

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

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

Tássio Baêta Zille Gontijo

**RECUPERAÇÃO DE OURO DE ELEVADA PUREZA A PARTIR DE PINOS
CONECTORES DE CPU DE COMPUTADORES OBSOLETOS VIA
PROCESSAMENTO HIDROMETALÚRGICO**

Belo Horizonte

2019

Tássio Baêta Zille Gontijo

**RECUPERAÇÃO DE OURO DE ELEVADA PUREZA A PARTIR DE PINOS
CONECTORES DE CPU DE COMPUTADORES OBSOLETOS VIA
PROCESSAMENTO HIDROMETALÚRGICO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas (PPGEM) da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Orientador: Prof. Daniel Majuste

Belo Horizonte
2019

G641r

Gontijo, Tássio Baêta Zille.

Recuperação de ouro de elevada pureza a partir de pinos conectores de CPU de computadores obsoletos via processamento hidrometalúrgico [recurso eletrônico] / Tássio Baêta Zille Gontijo. – 2019.
1 recurso online (xv, 141 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Daniel Majuste.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f. 130-141.

Bibliografia: f.118-129.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia de minas - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses.
3. Lixiviação - Teses. 4. Resíduos sólidos - Equipamento eletrônico - Teses. 4. Ouro - Teses. I. Majuste, Daniel. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU:622(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas



Dissertação intitulada "**Recuperação de Ouro de Elevada Pureza a Partir de Pinos Conectores de CPU de Computadores Obsoletos Via Processamento Hidrometalúrgico**", área de concentração: Tecnologia Mineral, apresentada pelo candidato **Tássio Baêta Zille Gontijo**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Daniel Majuste
Orientador - Dr. (UFMG)

Prof^a Virginia Sampaio Teixeira Ciminelli
Ph.D. (UFMG)

Prof. Versiane Albis Leão
Dr. (UFOP)

Prof. Rodrigo Lambert Oréfice
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 19 de junho de 2019

Agradecimentos

Agradeço ao prof. Daniel Majuste, que durante esses anos de trabalho foi mais que um professor. Sempre presente em todos os momentos de dificuldades e descobertas com muita paciência, atenção, disponibilidade e carinho. Obrigado pelas cobranças e por sempre acreditar que eu era capaz dessa tarefa.

Deixo meus sinceros agradecimentos à prof. Virgínia Ciminelli e ao prof. Emílio Osório, verdadeiras fontes de conhecimento e exemplos de amor pelo que fazem. Sou muito grato por poder me espelhar em pessoas tão nobres e por ter tido a oportunidade de aprender um pouquinho com vocês.

Agradeço à Cláudia Caldeira, à Ilda Batista e à Maria Sylvia Dantas, pessoas de enorme coração e que desde o início dessa jornada me acolheram com muito carinho. Sempre disponíveis a qualquer momento e com muita disposição. O apoio de vocês foi fundamental para o sucesso desse trabalho.

Agradeço também aos companheiros Filipe Tironi, Patrícia Lopes e Hellen Andrade, verdadeiros colegas, que comemoram junto comigo a realização desse trabalho. Obrigado pela paciência, pelo ombro amigo, pelas risadas e pelos ensinamentos, sem vocês todo esse esforço seria muito mais cansativo.

Não posso deixar de agradecer a todos os companheiros do Laboratório de Processamento Aquoso e do departamento de Engenharia Metalúrgica que fizeram dos meus dias sempre dias de alegria. Poder contar com vocês e trabalhar juntos foi uma grande satisfação e um enorme prazer.

Por fim, agradeço aos meus pais, Marcus e Maria de Lourdes, ao Fabrício e à Lorena, por me darem forças para correr e lutar pelos meus objetivos. Sem o apoio de vocês eu não seria capaz de chegar tão longe e perseverar nas minhas buscas. Esse trabalho é dedicado a vocês.

Agradeço a FAPEMIG, CAPES e CNPQ pelo apoio financeiro ao trabalho.

“Ando devagar, mas nunca ando para trás.”

Abraham Lincon

Resumo

Depósitos de ouro estão escassos, sendo o teor do metal em minérios cada vez menor e mineralogia mais complexa. Neste cenário, resíduos eletroeletrônicos representam uma fonte secundária importante, devido às grandes quantidades geradas e conteúdos apreciáveis de Au em alguns componentes. Descreve-se a recuperação de ouro de alta pureza a partir de pinos conectores de CPU de computadores, os quais foram separados manualmente. A abordagem consistiu em lixiviação de pinos inteiros ou pinos cortados, visando dissolver os metais presentes nos pinos e manter o ouro na forma metálica. As amostras foram caracterizadas quanto à composição química e estrutura via EDX, SEM-EDS e ICP-OES. As análises indicaram substratos constituídos por Cu, ligas Fe-Ni ou Fe-Ni-Co, e recobrimentos externos de Au (<10 µm) sobre camada intermediária de Ni (substratos à base de Cu) ou Ni-Co (substratos à base de Fe-Ni ou Fe-Ni-Co). A seguinte composição principal foi determinada: Cu 43,1% m/m, Fe 26,1% m/m, Ni 20,0% m/m, Co 4,6% m/m e Au 1,4% m/m. As amostras foram inicialmente lixiviadas no sistema H₂SO₄-H₂O₂. Dois estágios de lixiviação de pinos inteiros (condições: 1,0 mol/L H₂SO₄, 6,7% v/v H₂O₂, 35 g/L S/L, 15 min, 400 min⁻¹ - 1ª etapa e 800 min⁻¹ - 2ª etapa), resultaram na lixiviação global de Cu em torno de 65-75% e solução contendo 5-6 g/L de Cu. Dois estágios de lixiviação de pinos cortados sob condições semelhantes resultaram na lixiviação global de Cu em torno de 78-92% e licor contendo 7-8 g/L de Cu. Os resíduos obtidos foram lixiviados em sistema HCl-H₂O₂ a fim de concentrar ainda mais o ouro na fase sólida. Após dois estágios de lixiviação em tal meio (condições: 2 mol/L HCl, 1,0% v/v H₂O₂, 12 g/L S/L, 45 min e 200 min⁻¹), os resíduos foram lavados com solução de HCl (4 mol/L) e caracterizados. A recuperação global de Au foi da ordem de (98 ± 2) % para pinos inteiros e (99 ± 1) % para cortados. O produto final obtido apresentou cerca de (99,2 ± 0,8) % e (99,4 ± 0,5) % de Au a partir do tratamento de pinos inteiros e de pinos cortados, respectivamente.

