 Lixiviação da placa de prata com uma solução à base de tiosulfato de sódio e tiosulfato de amônio

Os lixiviantes utilizados para recuperar metais preciosos das PCI's atualmente são todos a base de cianeto, que é muito prejudicial para a saúde das pessoas e pode contaminar o

meio ambiente. Com os resultados obtidos até aqui neste trabalho conseguimos um bom resultado para a lixiviação da prata com ácido nítrico, porém este ácido é muito corrosivo e dependendo dos próximos processos químicos e físicos pode representar um grande risco de contaminação atmosférica.

Por estas razões o estudo continuou buscando outros lixiviantes que não tragam tantos malefícios ao meio ambiente, mas que possam trazer uma boa eficiência na recuperação de metais das placas de circuito impresso.

Os lixiviantes estudados foram soluções à base de tiosulfato de sódio e tiosulfato de amônio.

Inicialmente, para testar a eficiência destes reagentes foram realizados ensaios com uma placa de prata e a solução lixiviante com a adição de hidróxido de amônio e sulfato de cobre(II) para agir como catalisador da reação^{90,101,102,103,104,94}.

Os ensaios foram realizados a uma temperatura de 25°C e durante 24 horas.

Os resultados obtidos estão apresentados abaixo na tabela 12.

Tabela 12- Resultados obtidos através da lixiviação de uma placa de prata com tiosulfato de sódio e tiosulfato de amônio

Ensaio	[Na ₂ S ₂ O ₃] (M)	[(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃] (M)	[NH ₄ OH] (M)	[CuSO ₄] (M)	pH inicial	pH final	Massa inicial (g)	Massa final (g)	% Ag lixiviado
15	0,1	-	0,5	0,004	12,0	10,4	2,1875	2,1453	1,98
16	0,2	-	0,5	0,004	12,1	11,8	1,9167	1,8911	1,35
17	-	0,1	0,5	0,004	10,6	9,6	1,8889	1,8542	1,87
18	-	0,2	0,5	0,004	10,4	9,1	2,1425	1,8188	17,80

O íon cobre foi adicionado ao sistema na forma de sulfato, pois a literatura^{90,96,97,98} salienta sua importância para um menor consumo de tiosulfato e fazendo com que o tiosulfato esteja disponível para a lixiviação dos metais preciosos.

Observou-se que todos os ensaios formaram inicialmente o complexo amino de cobre(II)^{90,96,97,98} formado pela reação entre o CuSO₄ e NH₄OH, pois todas as soluções apresentaram uma coloração inicial azul, o que pode-se visualizar na figura 23.

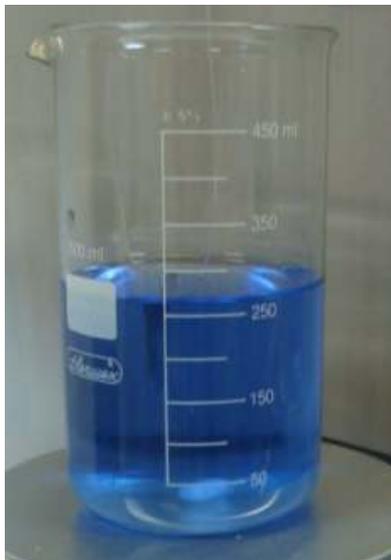


Figura 23: Placa de prata com solução de hidróxido de amônio, sulfato de cobre(II) no início da reação.

Ao longo do processo, o sistema vai perdendo a cor característica do complexo de cobre e passa a ter um coloração incolor, como pode-se visualizar na figura 24.



Figura 24: Placa de prata com solução de hidróxido de amônio, sulfato de cobre(II) e tiosulfato de sódio após 24 horas de ensaio.

Pode-se visualizar que ao final de todos os ensaios a placa de prata ficou parcialmente oxidada, o que pode ter dificultado a solubilização do metal.

Observa-se que o ensaio que apresentou o melhor resultado foi o ensaio 17, dissolvendo aproximadamente 9 vezes mais que os outros ensaios. Uma possibilidade para isto seria a formação de uma menor quantidade de óxidos na superfície da placa havendo uma maior superfície de contato para a ocorrência da reação de lixiviação entre a Ag e o tiosulfato.

Também percebemos que o pH das lixiviações com tiosulfato de sódio inicialmente estava acima da faixa ótima descrita^{108,112,117} que deveria variar de 9,5 a 11,0 para este experimento, porém ao final do experimento esta dentro da melhor faixa de pH. Já para as soluções com tiosulfato de amônio desde o começo o pH estava dentro da melhor faixa de pH para a lixiviação da prata.

5.2.3.2 Lixiviação das PCI's com uma solução lixivante à base tiosulfato de sódio

Estes ensaios foram realizados numa proporção sólido/líquido de 1/20 quando se manteve o volume final da solução constante, e numa relação sólido/líquido superior a 1/20 quando se manteneve o volume de tiosulfato de sódio constante.

Em todos os ensaios utilizaram-se amostras de aproximadamente 10,0 g de PCI's moída, agitação mecânica e temperatura ambiente. O pH do sistema foi controlado entre 9,0 e 11,5, utilizando para isto, quando necessário, hidróxido de sódio (NaOH) ou com ácido sulfúrico (H₂SO₄), pois de acordo com estudos anteriores^{108,112,117} esta é a melhor faixa de pH para a lixiviação dos metais preciosos.

Os dados de lixiviação estão apresentados na tabela 13.

Tabela 13 – Resultados da lixiviação de prata, ouro e cobre das PCI's com a solução à base de tiosulfato de sódio com variações nas concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.

Ensaio	[S ₂ O ₃ ²⁻] (M)	[NH ₃] (M)	[Cu ⁺²] (M)	[H ₂ O ₂] (M)	Relação S/L	g _{Ag} / ton PCI	g _{Au} / ton PCI	kg _{Cu} / ton PCI
19	0,1	-	-	-	1/20	47,78±4,9	13,86±0,4	12,54
20	0,1	0,2	-	-	1/20	106,20±1	18,2±4	22,40±3,0
21	0,1	0,2	-	-	1/25	41,1	1,37	10,08
22	0,1	0,2	0,015	-	1/22	33,9	85,23	N.A.
23	0,1	0,2	0,03	-	1/22	33,88±1,9	86,43±1,6	N.A.
24	0,1	-	0,05	-	1/21	64,55	0,44	8,15
25	0,1	0,2	0,05	-	1/22	82,43±1,8	12,79±2,0	39,93±11,0
26	0,1	0,2	-	0,1	1/26	14,01±3,0	4,05±2,3	1,14
27	0,1	0,2	0,05	0,1	1/27	40,97±13,2	9,02±6,6	24,54±3,3
28	0,5	-	-	-	1/20	35,82±5,0	27,94±5,5	33,15±29,2
29	0,5	1	-	-	1/25	29,73	28,89	13,30
30	0,5	1	-	0,5	1/26	35,74±24,6	34,82±11,6	23,49
31	0,5	-	-	0,5	1/26	54,23	25,79	36,04
32	0,5	1	0,1	0,5	1/27	78,49±27,9	22,87±11,8	38,26±4,3
33	0,5	1	0,05	0,5	1/27	46,67	27,07±2,2	27,28
34	1	-	-	-	1/20	34,45±17,1	47,44±6,1	N.A.
35	1	2	-	-	1/20	53,46	39,39	12,47
36	1	1	-	1	1/26	25,6±3,7	49,03±10,5	30,29
37	1	1	0,1	1	1/27	34,10±11,0	49,05±11,1	44,80
38	1	1	0,05	1	1/27	28,84	42,01	N.A.
39	1	1	0,1	0,5	1/27	22,68±10,0	44,83±11,9	26,56
40	2	4	-	-	1/20	7,66	95,14	N.A.
41	2	1	0,02	1	1/27	72,58	60,3	N.A.

* N.A. = Não analisado

Para a análise dos dados com as lixiviações do tiosulfato de sódio vamos considerar os melhores resultados obtidos até o presente momento do estudo. Considera-se a quantidade total de prata contida nas PCI's o valor de 3493,65gAg/ton PCI que foi o valor obtido na

lixiviação das PCI's com ácido nítrico. Para o ouro e o cobre, consideraremos o valor obtido na digestão com água-régia, 880,05gAu/tonPCI e 376,47kgCu/tonPCI.

Pode-se avaliar os resultados das lixiviações dos metais em questão, quando há utilização do agente lixiviante $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1M nas figuras 25, 26 e 27.

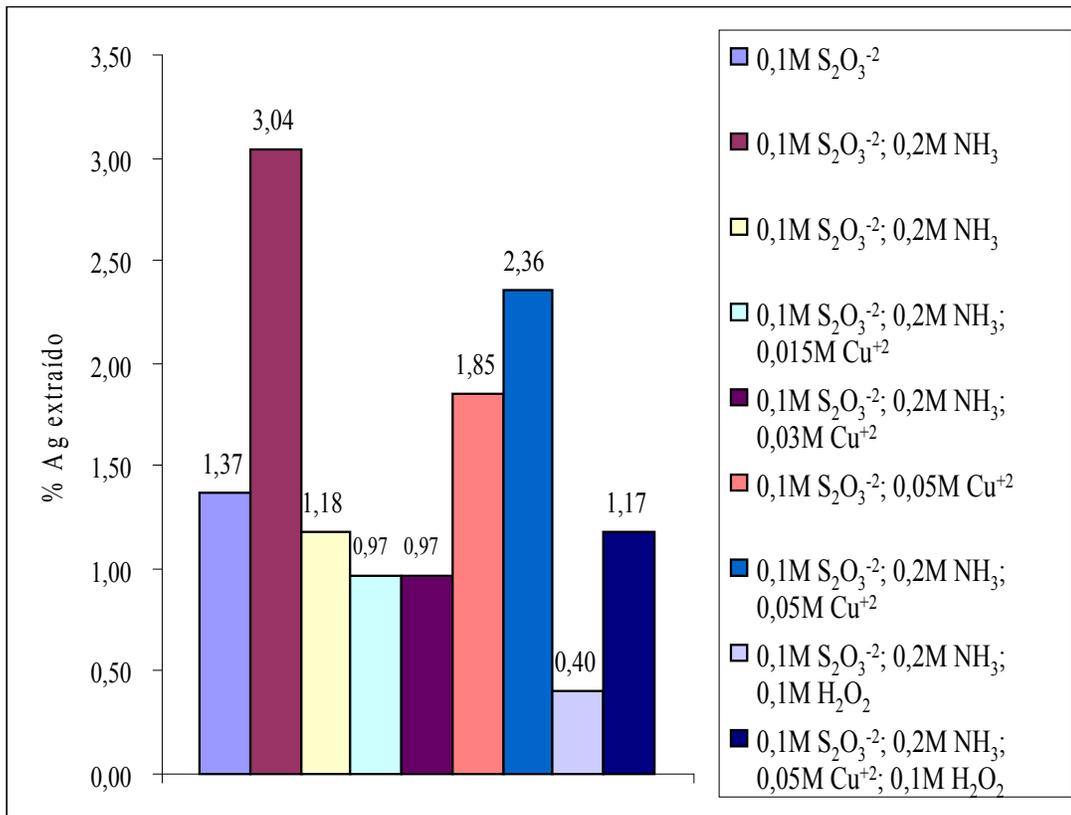


Figura 25: Gráfico comparativo entre os resultados da lixiviação da prata utilizando soluções à base tiosulfato de sódio 0.1M com diferentes concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.

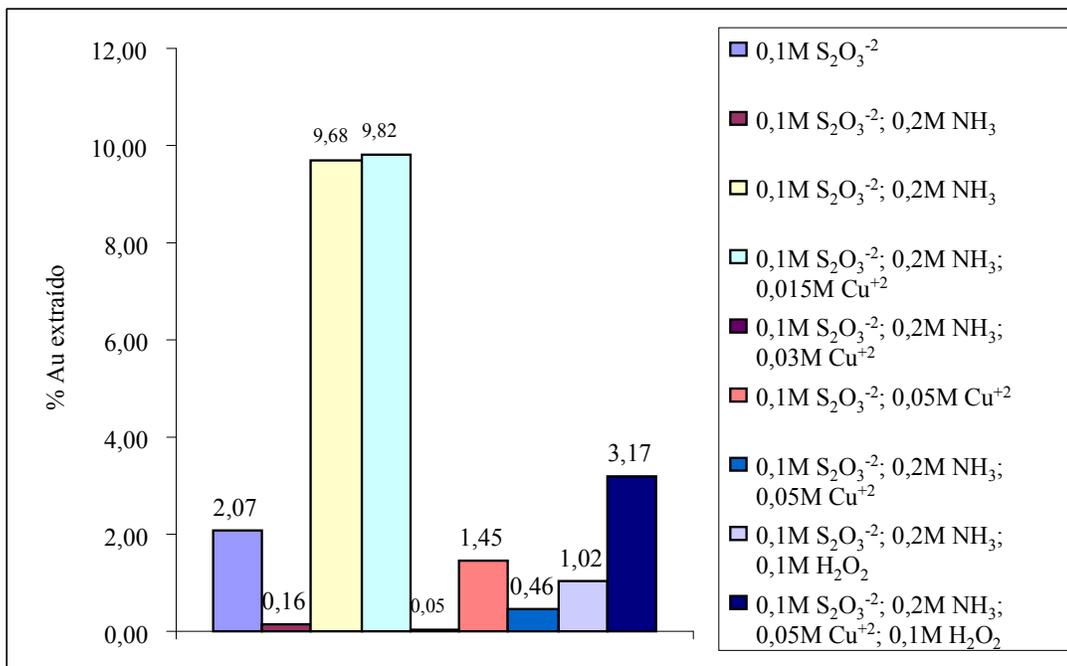


Figura 26: Gráfico comparativo entre os resultados da lixiviação do ouro utilizando soluções à base de tiosulfato de sódio 0.1M com diferentes concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.

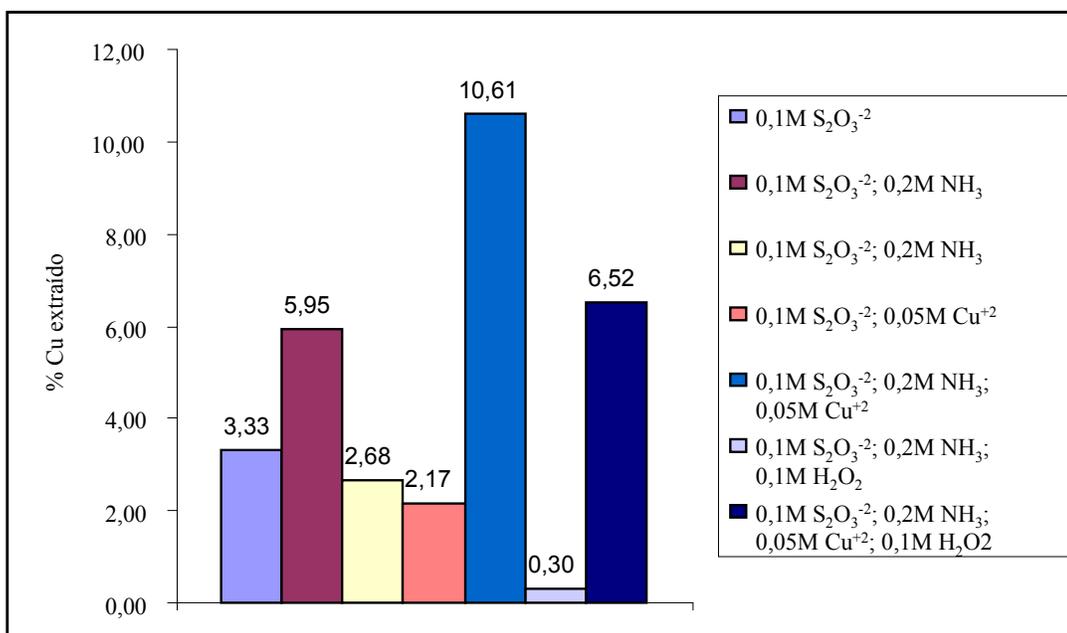


Figura 27: Gráfico comparativo entre os resultados da lixiviação do cobre utilizando soluções à base de tiosulfato de sódio 0.1M com diferentes concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.

Analisando os resultados acima observa-se que na lixiviação da prata houve pouca variação nos resultados e a máxima extração obtida foi de 3%.

Para os resultados da lixiviação do ouro pode-se observar que a máxima extração (9,8%) foi obtido no sistema que utilizou o agente lixiviante $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, o agente complexante NH_4OH e a adição do íon cúprico na forma de sulfato. Os resultados com a adição de 0,015M ou 0,03M de sulfato de cobre II ao sistema apresentaram resultados muito próximos, o que demonstra que não é necessário a adição de uma maior concentração deste íon, o que pode estar relacionado ao fato da nossa amostra já conter uma elevada concentração deste metal.

Na análise da lixiviação do cobre observou-se que o sistema contendo tiosulfato de sódio, hidróxido de amônio e 0,05M de sulfato de cobre(II) apresentou uma melhor eficiência (10,6%) na lixiviação de cobre.

Analisando todos os resultados que foram obtidos, conclui-se que nenhum dos processos analisados foi eficiente, pois em todos eles a quantidade do metal extraído foi pequena em relação à quantidade dos metais que restaram na amostra.

Analisando-se a extração do ouro e da prata em soluções contendo $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1M e NH_3 0,2M com diferentes concentrações de cobre (figura 28) observa-se que para a extração de ouro o efeito da concentração de cobre é importante, já para a prata a presença de íons Cu^{+2} não parece afetar as reações.

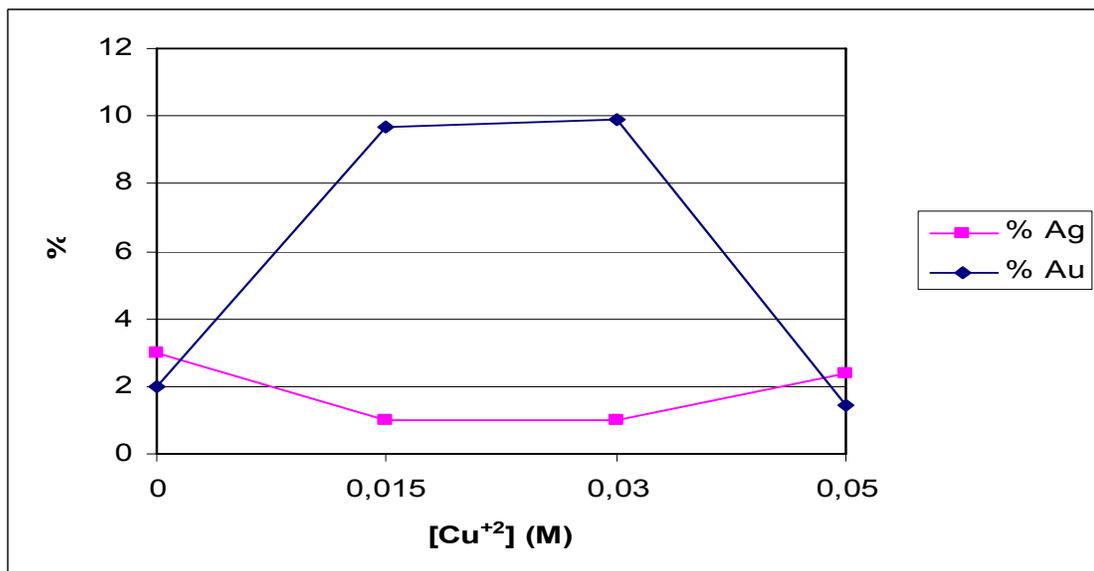


Figura 28: Efeito da concentração do cobre na extração do Au e Ag com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1M e NH_3 0,2M

Pode-se concluir, analisando-se a figura 28, que os melhores resultados para a extração do ouro foi conseguida quando a adição de íons cobre foi entre 0,015M e 0,03M. Este resultado é confirmado por resultados de estudos anteriores¹²⁰.

Os resultados obtidos utilizando como lixiviante o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,5M estão demonstrados nas figuras 29, 30 e 31.

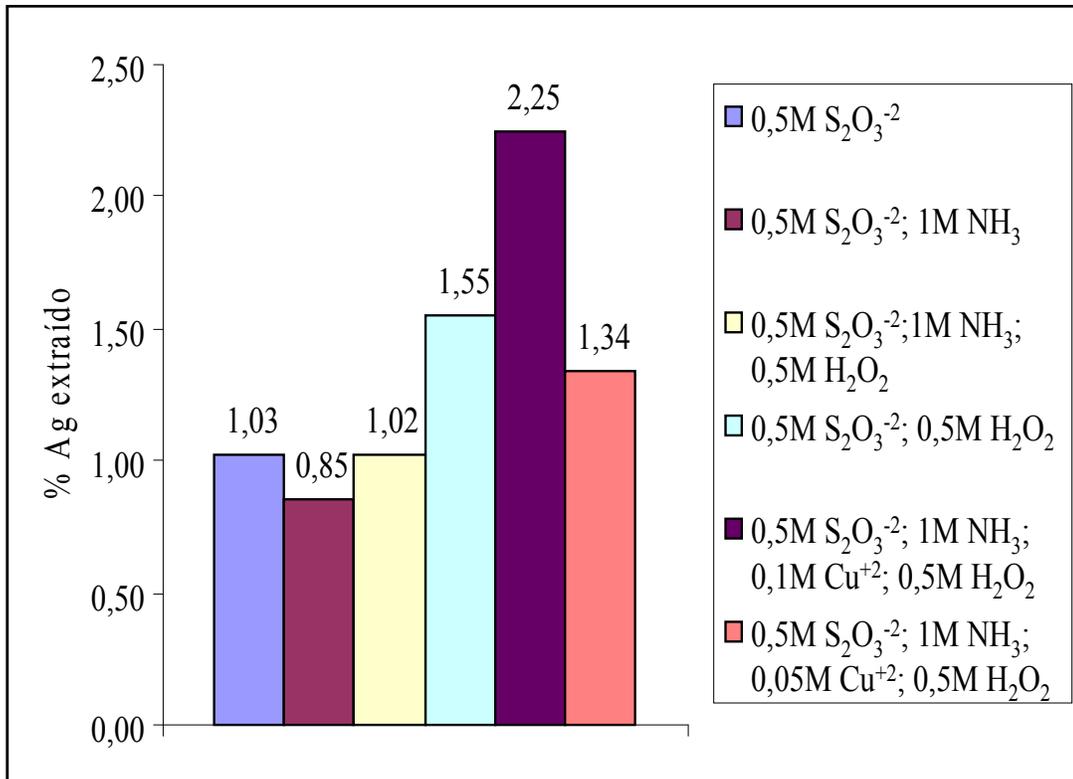


Figura 29: Gráfico comparativo entre os resultados da lixiviação da prata utilizando soluções à base de tiosulfato de sódio 0,5M com diferentes concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.