Palavras-Chave: Resíduo eletrônico. CPU. Lixiviação. Ouro.

Abstract

New gold deposits are scarce, with the metal grade ore decreasing and its mineralogy getting more complex. In this scenario, electrical and electronic wastes represent an important secondary source due to the large amounts generated and appreciable Au contents in some components. This work describes the recovery of high purity gold from connector pins of computer CPU, which were manually separated. The experimental approach consisted in leaching of uncut pins or cut pins aiming at dissolve the metals present in the pins and maintain gold in the metallic form. The samples were characterized by chemical composition and structure using EDX, SEM-EDS and ICP-OES. The analyses indicated that the substrate of the pins is constituted by Cu-Fe, Ni-Fe or Fe-Ni-Co alloys, with thin external Au coating (<10 μm) on intermediate Ni coating (Cu-based substrates) or Ni-Co coating (Fe-Ni- or Fe-Ni-Co-based substrates). The following chemical composition was determined: Cu 43.1% wt., Fe 26.1% wt., Ni 20.0% wt., Co 4.6% wt. and 1.4% wt.. The samples of uncut or cut pins were initially leached in the system $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$. Two leaching stages of uncut pins (conditions: 1.0 mol/L H_2SO_4 , 6.7% v/v H_2O_2 , 35 g/L S/L ratio, 15 min, 400 min^{-1} - 1st stage and 800 min^{-1} 2nd stage) resulted in global Cu leaching around 65-75% and production of sulfate liquor containing 5-6 g/L of Cu. Two leaching stages of cut pins under similar conditions resulted in global Cu leaching around 78-92% and production of liquor containing 7-8 g/L of Cu. The leaching residues were rinsed in the $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$ system in order to further concentrate the gold in the solid phase. After two leaching stages (conditions: 2.0 mol/L HCl , 1.0% v/v H_2O_2 , 12 g/LS/L ratio, 45 min, 200 min^{-1}), the residues were finally rinsed with HCl solution (4 mol/L) and characterized. The overall Au recovery was (98 ± 2) % from uncut pins and (99 ± 1) % from cut. The final product obtained contained approximately (99.2 ± 0.8) % and (99.4 ± 0.5) % Au from the treatment of uncut and cut pins, respectively.

Keywords: Electronic waste. CPU. Leaching. Gold.

Lista de Ilustrações:

Figura 3-1 - Evolução histórica da quantidade de ouro extraído via mineração (USGS, 2017).	25
Figura 3-2 - Evolução histórica do preço médio do quilo de ouro no período 2006-2016 (Bullion Vault, 2017).	25
Figura 3-3 - Fotografia típica de CPU de computadores: (a) base cerâmica; e (b) base de material compósito.	41
Figura 4-1 - Fotografia de pinos conectores. À esquerda: Pinos inteiros; À direita: seções de pinos obtidos por corte manual.	43
Figura 4-2 - Aparato experimental utilizado nos ensaios de lixiviação.	47
Figura 4-3 - Representação esquemática do processo de lixiviação proposto para a amostra de pinos conectores.	50
Figura 5-1 - Fotografia típica da amostra final de pinos conectores preparada no presente trabalho.	53
Figura 5-2 – Tipos de placas de CPU separadas na etapa de desmantelamento: (a) base cerâmica; e (b) base de material compósito.	54
Figura 5-3 - Distribuição da massa média de um pino de CPU por ano de fabricação.	55
Figura 5-4 - Distribuição média do número de pinos por CPU em função do ano de fabricação.	55
Figura 5-5 - Micrografias via MEV-EDS dos dois tipos de pinos conectores presentes na amostra.	58
Figura 5-6 - Análise via MEV-EDS da espessura das camadas de recobrimento presentes em um tipo específico de pino.	58
Figura 5-7 - Mapeamento químico elementar via MEV-EDS de dois tipos de pinos conectores: identificação da composição principal dos substratos.	59
Figura 5-8 - Mapeamento químico elementar via MEV-EDS da extremidade superior de pino conector com substrato à base de Cu.	61

Figura 5-9 - Mapeamento químico elementar via MEV-EDS da extremidade superior de pino conector com substrato à base de Fe.	62
Figura 5-10 - Mapeamento químico elementar via MEV-EDS da extremidade inferior de pino conector com substrato à base de Cu.	63
Figura 5-11 - Mapeamento químico elementar via MEV-EDS da extremidade inferior de pino conector com substrato à base de Fe.	64
Figura 5-12 - Percentual de lixiviação de Cu e Fe em função do tempo para diferentes concentrações de peróxido.	71
Figura 5-13 - Percentual de lixiviação de Cu e Fe em função do tempo para diferentes relações S/L.	73
Figura 5-14 - Mapeamento químico elementar via MEV-EDS realizado para pino conector (substrato Fe-Ni) após realização de ensaio cinético.	75
Figura 5-15 - Caminho percorrido pela solução no processo de dissolução do interior dos pinos de CPU.	79
Figura 5-16 - Efeito das variáveis operacionais no percentual de lixiviação de Cu: $t = 15$ min; $T_{inicial} = 25$ °C; e $\omega = 400$ min ⁻¹ .	81
Figura 5-17 - Efeito das variáveis operacionais no percentual de lixiviação de Fe: $t = 15$ min; $T_{inicial} = 25$ °C; e $\omega = 400$ min ⁻¹ .	84
Figura 5-18 - Efeito das variáveis operacionais no percentual de lixiviação de Ni: $t = 15$ min; $T_{inicial} = 25$ °C; e $\omega = 400$ min ⁻¹ .	86
Figura 5-19 - Efeito das variáveis operacionais no percentual de lixiviação de Co: $t = 15$ min; $T_{inicial} = 25$ °C; e $\omega = 400$ min ⁻¹ .	88
Figura 5-20 - Efeito das variáveis operacionais no percentual de lixiviação de Zn: $t = 15$ min; $T_{inicial} = 25$ °C; e $\omega = 400$ min ⁻¹ .	89
Figura 5-21 - Efeito das variáveis operacionais no percentual de lixiviação de Sn: $t = 15$ min; $T_{inicial} = 25$ °C; e $\omega = 400$ min ⁻¹ .	91
Figura 5-22 - Efeito das variáveis operacionais no percentual de lixiviação de Pb: $t = 15$ min; $T_{inicial} = 25$ °C; e $\omega = 400$ min ⁻¹ .	93
Figura 5-23 - Efeito das variáveis operacionais no percentual de lixiviação de Ag: $t = 15$ min; $T_{inicial} = 25$ °C; e $\omega = 400$ min ⁻¹ .	94
Figura 5-24 - Efeito das variáveis operacionais no percentual de lixiviação de Cu: $t = 15$ min; $T_{inicial} = 25$ °C; e relação S/L = 35 g/L.	99