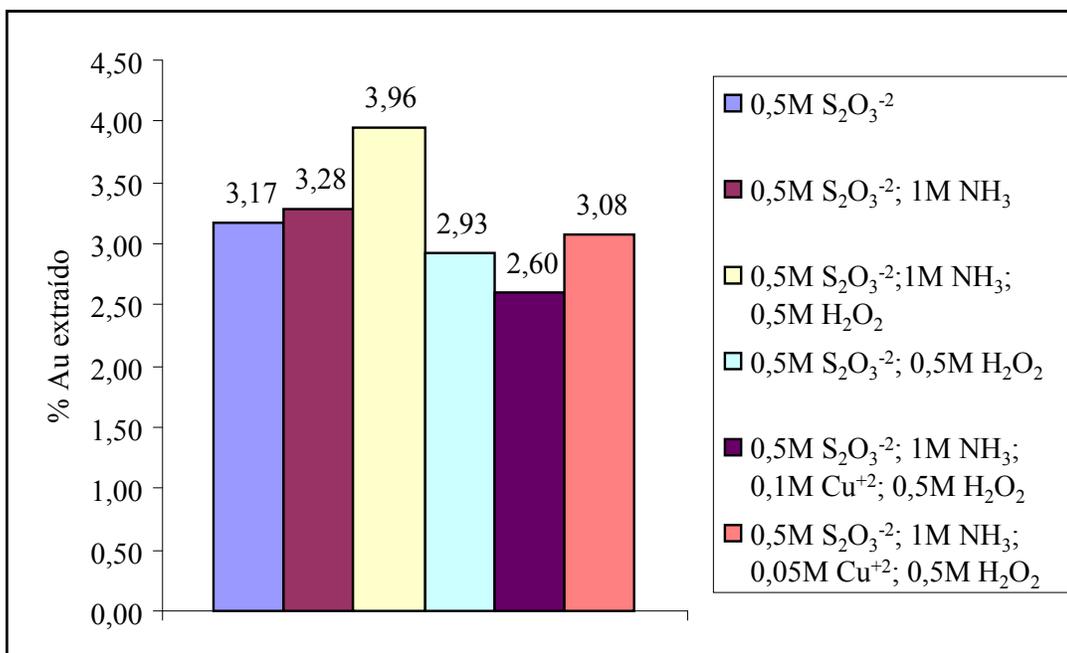


Figura 30: Gráfico comparativo entre os resultados da lixiviação do ouro utilizando soluções à base de tiosulfato de sódio 0,5M com diferentes concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.

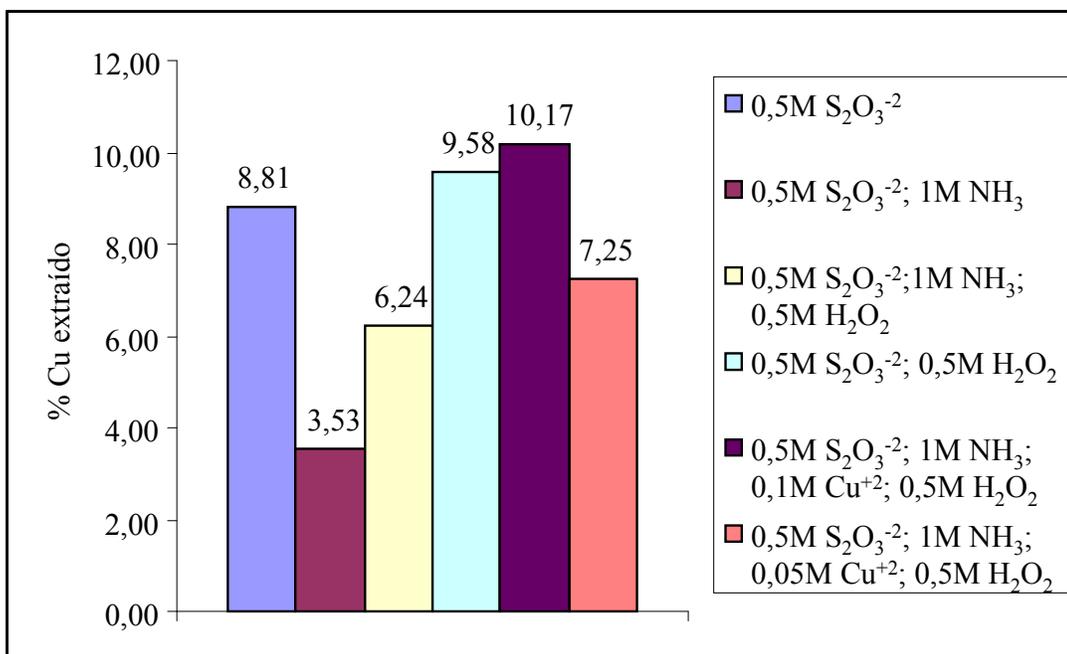


Figura 31: Gráfico comparativo entre os resultados da lixiviação do cobre utilizando soluções à base de tiosulfato de sódio 0,5M com diferentes concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.

Analisando-se os resultados obtidos na lixiviação das soluções à base de tiosulfato de sódio na concentração 0,5M nota-se que a melhor condição para a lixiviação do cobre (10,2%) foi o ensaio que utilizou o tiosulfato de sódio com adição de 1M de hidróxido de amônio, 0,1M de sulfato de cobre(II) e 0,5M de peróxido de hidrogênio. Os resultados obtidos na extração da prata não apresentaram diferenças significativas em seus resultados e a máxima extração foi de 2%.

Os resultados obtidos para a lixiviação do ouro com a solução à base de tiosulfato de sódio apresentaram resultados muito parecidos que variaram de 2,60 a 3,96% de extração. Estes resultados demonstram que quando utilizou-se uma maior concentração de tiosulfato e de amônia os resultados obtidos para a extração do ouro diminuíram, isto pode ser devido a lixiviação do ouro ser afetada diretamente pela variação da concentração de tiosulfato, íon cobre e amônia. A variação da concentração de tiosulfato de sódio interfere na estabilidade da formação de complexos com ouro. Se o sistema cobre-tiosulfato-amônia estiver numa razão muito baixa, o ouro metálico e o cobre poderão reagir e precipitar como sulfeto. Por outro lado, a utilização de tiosulfato numa concentração alta propicia o consumo do íon tiosulfato, o que pode causar um aumento na concentração da degradação dos produtos formando então sulfatos, tionatos e tetracionatos, o que também interfere na solubilização do ouro¹²⁰.

Comparando-se os resultados da lixiviação com soluções à base de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na concentração 0.5M e 0.1M percebe-se que os melhores resultados da lixiviação da prata e do cobre não apresentaram variações significativas nos resultados Já para os resultados do ouro os ensaios com tiosulfato de sódio na concentração 0.1M apresentaram uma maior eficiência do que para a concentração 0.5M.

Novamente na análise dos resultados que foram obtidos com todas as soluções, que utilizou-se como agente lixiviante soluções à base de tiosulfato de sódio, conclui-se que nenhum dos processos analisados foi eficiente, pois em todos eles a quantidade do metal extraído foi pequena em relação a quantidade dos metais inicialmente presente na amostra. Isto pode ter ocorrido pelo processo ser realizado somente em 4 horas, que pode não ter sido um tempo suficiente para que todas as reações acontecessem, assim não conseguindo dissolver um percentual maior dos metais. Observando-se resultados de estudos anteriores¹²⁰ verifica-se que ensaios realizados utilizando uma concentração de 0,12M de tiosulfato, 0,2M de amônia e 0,015M de íon cúprico conseguiu-se o resultado de 60% de extração do Au em 4 horas, e a análise da lixiviação de 10 horas aumentou a eficiência do processo, conseguindo

uma extração de 90%, o que demonstra que o tempo de reação apresenta variações nos resultados. O resultado obtido também pode ter relação com a temperatura utilizada nos ensaios, pois em todos os ensaios utilizou-se apenas temperatura ambiente, e talvez, como demonstrada em estudos anteriores a solubilidade dos metais, neste meio, seja mais eficaz num sistema que utilize aquecimento. Também pode-se observar que a quantidade de cobre extraído foi de aproximadamente 10% e como este metal concorre diretamente com os metais preciosos na reação com o tiosulfato, isto pode ter influenciado na lixiviação dos metais preciosos.

Foram realizados ensaios utilizando uma concentração de tiosulfato de sódio 1M e 2M. Os resultados destas lixiviações podem ser visualizados nas figuras 32,33 e 34.

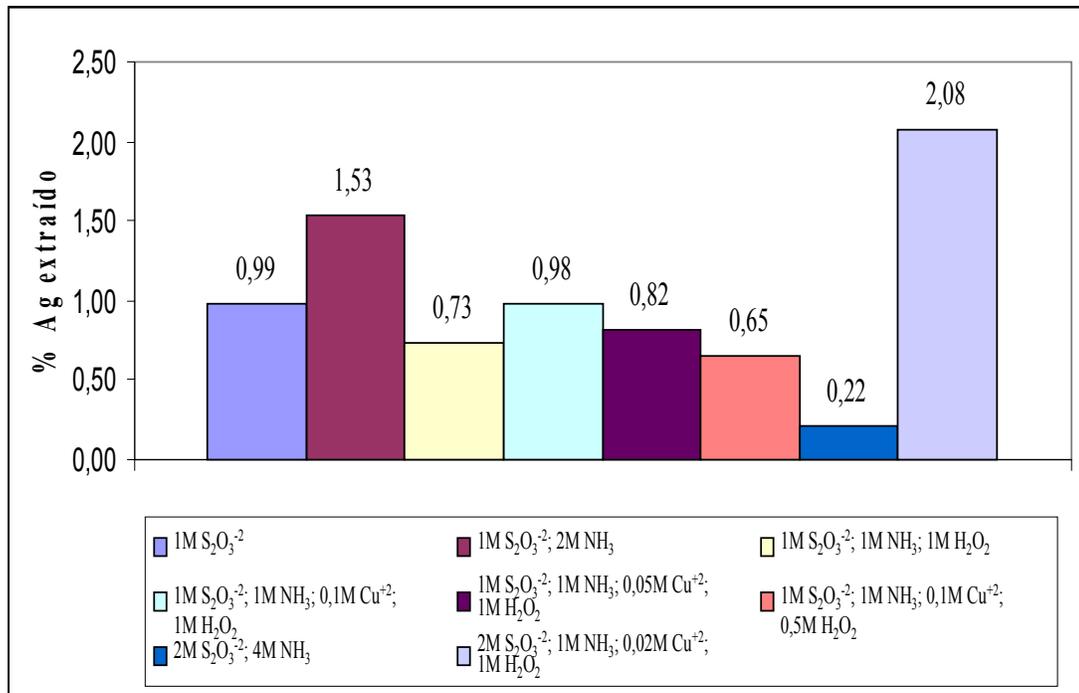


Figura 32: Gráfico comparativo entre os resultados da lixiviação da prata utilizando soluções à base de tiosulfato de sódio 1M com diferentes concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio

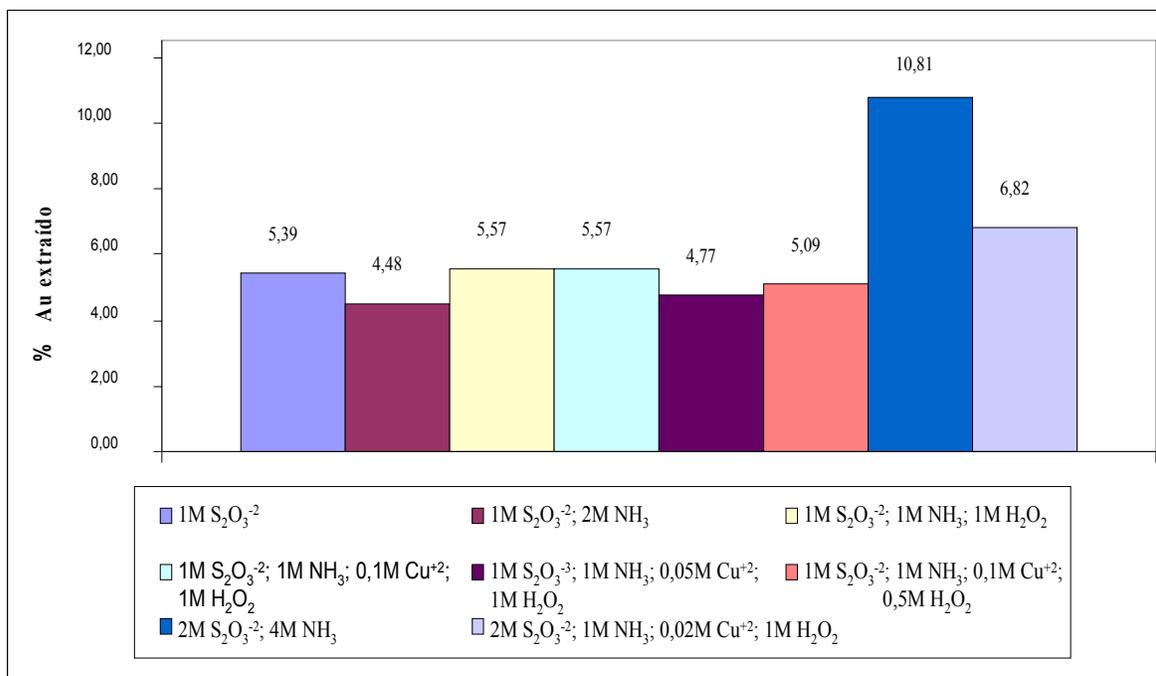


Figura 33: Gráfico comparativo entre os resultados da lixiviação do ouro utilizando soluções à base de tiosulfato de sódio 1M com diferentes concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio

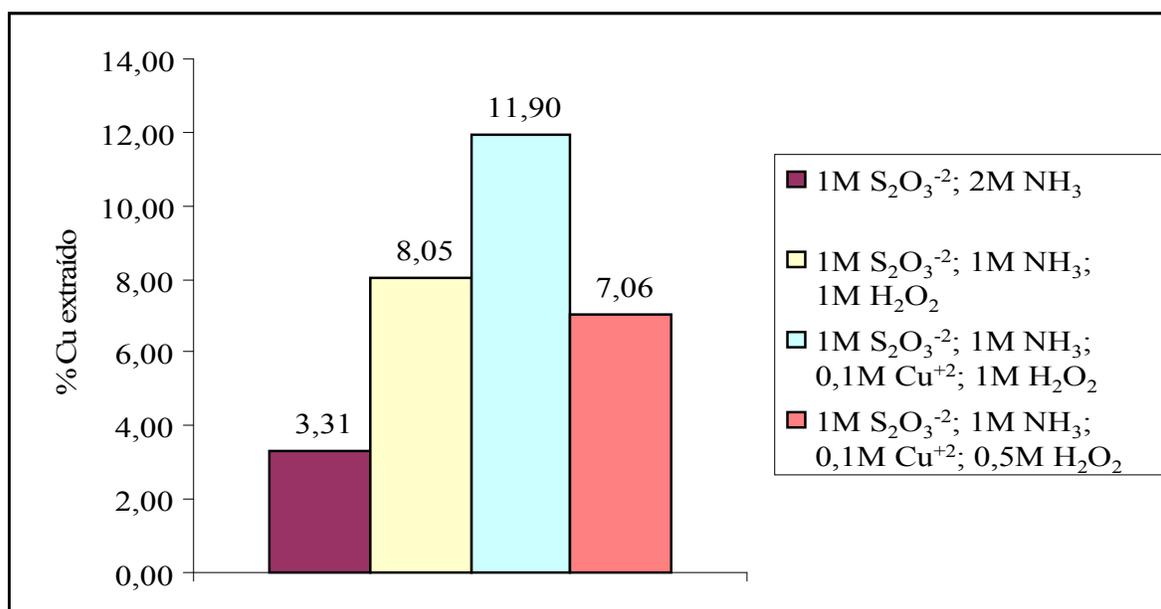


Figura 34: Gráfico comparativo entre os resultados da lixiviação do cobre utilizando soluções à base de tiosulfato de sódio 1M com diferentes concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.

Os resultados obtidos para a lixiviação da prata com soluções à base de tiosulfato mais concentradas não demonstraram uma maior eficiência, demonstrando assim que não é uma maior concentração de tiosulfato de sódio e amônia que faz melhorar a solubilização da prata. Também observa-se que os resultados obtidos em todos os ensaios são praticamente iguais, não chegando a nenhuma conclusão de qual condição de lixiviação seria melhor. Para o cobre o melhor percentual de extração foi de 11,9%,. Talvez, com uma maior dissolução do cobre, a eficiência do processo para a solubilização da prata possa ter diminuído, já que os dois elementos competem com os mesmos reagentes para suas reações.

Dos resultados obtidos para o ouro, a melhor condição de lixiviação extraiu 10,81% do ouro do sistema com uma condição de 2M de tiosulfato de sódio e 4M de hidróxido de amônio. Porém, de acordo com a literatura¹²⁰ uma maior concentração de amônia em um sistema com um alto pH pode formar compostos como Cu_2O , CuO e $(\text{NH}_4)_5\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)$ e desta forma atrapalhar na dissolução do ouro, passivando a superfície do metal, o que pode ter dificultado um melhor percentual de extração do metal. Observa-se que o resultado obtido 10,81% utilizando altas concentrações dos reagentes está muito próximo ao resultado de 9,92% do ensaio que utilizou concentrações bem menores dos reagentes, o que economicamente faria com que se utilizassem reagentes numa menor concentração.

Ao analisar todos os resultados obtidos podemos perceber que para a lixiviação da prata não se teve uma variação grande nos resultados.

Os resultados da lixiviação do ouro apresentou os melhores resultados utilizando o tiosulfato de sódio 0,1M e 2M. Como os resultados foram muito próximos deve-se investir no estudo para melhorar a eficiência do processo utilizando o tiosulfato de sódio 0,1M, pois o gasto com reagente será menor.

Para a solubilização do cobre, todas as concentrações de tiosulfato de sódio lixiviam aproximadamente 10% do cobre existente nos sistemas, não tendo uma condição que apresentou um melhor resultado.

Os resultados obtidos nas lixiviações com tiosulfato de sódio nas condições analisadas, não apresentaram uma eficiência boa para que industrialmente o tiosulfato de sódio possa substituir o reagente utilizado atualmente a base de cianeto.

5.2.3.3 Lixiviação das PCI's utilizando soluções lixiviantes à base de Tiosulfato de Amônio

Foram realizados ensaios utilizando como lixivante dos metais presentes na placas de circuito impresso de celulares soluções à base de tiosulfato de amônio, com concentrações que variaram de 0,1M a 1M. A este lixivante foi adicionado o hidróxido de amônio que age como um complexante, e tem como finalidade a redução do consumo do tiosulfato, o sulfato de cobre II que disponibiliza o íon cobre para catalisar a reação e o agente oxidante peróxido de hidrogênio.

Estas lixiviações foram realizadas numa temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 3$, durante 4 horas, utilizando agitação mecânica, numa proporção sólido/líquido 1/20, utilizando sempre uma quantidade de aproximadamente 10,0g de PCI's moída para cada ensaio.

O pH do sistema foi controlado entre 9,0 e 11,5, utilizando para isto, quando necessário, hidróxido de sódio (NaOH) ou com ácido sulfúrico (H_2SO_4), pois de acordo com estudos anteriores^{108, 112,117}, esta é a melhor faixa de pH para a lixiviação dos metais preciosos.

Para a análise dos dados com as lixiviações com soluções à base de tiosulfato de amônio vamos considerar os melhores resultados obtidos até o presente momento do estudo. Considera-se a quantidade total de prata contida nas PCI's o valor de 3493,65gAg/ton PCI que foi o valor obtido na lixiviação das PCI's com ácido nítrico. Para o ouro e o cobre, consideraremos o valor obtido na digestão com água-régia, 880,05gAu/tonPCI e 376,47kgCu/tonPCI

Os resultados obtidos nestes ensaios estão apresentados na tabela 14.

Tabela 14 – Resultados da lixiviação de prata, ouro e cobre das PCI's com soluções à base de tiossulfato de amônio com variações nas concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.

Ensaio	[S ₂ O ₃ ²⁻] (M)	[NH ₃] (M)	[Cu ⁺²] (M)	[H ₂ O ₂] (M)	Relação S/L	g _{Ag} / ton _{PCI}	g _{Au} / ton _{PCI}	kg _{Cu} / ton _{PCI}
42	0,1	-	-	-	1/20	5,51±3,3	13,12±5,3	7,68±0,8
43	0,1	0,2	-	-	1/20	74,05±2,2	10,82±0,3	18,90±8,1
44	0,1	0,2	-	0,1	1/20	39,53±9,7	4,12±3,0	30,80±13,1
45	0,1	-	0,015	-	1/20	234,85±31,6	33,17	N.A.
46	0,1	-	-	0,1	1/20	6,67±2,9	24,56	N.A.
47	0,1	0,2	0,015	0,1	1/20	88,91±21,4	5,06±0,3	32,11±13,7
48	0,1	0,2	0,015	-	1/20	259,08±26,7	14,29±1,2	75,53±1,3
49	0,5	-	-	-	1/20	20,36±6,7	28,11±7,6	29,34
50	0,5	1	0,015	-	1/20	1,19	7,77	20,09
51	0,5	-	0,015	-	1/20	21,91±5,3	53,10±19,7	27,68
52	0,5	-	-	0,1	1/20	15,64±2,5	24,59	N.A.
53	1	-	-	-	1/20	17,81±3,1	32,13±18,4	19,49
54	1	-	-	0,1	1/20	10,31±1,5	29,74	N.A.
55	1	-	0,015	-	1/20	55,73±23,4	62,66±2,5	60,04

* N.A. = Não analisado

Pode-se analisar os resultados das lixiviações dos metais em questão, quando há utilização do agente lixiviante (NH₄)₂S₂O₃ 0,1M, nas figuras 35, 36 e 37.

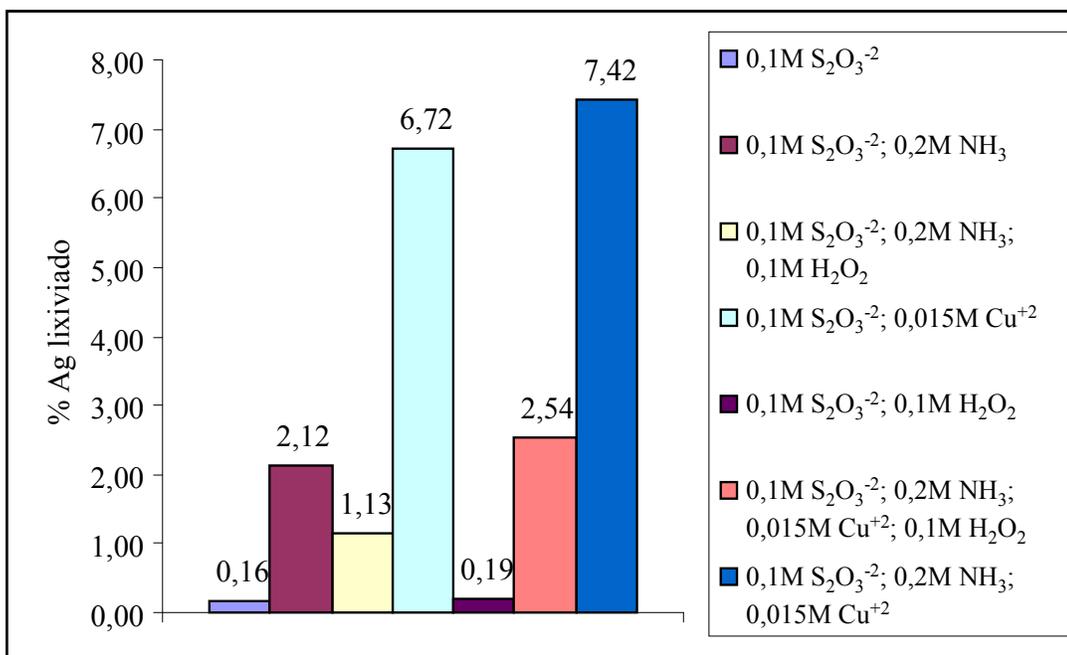


Figura 35: Gráfico comparativo entre os resultados da lixiviação da prata utilizando soluções à base de tiosulfato de amônio 0,1M com diferentes concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.