Figura 5-25 - Efeito das variáveis operacionais no percentual de lixiviação de Fe: t = 15 min; Tinicial = 25 °C; e relação S/L = 35 g/L.	100
Figura 5-26 - Efeito das variáveis operacionais no percentual de lixiviação de Ni: t = 15 min; Tinicial = 25 °C; e relação S/L = 35 g/L.	101
Figura 5-27 - Efeito das variáveis operacionais no percentual de lixiviação de Co: t = 15 min; Tinicial = 25 °C; e relação S/L = 35 g/L.	103
Figura 5-28 - Efeito das variáveis operacionais no percentual de lixiviação de Zn: t = 15 min; Tinicial = 25 °C; e relação S/L = 35 g/L.	104
Figura 5-29 - Efeito das variáveis operacionais no percentual de lixiviação de Sn: t = 15 min; Tinicial = 25 °C; e relação S/L = 35 g/L.	106
Figura 5-30 - Efeito das variáveis operacionais no percentual de lixiviação de Pb: t = 15 min; Tinicial = 25 °C; e relação S/L = 35 g/L.	107
Figura 5-31 - Micrografia do sólido residual obtido após os estágios de lixiviação sulfúrica e clorídrica.	124
Figura 5-32 - Micrografia da superfície externa de pino conector após as etapas de lixiviação em meios sulfúrico e clorídrico.	125
Figura 5-33 - (a) Micrografia da superfície interna de pino conector após as etapas de lixiviação em meios sulfúrico e clorídrico; (b) região selecionada para análise por EDS	126
Figura 5-34 – Espectro de raio-X obtido para a superfície interna de pino conector após as etapas de lixiviação em meios sulfúrico e clorídrico.	127
Figura 5-35 - Fotografia típica do produto final.	129
Figura 5-36 - Concentração de metais presentes em licores resultantes de etapas de lixiviação do processo.	131

Lista de Tabelas:

Tabela 3-1 - Composição metálica de placas de circuito impresso de computadores verificados na literatura	29
Tabela 5-1 - Composição semi-qualitativa (em massa) de amostras de pinos conectores via EDX.	56
Tabela 5-2 - Composição química dos pinos conectores via ICP-OES.	67
Tabela 5-3 - Percentual de lixiviação dos metais: avaliação do efeito de concentração de H ₂ SO ₄ , concentração de H ₂ O ₂ e relação S/L em ensaios realizados durante 15 min, temperatura inicial de 25 °C e agitação de 400 min ⁻¹ .	77
Tabela 5-4 - Concentração de metais no licor de lixiviação obtido nas diversas condições experimentais avaliadas. Ensaio realizado durante 15 min, temperatura inicial de 25 °C e agitação de 400 min ⁻¹ .	78
Tabela 5-5 - Fator de separação (β) calculado para os pares Cu/Metal nas diversas condições experimentais avaliadas. Ensaio realizado durante 15 min, 25 °C e 400 min ⁻¹ .	83
Tabela 5-6 - Composição química do licor e sólido residual obtido na condição mais promissora para o primeiro estágio em meio sulfúrico.	96
Tabela 5-7 - Percentual de lixiviação dos metais: avaliação do efeito de concentração de H ₂ SO ₄ , concentração de H ₂ O ₂ e agitação em ensaios realizados durante 15 min, 25 °C e relação sólido-líquido de 35 g/L.	98
Tabela 5-8 - Concentração de metais no licor de lixiviação obtido nas diversas condições experimentais avaliadas. Ensaio realizado durante 15 min, 25 °C e relação sólido-líquido de 35 g/L.	98
Tabela 5-9 - composição química do licor e sólido residual obtido na condição mais promissora para o segundo estágio em meio sulfúrico	109
Tabela 5-10 - Percentuais de lixiviação dos metais a partir de pinos cortados em cada estágio.	110

Tabela 5-11 – Concentração de metais nos licores de lixiviação de pinos cortados obtidos em cada estágio.	111
Tabela 5-12 - Percentual de lixiviação dos metais: avaliação do efeito da concentração de H ₂ O ₂ na solução clorídrica (2 mol/L). Ensaio realizado durante 45 min a 25 °C, relação S/L de 12 g/L e agitação de 200 min ⁻¹ .	113
Tabela 5-13 - Concentração de metais no licor de lixiviação obtido nas condições experimentais avaliadas. Ensaio realizado durante 45 min a 25 °C, relação S/L de 12 g/L e agitação de 200 min ⁻¹ .	113
Tabela 5-14 - Fator de separação (β) calculado para os pares Fe/Metal nas concentrações de H ₂ O ₂ avaliadas. Ensaio realizado durante 45 min a 25 °C, relação S/L de 12 g/L, agitação de 200 min ⁻¹ e concentração de HCl de 2 mol/L.	114
Tabela 5-15 - Percentual de lixiviação dos metais e concentração de metais no licor no segundo estágio de lixiviação em meio clorídrico oxidante. Ensaio realizado em solução contendo 2 mol/L de HCl e 1,0% v/v de H ₂ O ₂ durante 45 min a 25 °C, relação S/L de 12 g/L e agitação de 200 min ⁻¹ .	118
Tabela 5-16 - Composição química de licores e sólidos residuais obtidos nas condições mais promissoras em meio sulfúrico e clorídrico.	119
Tabela 5-17 - Percentuais de lixiviação dos metais: avaliação do efeito da concentração de H ₂ O ₂ na solução clorídrica (2 mol/L). Ensaio realizado durante 45 min a 25 °C, relação S/L de 12 g/L e agitação de 200 min ⁻¹ .	120
Tabela 5-18 – Concentração de metais no licor de lixiviação: avaliação do efeito da concentração de H ₂ O ₂ na solução clorídrica (2 mol/L). Ensaio realizado durante 45 min a 25 °C, relação S/L de 12 g/L e agitação de 200 min ⁻¹ .	121