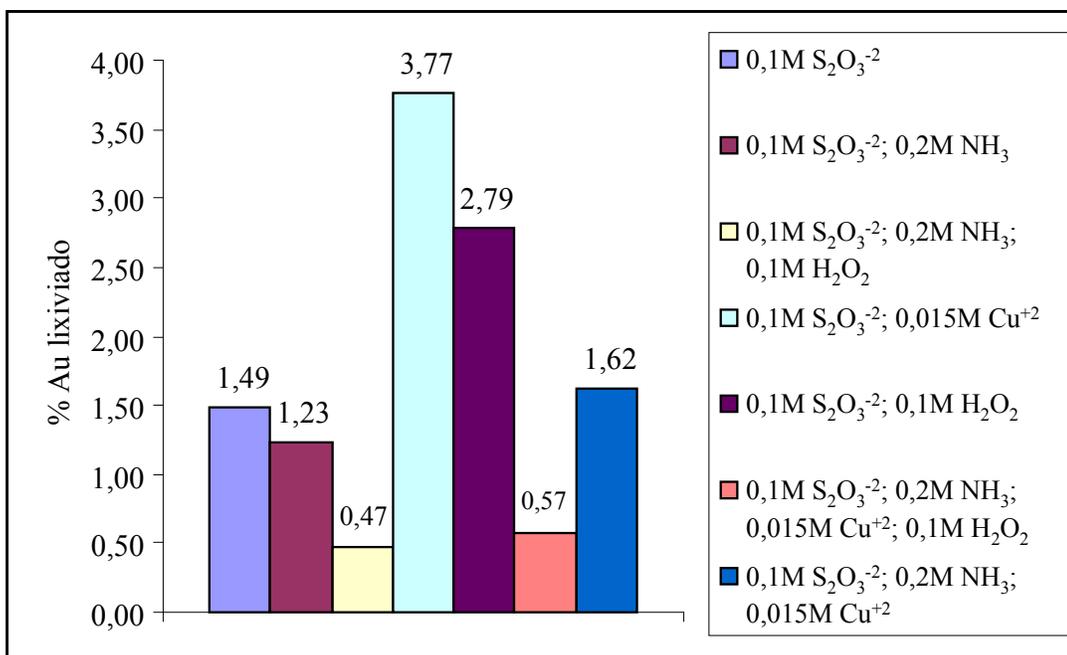


Figura 36: Gráfico comparativo entre os resultados da lixiviação do ouro utilizando soluções à base de tiosulfato de amônio 0,1M com diferentes concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.

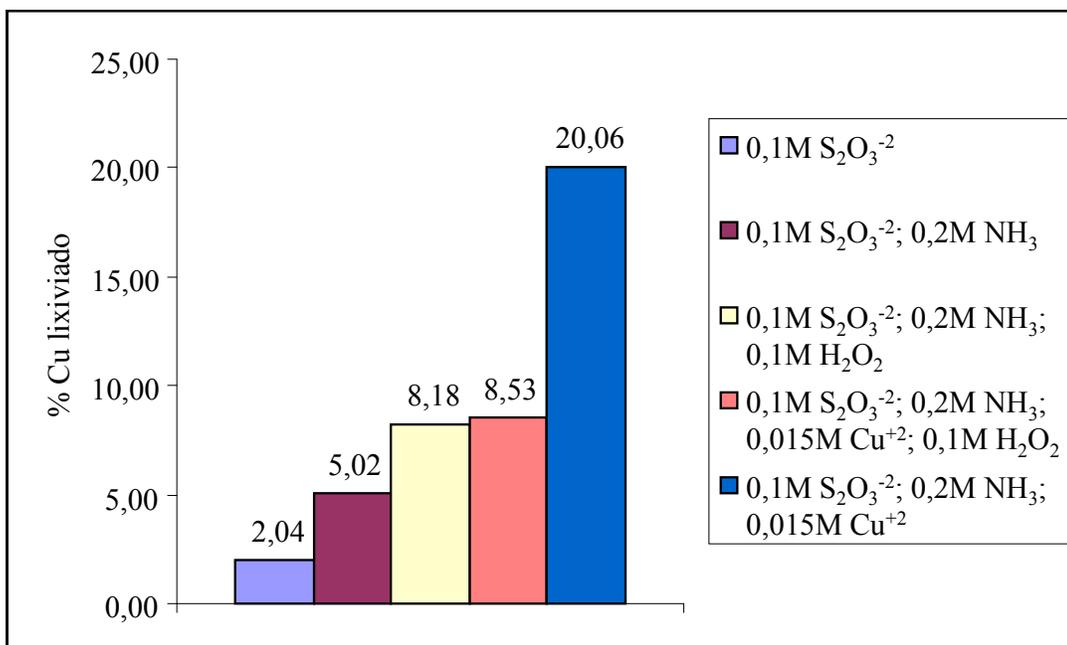


Figura 37: Gráfico comparativo entre os resultados da lixiviação do cobre utilizando soluções à base de tiosulfato de amônio 0,1M com diferentes concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.

Analisando os resultados obtidos a lixiviação utilizando soluções à base de tiosulfato de amônio a prata apresentou um maior percentual de extração (7%), quando comparado com os resultados obtidos na lixiviação utilizando soluções à base de com tiosulfato de sódio (3%).

Observa-se que a lixiviação do cobre também apresentou um maior percentual de extração (20%).

Para a lixiviação do ouro percebe-se que a extração do metal utilizando soluções à base de tiosulfato de amônio (3%) não foi tão eficiente quanto soluções à base de o tiosulfato de sódio (10%). Esta diferença de resultados pode ter acontecido devido o velocidade da dissolução do ouro depender da concentração do íon cúprico, amônia e tiosulfato na solução⁹⁷. O sistema para a oxidação do ouro numa solução contendo o íon cúprico-amônia-tiosulfato pode ser controlada quimicamente pois a velocidade da reação de oxidação do ouro decresce com o tempo, pela passivação do ouro metálico por produtos formados da reação entre o cobre e o tiosulfato¹²¹.

Realizou-se ensaios com soluções à base de tiosulfato de amônio na concentração de 0.5M e 1M. Podemos analisar os resultados das lixiviações dos metais em questão, quando há utilização do agente lixiviante $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.5M e 1M nas figuras 38, 39 e 40.

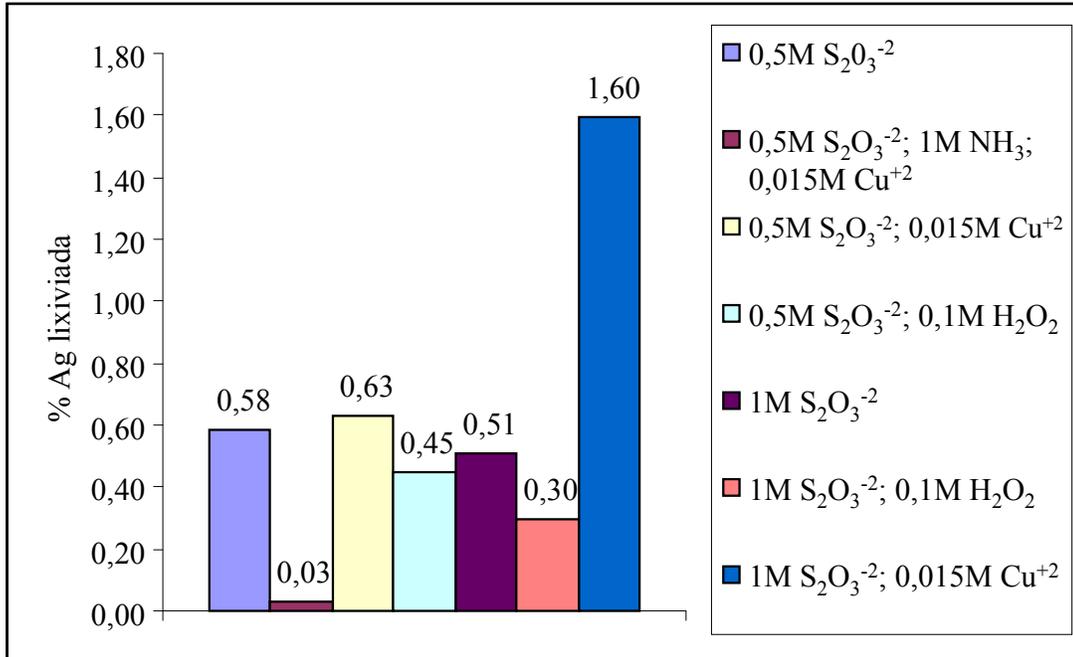


Figura 38: Gráfico comparativo entre os resultados da lixiviação da prata utilizando soluções à base de tiosulfato de amônio 0.5M e 1M com diferentes concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.

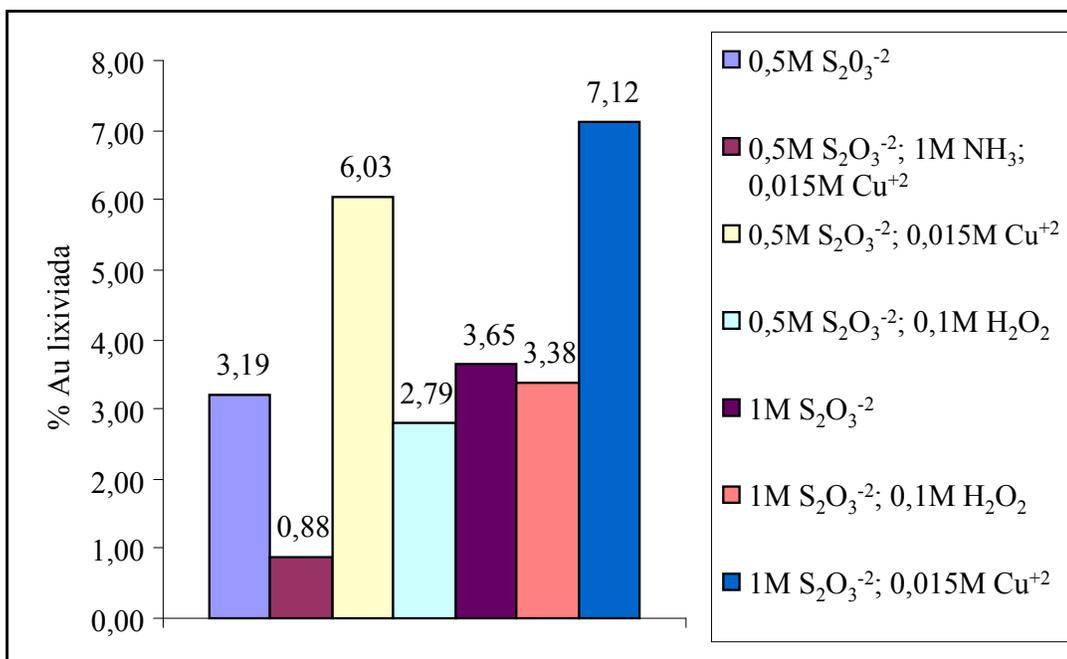


Figura 39: Gráfico comparativo entre os resultados da lixiviação do ouro utilizando soluções à base de tiosulfato de amônio 0.5M e 1M com diferentes concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.

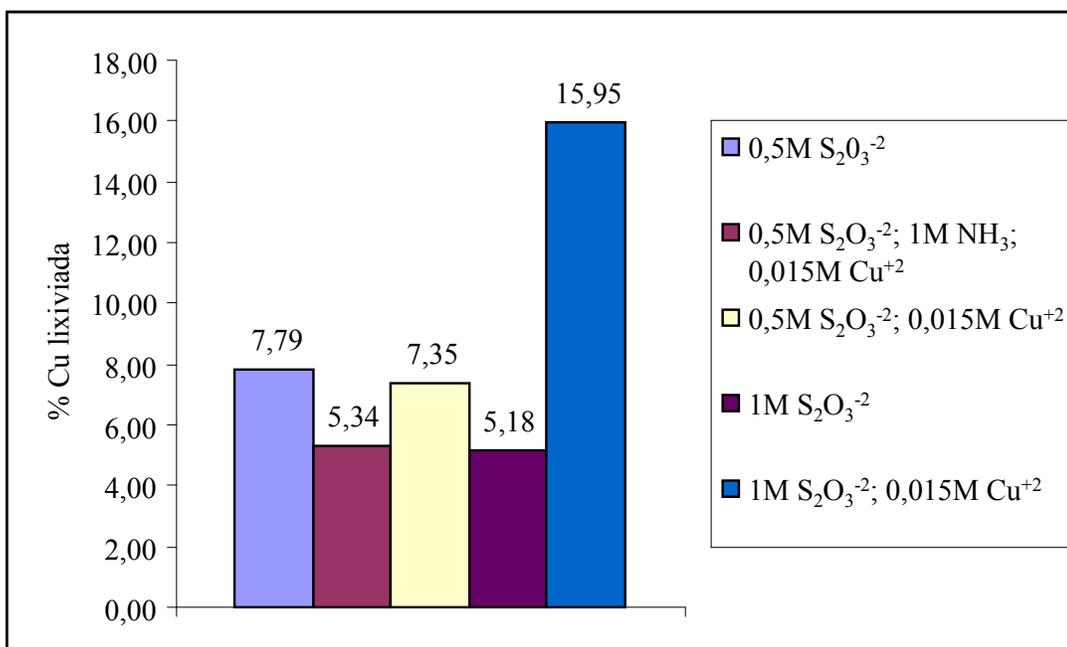


Figura 40: Gráfico comparativo entre os resultados da lixiviação do cobre utilizando soluções à base de tiosulfato de amônio 0.5M e 1M com diferentes concentrações de hidróxido de amônio, sulfato de cobre II e peróxido de hidrogênio.

Observa-se que quando aumentamos a concentração do tiosulfato de amônio e da amônia na solução o percentual de lixiviação da prata diminui. Os resultados obtidos demonstram pouca variação de valores finais de extração do metal.

Já para o ouro observa-se que com o aumento da concentração de tiosulfato de amônio e do íon cúprico na solução a eficiência do processo aumentou (7%) em relação aos resultados anteriores (3,7%) do tiosulfato de amônio. A adição de uma concentração maior de amônia não deixa que a superfície do ouro seja passivada, pois ela se adsorve em sua superfície, podendo assim reagir com outros metais presentes (Cu) para formar inicialmente o complexo amino¹⁰⁵, o que proporcionará uma maior lixiviação do ouro, que então poderá formar complexos com o tiosulfato.

Os resultados obtidos para a extração do cobre chegou num percentual de 15% quando utilizou uma alta concentração de tiosulfato de amônio na presença do íon cúprico.

Analisando os resultados obtidos com soluções à base de tiosulfato de sódio e soluções à base de tiosulfato de amônio, conclui-se que nenhum dos processos analisados foi eficiente, pois em todos eles a quantidade do metal extraído foi pequena em relação à quantidade dos metais que restaram na amostra. Uma das hipóteses para isto ter ocorrido foi pelo tempo de realização dos ensaios (4horas), que pode não ter sido tempo suficiente para que todas as reações acontecessem e assim não conseguindo dissolver um percentual maior dos metais. Outra possibilidade é que a quantidade máxima de cobre extraída foi de aproximadamente 20% e, como este metal está diretamente ligado as reações que acontecem com o ouro e a prata e o material lixiviado ainda possui muito cobre para ser dissolvido, isto pode ter influenciado negativamente na lixiviação dos metais preciosos. Também pode ter acontecido da superfície dos metais preciosos sofrerem reações de passivação, dificultando assim a sua extração. Outra hipótese que pode-se pensar é que a quantidade de reagente fornecida ao sistema não foi suficiente para todas as reações acontecerem.

Os resultados obtidos nas lixiviações com soluções à base de tiosulfato de sódio e soluções à base de tiosulfato de amônio apresentaram uma eficiência muito baixa para uma substituição industrial do reagente utilizado atualmente a base de cianeto.

O melhor resultado obtido na lixiviação do ouro em todos os ensaios realizados utilizando como agente lixiviante o tiosulfato foi a extração de 10% no sistema que utilizou tiosulfato de sódio 0,1M, hidróxido de amônio 0.2M e sulfato de cobre (II) 0.015M ou 0.03M. Para o ouro também apresentou a mesma eficiência de extração do metal (10,5%) o

processo que utilizou reagentes numa maior concentração, tiosulfato de sódio 2M e hidróxido de amônio 4M.

Para a prata, o melhor resultado para sua extração foi de 7,5% no sistema que utilizou o tiosulfato de amônio 0.1M, hidróxido de amônio 0.2M e sulfato de cobre (II) 0.015M.

Os resultados obtidos para a extração do ouro e da prata demonstram que a presença do íon cúprico na solução lixiviante aumenta a eficiência do processo.

A melhor condição para de extração do cobre (20%) analisada foi o sistema que utilizou tiosulfato de amônio 0.1M, hidróxido de amônio 0.2M e sulfato de cobre (II) 0.015M.

6. CONCLUSÕES

Com os ensaios realizados, pode-se concluir que a digestão das placas de circuito impresso de celular com água-régia apresentou resultados satisfatórios em relação a todos os metais estudados com exceção da prata, quando os resultados obtidos experimentalmente são comparados aos dados teóricos da quantidade de cada metal. Obteve-se os valores de 880mg de Au por tonelada de PCI e 376 kg de Cu por tonelada de PCI.

Realizando as lixiviações ácidas das PCI's chega-se a conclusão que o ácido nítrico é um ótimo agente lixiviante para a prata, pois consegue-se um percentual de aproximadamente 100% na solubilização de prata, ou seja 3494g de Ag por tonelada de PCI. Porém o ácido nítrico não apresentou resultados satisfatórios na lixiviação do Ouro. O ácido sulfúrico e o ácido clorídrico não obtiveram resultados efetivos para a lixiviação dos metais preciosos.

O Desplacante Galvastripper® demonstrou a quantidade de prata e ouro que consegue-se recuperar industrialmente, sendo para a prata em torno de 1500g Ag/Ton PCI e para o ouro 500 gAu/Ton PCI. A quantidade de Ag que o Desplacante consegue extrair das PCI é aproximadamente 50% do valor extraído com o ácido nítrico e a quantidade de ouro extraída com o deslocante é aproximadamente 60% da quantidade solubilizada pela água-régia.

Analisando-se todos os resultados obtidos na lixiviação com soluções à base de tiosulfato de sódio e soluções à base de tiosulfato de amônio verifica-se que os melhores resultados obtidos foram uma solubilização de 7,42% da Ag e 20,06% do Cu utilizando 0,1M de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,2M NH_4OH e 0,015M CuSO_4 . Para o Au, a melhor condição analisando custo/benefício foi a solubilização de 9,82% do metal utilizando uma condição de 0,1M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,2M NH_4OH e 0,015M CuSO_4 .

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar ensaios utilizando como lixiviante soluções à base de tiosulfato de sódio, utilizando parâmetros diferentes::

⇒ tempo

⇒ temperatura

⇒ relação S/L.

2. Realizar ensaios utilizando como lixiviante soluções à base de tiosulfato de amônio, utilizando parâmetros diferentes::

⇒ tempo

⇒ temperatura

⇒ relação S/L.

3. Estudar a eficiência de outros lixiviantes como a tiouréia e o tiocianato.

4. Com a solução dos metais dissolvidos realizar um estudo eletroquímico para avaliar o potencial de redução seletivo para a prata.

5. Realizar um estudo eletroquímico para descobrir o potencial de redução seletivo do ouro.

6. Realizar ensaios de eletrorecuperação para avaliar a porcentagem de recuperação do ouro e da prata.

7. Realizar estudos com lixiviação com tiosulfato de sódio e tiosulfato de amônio seqüencial, utilizando vários estágios, analisando sua eficiência.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ 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* 31 (2011) 2536-2545.
- ² 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* 31, (2011) 2553-2558.
- ³ Hall, W. J., Williams, P. T., "Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards". *Resources, Conservation and Recycling* 51 (2007) 691-709.
- ⁴ Tuncuk, A., Akcil, A., Yazici, E. Y., Devici, H. "Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hidrometallurgy in recycling" *Minerals Engineering*, 25, January, (2012) 28-37.
- ⁵ He, W., Li, G., Ma, X., Wang, H., Huang, J., Xu, M., Huang, C., "WEEE recovery strategies and the WEEE treatment status in China. *Journal of Hazardous Materials B1* 36 (2006) 502-512.
- ⁶ Khetriwal, D. S., Kraeuchi, P., Widmer, R., "Producer responsibility for e-waste management: key issues consideration e learning from the Swiss experience". *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 153-165.
- ⁷ United States Environmental Protection Agency (EPA). "Statistics on the Management of Used and End-of-Life Electronics" Disponível em: <http://www.epa.gov/wastes/conservation/materials/recycling/manage.htm> Acessado em 31/07/2012.
- ⁸ Veit, H. M., Bernardes, A. M., Ferreira, J. Z., Tenório, J. A. S., Malfatti, C. de F. "Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy". *Journal of Hazardous Materials B* 137 (2006) 1704-1709.
- ⁹ Cui, J., Zhang, L., "Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review". *Journal of Hazardous Materials* 158 (2008) 228-256.
- ¹⁰ Cui, J., Forssberg, E., "Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review". *Journal of Hazardous Materials* 99(3) (2003) 243-263.
- ¹¹ UNEP – "Sustainable Innovation and Technology Transfer Industrial Sector". *Studies Recycling-From E-Waste To Resources*. Julho, 2009.
- ¹² Delfini, M., Ferrini, M., Manni, A., Massacci, P., Piga, L., Scoppettuolo, A., "Optimization of Precious Metal Recovery from Waste Electrical and Electronic Equipment Boards". *Journal of Environmental Protection* 2 (2011) 675-682.
- ¹³ ITU, "Measuring the Information Society" A report from the International Telecommunication Union (2009) Page 3. Disponível em: http://www.itu.int/itu-D/ict/publications/idi/material/2009MIS2009_w5.pdf. acessado em agosto de 2012.
- ¹⁴ Teleco, Inteligência em Telecomunicações. Disponível em <http://www.teleco.com.br>, acessado em agosto de 2012.
- ¹⁵ Anatel (Agência Nacional de Telecomunicação) disponível em www.anatel.gov.br/portal. Acessado em outubro de 2012.
- ¹⁶ Mawakdiye, A., "Meio Ambiente – Poluição Eletrônica". *Revista da Indústria*, 129(7) (2007) 50-53.
- ¹⁷ BASEL/MPPI, Mobile phone partnership initiative MPPI, Guidance: environmentally sound management of end-of-life mobile phone, The Basel Convention on the control of transboundary movements of hazardous waste and their disposal, Draft 4.1A Guidance, Basel Convention/UNEP, 2004, April, p. 21.