Tabela 5-19 - Percentual de lixiviação dos metais e concentração de metais no licor no segundo estágio de lixiviação em meio clorídrico oxidante. Ensaio realizado em solução contendo 2 mol/L de HCl e 1,0% v/v de H₂O₂ durante 45 min a 25 °C, relação S/L de 12 g/L e agitação de 200 min⁻¹. 122

Tabela 5-20 - Composição química do produto final obtido após etapas de lixiviação e lavagem. 128

Lista de Abreviaturas e Siglas:

- CPU = Processador
- EDX = Espectrometria de energia dispersiva
- EEE = Equipamentos Elétricos e Eletrônicos
- Eh = Potencial de redução referente ao eletrodo padrão de hidrogênio
- FM = Fração metálica
- FNM = Frações não metálicas
- ICP-OES = Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente
- L/S ou S/L = Razão líquido-sólido ou sólido-líquido
- LED = *Light Emitting Diodes*
- MEV-EDS = Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por dispersão de energia
- P.A. = Para Análise
- PCB = *Printed Circuit Board*
- PCI = Placas de circuito impresso
- REE = Resíduo eletroeletrônicos
- T = Temperatura
- t = Tempo
- UMM = Unidade de Manutenção de Micros
- ω = Velocidade de agitação

Sumário

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	22
2.1. Geral	22
2.2. Específicos.....	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1. Ouro: propriedades, aplicações, reservas, produção e valor comercial. 23	
3.2. Tipos e geração de REEE.....	26
3.2.1. PCI de computadores.....	28
3.2.2. CPU de PCI de computadores	29
3.3. Tratamento metalúrgico de PCI e CPU.....	32
3.3.1. Operações de preparação	32
3.3.2. Tratamento pirometalúrgico.....	34
3.3.3. Tratamento hidrometalúrgico.....	35
3.3.4. Processos de lixiviação de metais e recuperação direta de Au.....	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1. Preparação das Amostras.....	42
4.1.1. Homogeneização e Quarteamento.....	42
4.1.2. Corte.....	42
4.2. Análise Química Qualitativa	43
4.2.1. Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)	43
4.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia (MEV-EDS).....	44
4.3. Análise Química Quantitativa.....	44
4.3.1. Método de digestão	44
4.3.2. Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)	45
4.4. Processo de Lixiviação	46
4.4.1. Efeito do tempo de reação.....	47
4.4.2. Lixiviação em meio sulfúrico: efeitos de parâmetros operacionais	48
4.4.3. Lixiviação em meio clorídrico: efeitos de parâmetros operacionais.	51
4.4.4. Recuperação de Ouro	51

4.5. Análise dos licores de lixiviação.....	51
4.6. Análise das fases sólidas (resíduos e produto final)	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5.1. Desmantelamento manual	53
5.2. Caracterização das amostras	56
5.2.1. Análise dos pinos conectores via EDX	56
5.2.2. Análise dos pinos conectores via MEV-EDS	57
5.2.3. Digestão das amostras.....	64
5.2.4. Análise da concentração dos metais via ICP-OES.....	66
5.3. Efeito do tempo de reação	68
5.3.1. Caracterização de produto sólido obtido após ensaio cinético	73
5.4. Lixiviação em meio sulfúrico oxidante (1ºEstágio)	75
5.4.1. Lixiviação de cobre.....	79
5.4.2. Lixiviação de ferro	82
5.4.3. Lixiviação de níquel	85
5.4.4. Lixiviação de cobalto	87
5.4.5. Lixiviação de zinco	88
5.4.6. Lixiviação de estanho	90
5.4.7. Lixiviação de chumbo	92
5.4.8. Lixiviação de prata.....	93
5.4.9. Caracterização do licor e sólido residual	95
5.5. Lixiviação em meio sulfúrico oxidante (2ºEstágio)	96
5.5.1. Lixiviação de cobre.....	97
5.5.2. Lixiviação de ferro	99
5.5.3. Lixiviação de níquel.....	100
5.5.4. Lixiviação de cobalto	102
5.5.5. Lixiviação de zinco	103
5.5.6. Lixiviação de estanho	105
5.5.7. Lixiviação de chumbo	106
5.5.8. Caracterização do licor e sólido residual	107
5.6. Ensaio de lixiviação de pinos cortados em meio sulfúrico oxidante ...	109
5.7. Ensaio de lixiviação em meio clorídrico oxidante (1ºEstágio)	112

5.7.1. Lixiviação de cobre.....	112
5.7.2. Lixiviação de ferro	114
5.7.3. Lixiviação de níquel	115
5.7.4. Lixiviação de cobalto	115
5.7.5. Lixiviação de zinco	116
5.7.6. Lixiviação de estanho	116
5.7.7. Lixiviação de chumbo	117
5.8. Ensaio de lixiviação em meio clorídrico oxidante (2ºEstágio)	117
5.9. Ensaio de lixiviação de pinos cortados em meio clorídrico oxidante..	119
5.10. Caracterização do sólido residual após as etapas de lixiviação	123
5.10.1. Análise química do produto final.....	128
5.11. Destinação dos efluentes gerados.....	130
6. CONCLUSÕES.....	132
7. SUGESTÕES PARATRABALHOS FUTUROS	134
8. REFERÊNCIAS	135
ANEXO I.....	147
ANEXO II.....	149

1. INTRODUÇÃO

Resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE) são oriundos do descarte de diversos tipos de equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE) que apresentam defeitos irreparáveis ou que se tornaram obsoletos. O ciclo de vida desses equipamentos tem sido gradualmente reduzido devido ao rápido avanço tecnológico, estratégias de “marketing” e aumento do poder de consumo da população (Ball, 2003; Echegaray, 2016).

Dados publicados pela ONU (Baldé, 2017) indicam crescente aumento na geração global de REEE. Em 2016, cerca de 45 milhões de toneladas desse tipo de resíduo foram geradas, sendo a taxa de crescimento estimada de 3-4% ao ano. Apesar da existência de leis que regulamentam o seu gerenciamento (*i.e.*, coleta, transporte, armazenamento, tratamento e disposição adequada) em alguns países, um sistema eficaz e consolidado ainda não foi implantado nos países em desenvolvimento. Estima-se que somente cerca de 20% do volume global de REEE gerado anualmente recebe algum tratamento adequado.