-
- ¹⁸ Veit, H. M., “Emprego do Processamento Mecânico na Reciclagem de Placas de Circuito Impresso”. Dissertação para obtenção do título de mestre – UFRGS. Porto Alegre, 2001.
- ¹⁹ República federativa do Brasil. Lei 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei 12.305, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Diário Oficial da União, nº147. Brasília, 3 de agosto de 2010.
- ²⁰ Estado de São Paulo. Lei nº 13.576, de 6 de julho de 2009. Institui normas e procedimentos para a reciclagem, gerenciamento e destinação final do lixo tecnológico. Diário de São Paulo, nº 125. São Paulo, 7 de Julho de 2009.
- ²¹ Gloe, K., Mühl, P., Knothe, M. “Recovery of precious metals from electronic scrap, in particular from waste products of the thick-layer technique”. Hydrometallurgy, 25 (1990) 99-110.
- ²² Kumar, V., Bee, D. J., Shirodkar, P. S., Tumkorr, S., Betting B. P., Sutherland, J. W., “Towards sustainable product and material flow cycles: identifying barriers to achieving products multi-use and zero waste”. In: Proceeding of IMECE 2005. 2005 ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition.
- ²³ Commkssion of the European Communities, Directive 2002/96/Ec of the European Parliament and the Council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE), Off. J. Eur. Union L37 (2003) 24-38.
- ²⁴ European Commission-RoHs Directive, Directive 2002/95/EC of European Parliament and of the council on the Restriction of the use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment, Brussels, Belgium, European Commission, 2003.
- ²⁵ Cheng, C. Q., Yang, F., Zhao, J., Wang, L. H., Li, X. G., “Leaching of heavy metal elements in solder alloys”. Corrosion Science 53 (2011) 1738-1747.
- ²⁶ Lim, S. R., Schoenung, J. M., “Human health and ecological toxicity potentials due to heavy metal content in waste electronic device with flat panel display”. Journal of Hazardous Materials 177 (2010) 251-259.
- ²⁷ Wu, B. Y., Chan, Y. C., Middendorf, A., Gu, X., Zhong, H. W. “Assessment of toxicity potential of metallic elements in discarded electronics: A case study of mobile phones in China”. Journal of Environmental Science 20 (2008) 1403-1408.
- ²⁸ Tenório, J. A. S., Menetti, R. P., Chaves, A. P.”Production of non-ferrous metallic concentrates from electronic scrap”. In: TMS Annual Meeting, Orlando, EUA, (1997) 505-509.
- ²⁹ Schulep, M., Hagelueken, C., Kuehr, R., Magalini, F., Maurer, C., Meskers, C., Mueller, E., Wang, F. “Recycling – From e-waste to resources, Final report.” United Environment Programme e United University, 2009.
- ³⁰ Das, A., Vidyadhar, A., Mehrotra, S. P., “A novel flowsheet for the recovery of metal values from waste printed circuit boards”. Resources, Conservations and Recycling 53 (2009) 464-469.
- ³¹ Huisman, J., Magalini, F., Kueler, R., Maurer, C., Ogilvie, S., Poll, J., Delgado, C., Artim, E., Szlezak, J., Stevels, A., (2008). “Review of Directive 2002/96 on waste electrical and electronic equipment (WEEE)”. Bonn: United Nations University, 2007,
- ³² Zhang, h. C., Li, J., Shrivastava, P., Gao, Z. “Printed Circuit board recycling: A state-of-the-Art Survey”. IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, 27 (1) (2004).
- ³³ Petranikova, M., Orac, C., Miskufova, A., Havlik, T. “Hydrometallurgical treatment of printed wiring boards from used computers after pyrolytic treatment. In: European Metallurgical Conference, Innsbruck, Austria July (2009).

-
- ³⁴ Syed, S., "A green technology for recovery of gold from non-metallic secondary sources". *Hydrometallurgy* 82 (2006) 48-53.
- ³⁵ United Nations Environment Programme (UNEP), StEP Task Force "ReCycle" Recycling – From E-waste to Resources, United Nations Avenue, Gigiri PO Box 30552, 00100 Nairobi, Kenya. <www.unep.org/PDF/PressReleases/E`Waste_publication_screen_FINALVERSION-sml.pdf>, 2009 (accessed on December 2010)
- ³⁶ Andrea, A., Andersen, O., "Life cycle assessment of consumer products-are they consistent?" *Int. J. Life Cycle Assess.* 15 (2010) 827-836.
- ³⁷ Mayers, C. K., France, C. M., Cowell, S. J., "Extended producer responsibility for waste electronics: an example of printer recycling in the United Kingdom". *J. Ind. Ecol.* 9 (2005) 169-189.
- ³⁸ Park, P., Tahara, K., Jeong, I., Lee, K., "Comparison of four methods for integrating environmental and economic aspects in the end-of-life stage of a washing machine". *Resour. Conserv. Recycl.* 48 (2006) 71-85.
- ³⁹ Yoo, J. M., Jeong, J., Yoo, K., Lee, J., Kim, W., "Enrichment of the metallic components from waste printed circuit boards by mechanical separation process using a stamp mill". *Waste Management* 29 (2009) 1132-1137.
- ⁴⁰ Zhang, S., Forssberg, E., "Mechanical separation-oriented characterization of electronic scrap". *Resources Conservation and Recycling* 21 (1997) 247-269.
- ⁴¹ Zhao, Y., Wen, X., Li, B., Tao, D., "Recovery of copper from printed circuit boards". *Minerals and Metallurgical Processing* 21 (2) (2004) 99-102.
- ⁴² Li, J., Shrivastava, P., Gao, Z., Zhang, H. C., "Printed circuit board recycling: a state-of-the-art survey". *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing* 27 (1) (2004) 33-42.
- ⁴³ Bigun, M., Brogaard, L., Christensen, T. H., "Metal recovery from high-grade WEEE: A life cycle assessment". *Journal of Hazardous Materials* 207-208 (2012) 8-14.
- ⁴⁴ Galbraith, P., Devereux, J., L., "Beneficiation of printed wiring boards with gravity concentration". In: *IEEE International Symposium on Electronics & the Environment*, 6-9 May (2002) 242-248.
- ⁴⁵ Dalrymple, I., Wright, N., Kellner, R., Bains, N., Geraghty, K., Goosey, M., Lightfoot, L., "An integrated approach to electronic waste (WEEE) recycling". *Circuit World* 33 (2) (2007) 52-58.
- ⁴⁶ Duan, C., Wen, X., Shi, C., Zhao, Y., Wen, B., He, Y., "Recovery of metals from waste printed circuit boards by mechanical method using a water medium". *Journal of Hazardous Materials* 166(1) (2009) 478-482.
- ⁴⁷ Ogunninyi, L. O., Vermaak, M. K. G., "Investigation of froth flotation for beneficiation of printed circuit boards comminution fines". *Minerals Engineering* 22 (4) (2009) 378-385.
- ⁴⁸ Syed, S., "Aqueous Gold Recovery Techniques from Spent Sources". Published by Deutsche Nationalbibliothek: The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie (2012).
- ⁴⁹ Hagelüken, C., "Recycling of electronic scrap at Umicore precious metals refining". *Acta Metallurgica Slovaca* 12 (2006) 111-120.
- ⁵⁰ Hagelüken, C., "Improving metal returns and eco-efficiency in electronics recycling – a holistic approach for interface optimization between pre-processing and integrated metals smelting and refining". In *IEEE International Symposium on Electronics & the Environment*, 8-11 May, San Francisco (2006) 218-233.
- ⁵¹ Yoo, J. M., Jeong, K., Kim, W., "Enrichment of the metallic components from waste printed circuit boards by a separation process using a stamp mill". *Waste Management* 29 (2009) 1132-1137.

-
- ⁵² Sum, E. Y. L., “The recovery of metals from electronic scrap”, *JOM* (1991) 53-61.
- ⁵³ Yazici, E. Y., Deveci, H., “Recovery of metals from E-waste”. *The Journal of the Chamber of Mining Engineers of Turkey* 48 (3) (2009) 3-18.
- ⁵⁴ Vapur, H., Bayat, O., Mordogan, H., Poole, C., “Effects of stripping parameters on cyanide recovery in silver leaching operations”. *Hydrometallurgy* 77 (2005) 279-286.
- ⁵⁵ Jeffrey, M. I., Breuer, P. L., Chu, C. K., “The importance of controlling oxygen addition during the thiosulfate leaching of gold ores”. *Int. J. Miner. Process.* 72 (2003) 323-330.
- ⁵⁶ Chandra, I., Jeffrey, M. I., “ An electrochemical study of the effect of additives and electrolyte on the dissolution of gold in thiosulfate solutions”, *Hydrometallurgy* 73 (2004) 305-312.
- ⁵⁷ Grosse, A. C., Dicoski, G. W., Shaw, M. J., Haddad, P. R., “Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors (a review)”. *Hydrometallurgy* 69 (2003) 1–21.
- ⁵⁸ Molleman, E., Dreisinger, D., “The treatment of copper-gold ores by ammonium thiosulfate leaching”. *Hydrometallurgy* 66 (2002) 1-21.
- ⁵⁹ Groenewald, T., “Potential applications of thiourea in the processing of gold”, *Journal of the Southern Africa Institute of Mining and Metallurgy* 77 (1977) 217,223.
- ⁶⁰ Baláz, P., Ficeriová, J., Sepelák, V., Kammel, R., “Thiourea leaching of silver from mechanically activated tetrahedrite”. *Hydrometallurgy* 43 (1996) 367-377.
- ⁶¹ Tran, T., Lee, K., Fernando, K., “Halide as an alternative lixiviant for gold processing – an update. In : Yong, C.A., Twidwell, L. G., Anderson, C. G. (Eds), *Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects*”. The Minerals, Metal and Materials Society, Warrendale, PA, USA (2001) 501-508.
- ⁶² Monhemius, A. J., Ball, S. P., “Leaching of Dominican gold ores in iodide catalysed thiocyanate solutions” *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C* 104 (1995) C117-C124.
- ⁶³ Yang, S., Chen, G., Cai, Y., Guo, H., Yao, W., Tang, M., “ Selective leaching of silver-rich residue in NH_4SCN solution under oxygen pressure”. *Separation and Purification Technology* 77 (2011) 1-6.
- ⁶⁴ Lee, C. H., Tang, L. W., Popuri, S. R., “A study on the recycling of scrap integrated circuits by leaching. *Waste Management & Research* (2010) 1-9.
- ⁶⁵ Huang, K., Guo, J., Xu, Z., “Recycling of waste printed circuit boards: a review of current technologies and treatment status in China”. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2-3) (2009) 399-408.
- ⁶⁶ Bhat, V., Rao, P., Patil, Y., “Development of an integrated model to recover precious metals from electronic scrap – A novel strategy for e-waste management”. *Procedia – Social and Behavioral Sciences* 37 (2012) 397-406.
- ⁶⁷ Hilson, G., Monhemius, A. J., “Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future”. *Journal of Cleaner Production* 14 (12-13) (2006) 1158-1167.
- ⁶⁸ Briones, R., Lapidus, G. T. “The leaching of silver sulfite with the thiosulfate-ammonia-cupric ion system”. *Hydrometallurgy* 50. 1998. p.243-260.
- ⁶⁹ Chu, C. K., Breuer, P. L., Jeffrey, M. I., “The impact of thiosulfate oxidation products on the oxidation of gold in ammonia thiosulfate solutions”. *Minerals Engineering* 16 (2003) 265-271.
- ⁷⁰ Kasper, A. C., Berselli, G. B. T., Petter, P. M. H., Veit, H. M., “Extração Hidrometalúrgica de Ouro proveniente de sucatas de Placas de Circuito Impresso de telefones celulares” 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012, 9337-9344.