Os REEE são considerados fontes secundárias de metais com alto valor econômico, tendo em vista a presença de ouro, prata, platina, paládio, níquel, cobalto e cobre (Cui e Zhang, 2008). Tais resíduos ainda contêm metais que apresentam uma elevada toxicidade ao ser humano e ao meio ambiente, como exemplo, chumbo (Kumar *et al.*, 2015). Essa composição química reforça a necessidade de investimentos no desenvolvimento de tecnologias viáveis para a reciclagem e tratamento dos REEE por meio da recuperação de metais tanto na forma metálica quanto na forma de sais inorgânicos.

Em estudo realizado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2014), foi estimado que cerca de 2,4 milhões de toneladas de computadores, *laptops*, *tablets* e telefones celulares foram descartados no país no período de 1 ano e somente cerca de 42% foram reciclados. Em tais EEE, placas de circuito impresso (PCI) e diversos tipos de componentes eletrônicos atribuem operacionalidades e funcionalidades específicas para o equipamento (Coombs, 2008). A composição das PCI apresenta cerca de 30-50% m/m de

metais, 25-35% m/m de materiais poliméricos e 25-35% m/m de cerâmicos (Tuncuk *et al.*, 2012; Yamane *et al.*, 2011; Ogunniyet *et al.*, 2009; Cui and Zhang, 2008; He *et al.*, 2006). As PCI de computadores e os diversos tipos de componentes eletrônicos presentes nesse dispositivo contêm, principalmente, cobre, mas outros metais de alto valor como paládio, ouro, prata, estanho, cobalto e níquel, também estão presentes (Cui e Zhang, 2008). Apesar das PCI corresponderem a cerca de 6% da massa total de REEE gerados globalmente, os metais de alto valor presentes na sua composição podem representar até 85% do valor dos resíduos (Park e Fray, 2009). Diante dos dados, principalmente, volume de REEE gerado globalmente e composição metálica de PCI de computadores, pode-se compreender o grande número de publicações nas duas últimas décadas com foco no tratamento desses resíduos. No entanto, a abordagem do tratamento de componentes eletrônicos separados de PCI não é usualmente observada.

De acordo com a concentração de metais presentes nos diversos tipos de componentes eletrônicos de PCI de computadores (Mesquita *et al.*, 2018; Bidini *et al.*, 2015), notou-se que os processadores ou CPU (do inglês, *Central Processing Units*) apresentam quantidades apreciáveis de metais relevantes, sobretudo de ouro. Tal componente possui, em média, 0,22% m/m de Au, 15% m/m de Cu, 0,21% m/m de Ag e 2,22% m/m de Ni (Bidini *et al.*, 2015). O teor de ouro presente em CPU é muito atrativo, tendo em vista o teor médio atual desse metal em reservas naturais, cerca de 10 gramas por tonelada de minério (WGC, 2017), bem como a complexidade dos minérios a serem tratados.

Alzate *et. al* (2016) reportaram o conteúdo metálico de CPU montadas (i.e. pinos conectores e placas de cerâmica) após digestão com água régia e análise por espectroscopia de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas: 86 g/kg Fe; 73,6 g/kg de Ni; 26,7 g/kg de Cu; 1,1 g/kg Au e <0,001 g/kg de Ag. Os autores recuperaram 99% do ouro metálico presente nos pinos após etapa de lixiviação parcial do substrato dos pinos usando as seguintes condições: 10 min de lixiviação em solução contendo 0,88 mol/L de persulfato de amônio ((NH₄)₂S₂O₈) a 95 ° C, na presença de oxigênio (1,0 L/min) e em relação líquido-sólido de 25 mL/g. Birloaga *et al.* (2013) também

reportaram o conteúdo metálico de CPU montadas e pinos conectores por espectrometria de fluorescência de raios-X (m/m): 35,0% Au; 26,8% de Fe; 24,6% Ni; 0,1% Al; 0,07% Pb; 0,06% Cu e 0,05% Sn (para os pinos); e 34,1% de Al; 8,6% de Fe; 7,8% Cu; 3,1% Sn; 1,5% de Pb; 0,9% Ni; 0,7% de Zn; 0,4% Ag e 0,2% Au (para a CPU). A lixiviação dos pinos conectores removidos de CPU levou a obtenção de licores contendo cerca de 100 e 40 mg/L de Au a temperatura ambiente e 40 °C, respectivamente, sob condições fixadas: 20 g/L de tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$), 6 g Fe^{3+}/L , 10 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{L}$, relação sólido-líquido de 1/10 g/mL, 600 min^{-1} e 3,5 horas de processo. Esse sistema foi usado na avaliação do efeito de tamanho de partículas, onde pinos e base de CPU foram triturados a partículas menores que 3,0 mm e 0,1 mm. Os resultados mostraram a dissolução de 82% de Au e 84% de Ag a partir das partículas de menor tamanho.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo geral contribuir para o desenvolvimento de uma metodologia para a recuperação de Au, Cu e outros metais a partir de pinos de CPU de PCI de computadores obsoletos. Uma caracterização detalhada do material foi realizada, bem como alternativas de lixiviação dos pinos conectores removidos da CPU foram avaliadas. A opção por tratar apenas o componente eletrônico é diferente dos objetivos da grande maioria de estudos publicados nesse tema, que visam recuperar metais a partir de amostras de PCI ou CPU cominuídas, material este que apresenta um alto teor de plásticos e cerâmicos, fibra de vidro, metais de baixo valor comercial como ferro e relativamente baixo teor de metais preciosos. A opção por tratar, separadamente, CPU de computadores obsoletos deve-se ao fato de que o tratamento de resíduo com teor significativo de Au pode apresentar viabilidade técnica e econômica. Devido à ausência de materiais plásticos, cerâmicos e fibras de vidro na amostra a ser tratada, uma maior quantidade da matéria-prima de interesse será alimentada no reator de lixiviação, o que é relevante para a produtividade e economicidade do processo a ser desenvolvido.

Os resultados obtidos no presente trabalho podem então contribuir para o desenvolvimento de uma tecnologia viável para a recuperação de metais a partir de processadores de PCI de computadores obsoletos, resíduo este cujo

volume gerado aumenta anualmente em todo o planeta. Como principais contribuições científicas desse trabalho, destacam-se: (i) definição de sistemas de lixiviação eficientes e seletivos para os metais presentes nos pinos dos processadores (exceto Au), permitindo, dessa forma, a recuperação do metal precioso na sua forma metálica; e (ii) indicação de possíveis alternativas para o tratamento posterior dos licores de lixiviação produzidos na rota, visando recuperar outros metais de valor presentes.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Como mencionado, o objetivo geral do presente trabalho é desenvolver uma metodologia tecnológica viável para a recuperação de ouro a partir de pinos conectores de CPU de PCI de computadores obsoletos.

2.2. Específicos

Como primeiras etapas do desenvolvimento proposto, foram avaliados o desmantelamento manual dos pinos, sua caracterização estrutural e química e a lixiviação seletiva metais/Au. Os objetivos específicos foram:

- Caracterizar detalhadamente diferentes tipos de pinos de CPU (idade e origem) após etapa inicial de desmantelamento manual;
- Lixiviar Cu e outros metais presentes nos pinos em diferentes sistemas de lixiviação, sendo avaliados os efeitos de variáveis operacionais, tais como concentração de reagentes, temperatura, percentual de sólidos, tempo, velocidade de agitação e tamanho da amostra;
- Obter um produto sólido concentrado em Au, sendo caracterizado para indicações de alternativas de tratamentos posteriores (se for o caso);
- Produzir licores com concentrações apreciáveis de metais como Cu e Fe/Ni/Co, sendo esses caracterizados para indicações de tratamentos posteriores visando à recuperação dos metais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Ouro: propriedades, aplicações, reservas, produção e valor comercial

Cerca de 53% do ouro metálico produzido a partir de 2010 foi destinado à fabricação de joias, mas esse metal também possui diversas aplicações tecnológicas devido a sua elevada condutividade elétrica, elevada resistência a corrosão e alto ponto de fusão (WGC, 2017). Do total produzido, cerca de 10% é consumido pela indústria de EEE. Em 2017, cerca de 333 t de ouro foram consumidas por este setor, representando aumento de 3% em relação ao ano anterior (WGC, 2017). Grande parte do ouro consumido nessa indústria foi usado na fabricação de fios para placas de diversos EEE. Os componentes e dispositivos contendo *Light Emitting Diodes* (LED) também contribuíram para o aumento da demanda desse metal, devido ao notável consumo por parte das indústrias automotiva e de telecomunicações. A expectativa de consumo de Au pela indústria de EEE nos próximos anos é alta, sobretudo devido ao crescente uso de sensores 3D para o reconhecimento de gestos e faces (WGC, 2017).

Em 2016, cerca de 3.100 t de ouro foram produzidas globalmente a partir de uma reserva global total estimada em 57.000 t. Os maiores depósitos de ouro estão localizados na Austrália, Rússia e África do Sul (USGS, 2017). O Brasil atingiu a produção de cerca de 94 t em 2016 e 83 t em 2015. As reservas disponíveis no país apresentam um teor que varia entre 0,32 g Au/t a 4,95 g Au/t, sendo que o produto comercializado apresenta grau de pureza de 82% a >99% (DNPM, 2017).

A Figura 3-1 apresenta uma evolução histórica da quantidade de ouro produzido via mineração em alguns países. Verifica-se que a China é o maior produtor mundial, seguido pela Austrália e EUA. Os maiores consumidores da *commodity* são China e Índia, responsáveis pela metade da demanda mundial, usando o metal principalmente para a fabricação de joias (Aguilera e Radetzki, 2017). No final do ano de 2017, o ouro metálico estava cotado em cerca de US\$ 43 mil/kg (Bullion Vault, 2018). A Figura 3-2 apresenta uma evolução histórica de preços médios praticados no mercado. Observa-se o aumento

acentuado dos preços no período 2006-2011 e queda nos últimos anos. No início dos anos 2000, com a invasão do Iraque pelos Estados Unidos, a procura por ouro aumentou como forma de investimento em preferência ao petróleo, o que explica o aumento notado até 2011. O aumento deve-se ao fato de bancos centrais flexibilizarem seus investimentos através do ouro, para, então, aumentar a inflação e a oferta monetária (Aguilera e Radetzki, 2017). Os avanços tecnológicos na exploração e os altos investimentos em fundos permitiram que a China ampliasse em cerca de 50% a sua produção entre os anos 2005 e 2010 (Zhang *et al.*, 2015). A partir de 2011, devido à crise financeira na Europa e em outros países, os investimentos na compra de ouro diminuíram significativamente, levando a queda observada no preço médio (Aguilera e Radetzki, 2017). A queda nos preços só não foi maior devido ao grande consumo por parte da China, já que a população usou o metal como forma de se proteger da depreciação imobiliária e queda de ações. A China comandou, então, o aumento na produção mundial até 2016, sendo responsável por manter o fornecimento global e ultrapassando a África do Sul como maior produtor mundial. Grande parte da produção de ouro está sendo estocada pelos bancos chineses como forma de controlar a inflação da sua moeda (Zhang *et al.*, 2015).

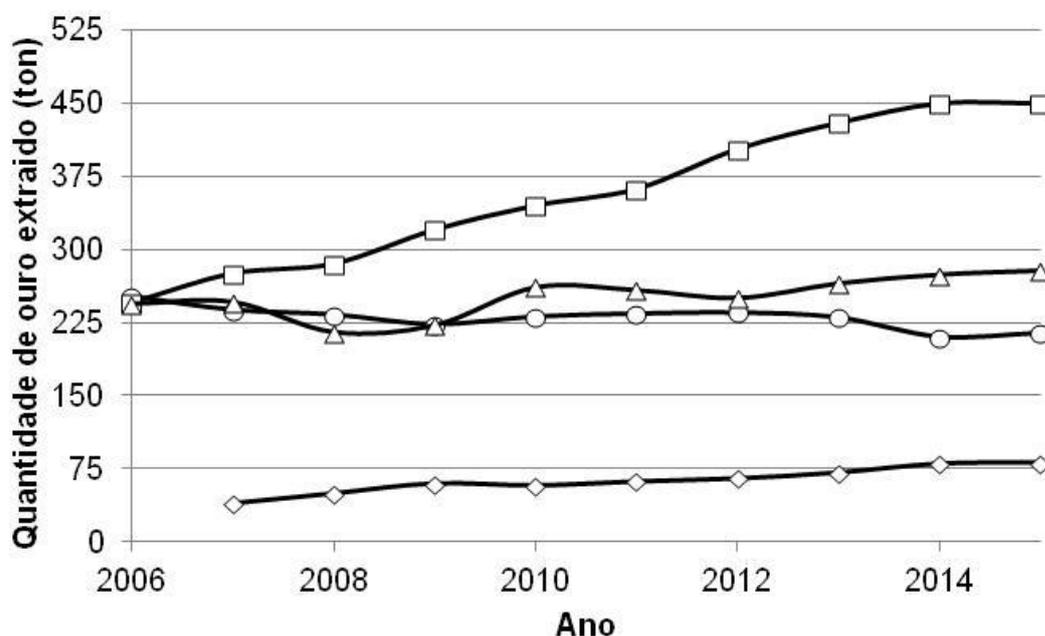


Figura 3-1 - Evolução histórica da quantidade de ouro extraído via mineração (USGS, 2017). Legenda: □ China; Δ Austrália; ○ EUA; ◇ Brasil.