-
- ⁷¹ Öncel, M. S., Ince, M., Bayramoglu, M., “Leaching of silver from solid waste using ultrasound assisted thiourea method”. *Ultrasonics Sonochemistry* 12 (2005) 237-242.
- ⁷² Trindade, R. B. E. & Barbosa Filho, O., “Extração de Ouro – Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente. Rio de Janeiro, 2002.
- ⁷³ Jeffrey, M. I., Linda, L., Breuer, P. L., Chu, C. K., “A kinetics and electrochemical study of the ammonia cyanide process for leaching gold in solutions containing copper”. *Minerals Engineering* 15 (2002) 1173-1180.
- ⁷⁴ Deitz, G. A., Halpern, J., “Reaction of silver with aqueous solutions of cyanide and oxygen”. *J. Met.* (1953) 1109-1116.
- ⁷⁵ Senanayake, G., “The cyanidation of silver metal: Review of kinetics and reaction mechanism”. *Hydrometallurgy* 81 (2006) 75-85.
- ⁷⁶ Arikado, T., Iwakura, C., Yoncyama, H., Tamura, H., “Anodic oxidation of potassium cyanide on the graphite electrode”. *Electrochim Acta* 21 (1976) 1021-1027.
- ⁷⁷ Jeffrey, M. I., “Kinetic aspects of gold and silver leaching in ammonia-thiosulfate solutions.” *Hydrometallurgy* 60 (2001) 7-16.
- ⁷⁸ Koyama, K., Tanaka, M., Lee, J. C., “Copper leaching behavior from waste printed circuit boards in ammoniacal alkaline solution”. *Materials Transactions* 47 (7) (2006) 1788-1792.
- ⁷⁹ Quinet, P., Proost, J., Van Lierde, A., “Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes”. *Minerals Metallurgical Process* 22 (2005) 17-22.
- ⁸⁰ Sheng, P. P., Etsell, T. H., “Recovery of gold from computer circuit board scrap using aquaregia”. *Waste Management and Research* 25 (2007) 380-383.
- ⁸¹ Park, Y. J., Fray, D. J., “Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 1152-1158.
- ⁸² Kristofova, D., Karnik, T., “Hydrometallurgical extraction of gold from electronic waste”. *Minerals Alov.* 28 (5) (1996) 429-430.
- ⁸³ Petter, P. M. H., Bernardes, A. M., Veit, H. M., “Recuperação de metais preciosos das placas de Circuito Impresso de Celulares utilizando lixiviantes alternativos” 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012, 9304-9311
- ⁸⁴ Petter, P. M. H., Brito, D. O., Veit, H. M., Bernardes, A. M., “Estudo de lixiviantes alternativos para a extração de metais de Placas de Circuito Impresso”. VIII Simpósio Internacional da Qualidade Ambiental, ID 461 – 1-10.
- ⁸⁵ Holloway, P. C., Merriam, K. P., Etsell, T. H., “Nitric acid leaching of silver sulphide precipitates”. *Hydrometallurgy* 74 (2004) 213-220.
- ⁸⁶ Lee, C. K., Rhee, K. I., Sohn, H. J., “Recovery of gold from electronic scrap by hydrometallurgical processes”. *Chawon Risakring* 6 (3) (1997) 36-40.
- ⁸⁷ Pereira, H. A. B. S., Iano, F. G., Silva, T. L., Oliveira, R. C., Menezes, M. L., Buzalaf, M. A. R., “Recovery of silver residues from dental amalgam”. *J Appl Oral Sci* 18 (2) (2010) 121-126.
- ⁸⁸ Ajiwe, V. I. E., Anyadiegwu, I. E. “Recovery of silver from industrial waste, cassava solution effects”. *Separation and Purification Technology* 18 (2000) 89-92.

-
- ⁸⁹ Menucci, A., Scott, K., “Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards”. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77 (2002) 449-457.
- ⁹⁰ Feng, D., Deventer, J. S. J. van, “Thiosulphate leaching of gold in the presence of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)”. *Minerals Engineering* 23 (2010) 143-150.
- ⁹¹ Chandra, I., Jeffrey, M. I., “ An electrochemical study of the effect of additives and electrolyte on the dissolution of gold in thiosulfate solutions”, *Hydrometallurgy* 73 (2004) 305-312.
- ⁹² Grosse, A. C., Dicoski, G. W., Shaw, M. J., Haddad, P. R., “Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors (a review)”. *Hydrometallurgy* 69 (2003) 1–21.
- ⁹³ Aylmore, M. G., Muir, D. M., “Thiosulfate leaching of gold – a review”. *Minerals Engineering* 12 (2) (2001) 135-174.
- ⁹⁴ Langhans, J.W.J., Lei, K.P.V., Carnahan, T.G., “Copper-catalysed thiosulfate leaching of low-grade gold ores”. *Hydrometallurgy* 29 (1992) 191– 203.
- ⁹⁵ Wan, R.Y., Brierley, J.A., “Thiosulfate leaching following biooxidation pretreatment for gold recovery from refractory carbonaceous–sulfidic ore”. *Minerals Engineering* 49 (8) (1997) 76– 88.
- ⁹⁶ Alonso, A. R., Lapidus, G. T., González, I., “A strategy to determine the potencial intervalo for selective silver electrodeposition from ammoniacal thiosulfate Solutions”. *Hydrometallurgy* 85 (2007) 144-153.
- ⁹⁷ Senanayake, G., “Analysis of reaction kinetics, speciation and mechanism of gold leaching and thiosulfate oxidation by ammoniacal copper(II) solutions”. *Hydrometallurgy* 75 (2004) 55-75.
- ⁹⁸ Zang, S., Nicol, M.J., “An electrochemical study of dissolution of gold in thiosulfate solutions: Part I. Alkaline solutions”. *Journal of Applied Electrochemistry* 33 (2004) 767-775.
- ⁹⁹ Jeffrey, M. I., Watling, K., Hope, G. A., Woods, R., “identification of surface species that inhibit and passivate thiosulfate leaching of gold”. *Minerals Engineering* 21 (2008) 443-452.
- ¹⁰⁰ Ter-Arakelyan, K. A., Bagdasaryan, K. A., Oganyan, A. G., Mkrtchyan, R. T., Babayan, G. G., “On technological expediency of sodium thiosulphate usage for gold extraction from raw material”. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedinii Tsvetnaya Metallurgia* 5 (1984) 72-76.
- ¹⁰¹ Abbruzzese, C., Fornari, P., Massidda, R., Veglio, F. “ Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy”. *Hydrometallurgy* 39 (1-3) (1995) 265-276.
- ¹⁰² Jeffrey, M. I., Breuer, P. I., Choo, W. I., “ A kinetic study that compares the leaching of gold in the cyanide, thiosulfate and chloride systems”. *Metallurgical and Materials Transactions B* 32B (2001) 979-986.
- ¹⁰³ Aylmore, M. G., Muir, D. M., “Thiosulfate leaching kinetics of gold – a review”. *Minerals Engineering* 14 (2) (2001) 135-174.
- ¹⁰⁴ Jeffrey, M. I., Zheng, J., Ritchie, I. M., “Development of a rotating electrochemical quartz crystal microbalance for the study of metal leaching and deposition”. *Measurement Science and Technology* 11 (2000) 560-567.
- ¹⁰⁵ Feng, D., Deventer, J. S. J. van, “Effect of thiosulphate salts on ammoniacal thiosulphate leaching of gold”. *Hydrometallurgy* 105 (2010) 120-126.
- ¹⁰⁶ Mizoguchi, T., Takei, Y., Okabe, T., “The chemical behaviour of low valence sulfur compounds: X. Disproportionation of thiosulfate, trithionate, tetrathionate and sulfite under acidic conditions”. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49 (1), (1976) 70– 75.

-
- ¹⁰⁷ Webster, J.G., “The solubility of gold and silver in the system Au-Ag-S-O₂-H₂O at 25 jC and 1 atm. Geochim”. *Cosmochim. Acta* 50 (9), (1986) 1837–1845.
- ¹⁰⁸ Zipperian, D., Raghavan, S., Wilson, J.P., “Gold and silver extraction by ammoniacal thiosulfate leaching from a rhyolite ore”. *Hydrometallurgy* 19 (3), (1988) 361– 375.
- ¹⁰⁹ Benedetti, M., Boulegue, J., “ Mechanism of gold transfer and deposition in a supergene environment”. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55 (6), (1991)1539– 1547.
- ¹¹⁰ Breuer, P. L., Jeffrey, M. I., “ Copper catalysed oxidation of thiosulfate by oxygen in gold leach solutions”. *Minerals Engineering* 16 (2003) 21-30.
- ¹¹¹ Feng, D., Deventer, J. S. J. van, “The role of oxygen in thiosulphate leaching of gold”. *Hydrometallurgy* 85 (2007) 193-202.
- ¹¹² Briones, R., Lapidus, G. T. “The leaching of silver sulfite with the thiosulfate-ammonia-cupric ion system”. *Hidrometallurgy* 50. 1998. p.243-260.
- ¹¹³ Neira, J, Favret, F., Fuji, M., Miller, R., Mahdavi, S., Blass, V. D., “End-of-life management of cell phones in the United States”. Dissertação de mestrado em Ciências Ambientais e Gestão para a Donald Bren School of Environmental Science and Management. Universidade da Califórnia. Santa Bárbara. USA. 2006.
- ¹¹⁴ Lee, C. K., Rhee, K. I., Sohn, H. J., “Recovery of gold from electronic scrap by hydrometallurgical processes”. *Chawon Risaikring* 6 (3) (1997) 36-40.
- ¹¹⁵ Referência bibliográfica: [http:// www.galva.com.br](http://www.galva.com.br)
- ¹¹⁶ Rojas, C. E. B., “Reciclagem de Sucatas de Jóias para a Recuperação Hidrometalúrgica de Ouro e Prata”. Dissertação para obtenção de título de Mestre, Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.
- ¹¹⁷ Breuer, P. L., Jeffrey, M. I.” The reduction of copper (II) and the oxidation of thiosulfate and oxysulfur anions in gold leaching solutions”. *Hidrometallurgy* 70. 2003. p. 163-173.
- ¹¹⁸ Ignasi Puigdomenech, *Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software* (2004) KTH Royal Institute of Technology, freely downloadable software at <http://www.kemi.kth.se/medusa/>
- ¹¹⁹ Kasper, A. C., “Caracterização e Reciclagem de Materiais Presentes em Sucatas de Telefones Celulares”. Dissertação para obtenção do título de Mestre. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2011.
- ¹²⁰ Ha, V. H., Lee, J, Jeong, J., Hai, H. T., Jha, M. K., “Thiosulfate leaching of gold from waste mobile phones”. *Journal of Hazardous Materials*, 178 (2010) 1115-1119.
- ¹²¹ Breuer, P. L., Jeffrey, M. I., “Thiosulphate leaching kinetics of gold in the presence of copper and ammonia”. *Minerals Engineering*, 13 (2000) 1071-1081.