Figura 3-2–Evolução histórica do preço médio do quilo de ouro no período 2006-2016 (Bullion Vault, 2017).

3.2. Tipos e geração de REEE

Equipamentos ou partes de equipamentos que funcionam via corrente elétrica ou campo eletromagnético, e que são descartados pelos proprietários sem intenção de reciclar/reusar os materiais constituintes são considerados REEE (ABDI, 2013). Estes resíduos podem ser gerados a partir de quatro categorias de equipamentos: branca (equipamentos de refrigeração, cozinha e serviços); marrom (equipamentos de áudio e vídeo); azul (equipamentos de pequeno porte, eletroportáteis e ferramentas elétricas); e verde (equipamentos de informática e telecomunicação) (ABDI, 2013). A produção de EEE envolve a participação de diversas empresas, sendo muito comum um produto final ser composto por peças, partes e componentes de fabricantes diferentes. Os EEE são produzidos em módulos, onde diferentes componentes são conectados de forma a agregar complexidade e funcionalidade ao produto. O computador, por exemplo, segue esse padrão de produção onde suas partes, tais como as PCI, cabos, disco rígido, placas de vídeo, memória, rede e outros, são organizadas para o seu funcionamento (ABDI, 2013).

A quantidade de REEE gerado globalmente é estimada pelo volume de equipamentos que são colocados em circulação pelo consumidor e o tempo em média no qual esses equipamentos permanecem em atividade (Baldé, 2017). Pesquisas indicaram que desktops possuem entre 5 e 8 anos de vida útil, em média, enquanto laptops e tablets são substituídos a cada 5 anos. Dentre os EEE com menor vida útil (cerca de 2 anos) estão os smartphones e telefones celulares. No caso de televisores e máquinas de lavar, o tempo de vida útil é próximo de 10 anos (Winslow *et al.*, 2018).

O maior gerador de REEE é os Estados Unidos com cerca de 3 milhões de toneladas anuais, sendo seguido pela China que gera cerca de 2,3 milhões de toneladas. A produção global desses resíduos está atingindo cerca de 50 milhões de toneladas por ano (Baldé, 2014). Esses dados fazem referência apenas ao volume de REEE gerados em um número definido de países. Não há dados disponíveis acerca de geração de PCI de computadores e de CPU,

mas sabe-se que cerca de 7% do volume total gerado globalmente se refere a equipamentos de TI e de telecomunicações.

No Brasil, o volume de REEE gerado tem crescido de modo acelerado chegando a compor até 8% do resíduo sólido urbano (IPEA, 2017; Priya e Hait, 2017). Infelizmente, o gerenciamento desse resíduo nem sempre é realizado de forma a minimizar os impactos sociais e ambientais. Em diversos países, os REEE são dispostos junto ao resíduo urbano em lixões ou aterros municipais.

A estimativa da quantidade de REEE gerados no Brasil não consegue ser exata e conclusiva, devido ao tamanho geográfico do país, dificuldade de comunicação entre os agentes envolvidos no gerenciamento desses resíduos e falta de política estruturada para o seu gerenciamento (Araújo *et al.*, 2012). Em 2008, estimou-se a geração de 3,8 kg de REEE *per capita* ao ano, o que totalizaria aproximadamente 709 mil toneladas de REEE (Araújo *et al.*, 2012). Já em 2016, o valor calculado foi de 7,4 kg *per capita* ao ano, atingindo a marca de aproximadamente 1534 mil toneladas de REEE (Baldé, 2017). Isto significa que o valor estimado mais do que dobrou em um período de oito anos.

A Fundação Estadual do Meio Ambiente de Minas Gerais (FEAM-MG) realizou um estudo em 2008 para estimar a geração de REEE no Estado e o resultado obtido foi de cerca de 68,6 mil toneladas de resíduos produzidos ao ano. Esse valor foi obtido considerando-se a população do Estado na época e a posse de apenas um equipamento dos tipos telefone celular e fixo, televisão, computador, rádio, máquina de lavar, geladeira e freezer por habitante (Rocha *et al.*, 2009).

Deve-se comentar que os REEE são materiais bastante heterogêneos e complexos, tanto na sua composição quanto na sua forma e tamanho (Cui e Forssberg, 2003). Como já mencionado neste documento, em quase todos os EEE, uma placa de circuito impresso é usada, a qual é conectada a diversos componentes eletrônicos para atribuir operacionalidades e funcionalidades específicas para um dado equipamento (Coombs, 2008). Assim, esse tipo de componente eletrônico está presente nos resíduos gerados em todo o mundo.

3.2.1. PCI de computadores

As PCI presentes em EEE são superfícies formadas por trilhas de um material condutor (geralmente Cu, revestido por Ni, Au, dentre outros metais) inseridas em uma base não condutora. À base (*i.e.*, malha de fibra de vidro ou malha de poliéster impregnada com diferentes tipos de resinas poliméricas), vários componentes são fixados e conectados eletricamente aos circuitos (Coombs, 2008). As PCI são compostas por diferentes materiais, tais como metais, polímeros e materiais cerâmicos, os quais apresentam diferentes características físicas e químicas, o que dificulta a sua reciclagem.

A composição de PCI de computadores especificamente varia de acordo com o modelo, o ano e o fabricante, visto que a legislação obrigou a redução ou eliminação de certos elementos nas últimas décadas, como chumbo, além de avanços tecnológicos que permitiram a miniaturização e simplificação dos componentes. A composição típica de PCI de computadores apresenta 30-50% m/m de metais, 25-35% m/m de cerâmicos e 25-35% m/m de polímeros. As análises foram realizadas seguindo metodologias muito semelhantes, onde o material foi triturado em moinhos, digerido em uma solução de água régia e analisado por meio de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP) (Tuncuk *et al.*, 2012; Yamane *et al.*, 2011; Ogunniyi *et al.*, 2009; Cui e Zhang, 2008; He *et al.*, 2006). Dentre os metais, vários são detectados com concentrações relevantes, tais como ouro, prata, cobre, níquel, ferro, estanho e chumbo. Os valores típicos encontrados na literatura estão apresentados na Tabela 3-1. O cobre, o metal mais abundante, representa cerca de 10-30% m/m das amostras analisadas, enquanto o ferro, segundo mais presente, contribui com 1-15% m/m. Metais preciosos como Au e Ag estão presentes em baixos teores. A faixa de concentração de ouro é bastante ampla (60-1300 mg/kg), resultado da grande heterogeneidade do material. Outros metais comumente encontrados são Sn e Pb. A presença destes elementos nas placas está associada ao tipo de solda utilizada para o contato elétrico entre os componentes eletrônicos e as placas (*i.e.*, ligas do tipo Sn-Pb) (Marques *et al.*, 2013), sobretudo nos equipamentos mais antigos. Deve-se comentar que é esperada uma redução

gradual do teor de Pb no resíduo devido à substituição desse metal por outros, tais como Bi, Zn, Ag, Ni e Sb, na composição das ligas de soldagem, em razão de leis e normas ambientais mais restritivas e vigentes em alguns países.

Tabela 3-1 - Composição metálica de placas de circuito impresso de computadores verificados na literatura.

Cu (% m/m)	Fe (% m/m)	Al (% m/m)	Pb (% m/m)	Sn (% m/m)	Zn (% m/m)	Ni (% m/m)	Au (mg/kg)	Ag (mg/kg)
10-30	1-15	1-12	1-7	1-9	1-3	1-2	60-1300	10-1600

[Guo et al. \(2009\)](#) classificaram os resíduos de PCI em fração metálica (FM) e fração não metálica (FNM), sendo a FM o maior alvo de pesquisas em reciclagem devido ao alto valor dos elementos presentes. Uma avaliação da composição elementar de PCI indica que os metais preciosos são responsáveis por cerca de 60% a 70% do valor da placa, o que justifica o foco principal das rotas de tratamento avaliadas: recuperação de ouro e prata ([Flandinet et al., 2012](#); [Wen et al., 2005](#)). Como discutido anteriormente, o cobre representa o principal metal e, por isso, também é alvo de várias rotas que tratam desse resíduo. Alternativas para a recuperação de metais preciosos e de cobre serão abordadas adiante no presente documento. Deve-se comentar que ainda há lacunas a serem investigadas visando a recuperação dos vários outros metais presentes em PCI, tais como prata, paládio, platina, estanho e níquel. Alguns autores investigaram rotas para a recuperação desses metais ([Yazici e Deveci, 2014](#); [Zhang e Zhang, 2013](#); [Behnamfard et al., 2013](#); [Jha et al., 2012](#); [Havlik et al., 2010](#); [Park e Fray, 2008](#); [Kim et al., 2007](#)).

3.2.2. CPU de PCI de computadores

Nas PCI de computadores, diferentes tipos de componentes eletrônicos estão presentes. [Mesquita et al. \(2018\)](#) apresenta a composição química de pinos metálicos presentes em onze tipos de componentes: *Ethernet ports*, *CPU socket*, *USB ports*, *IDE connectors*, *Header strips*, *D-RAM memory slots*, *AGP slots*, *Keyboard/Mouse ports*, *Audio ports*, *Parallel/VGA ports* e *PCI slots*. De

modo geral, os pinos apresentam tamanhos e formas variadas, são recobertos por camadas finas de Ni e Au e os substratos dos pinos são formados por ligas de Cu-Sn, Cu-Zn ou Cu-Sn-Zn. Os autores identificaram a presença de ouro em quantidades apreciáveis em alguns tipos de pinos (até 1273 g/t), além de concentrações elevadas de Cu, as quais variaram de 62% a 88% m/m de acordo com o pino analisado. O componente *CPU socket* caracterizado por [Mesquita et al. \(2018\)](#) se refere ao componente adotado para conectar os pinos do processador a PCI. As análises indicaram presença significativa de Au (938 g/t) e Cu (87% m/m) neste componente.

Considerado o cérebro do computador, o processador é o componente responsável por realizar todos os trabalhos matemáticos exigidos em uma PCI de computador. Apresentam uma forma quadrada ou retangular, sendo os mais antigos comumente maiores que os mais novos (Figura 3-3). A CPU contém pinos metálicos que fazem o contato elétrico no circuito impresso e são fixados à placa ([Coombs, 2008](#)). O design dos processadores sofreu modificações ao longo dos anos. Os mais antigos eram fabricados com bases cerâmicas e pinos conectores longos, pesados e presentes em menor quantidade do que em processadores modernos. Estes são fixados em base de material compósito (*i.e.*, fibra de vidro + polímeros) e possuem menor massa, mas a quantidade de pinos é muito superior à encontrada em processadores mais antigos ([Mueller, 2012](#)). Assim, a expectativa é de que processadores mais antigos apresentem uma maior fração de metais e, conseqüentemente, maior quantidade de ouro ([Razi, 2016](#)). Os pinos conectores apresentam grande variedade de metais e apresentam três camadas distintas: (i) camada base dos pinos (ou substrato), a qual apresenta dois tipos de composição: liga Fe-Ni-Co e Cu; (ii) camada de Ni-Co, quando o substrato é constituído pela liga de ferro, ou Ni puro, no caso de substrato de Cu; e (iii) camada externa de Au puro. Deve-se comentar que a camada intermediária facilita a fixação da camada externa de ouro ([Barbieri et al., 2010](#)). A solda usada para a fixação dos pinos de processadores às bases pode ser formada por liga de Sn-Pb ou de Ag-Co, de acordo com o ano de fabricação. Até meados dos anos 2000, era comum apenas o uso de soldas

Sn-Pb. Atualmente, os fabricantes foram obrigados a adotarem ligas isentas de Pb nesses dispositivos (Suraski e Seelig, 2001; Barbieri *et al.*, 2010).

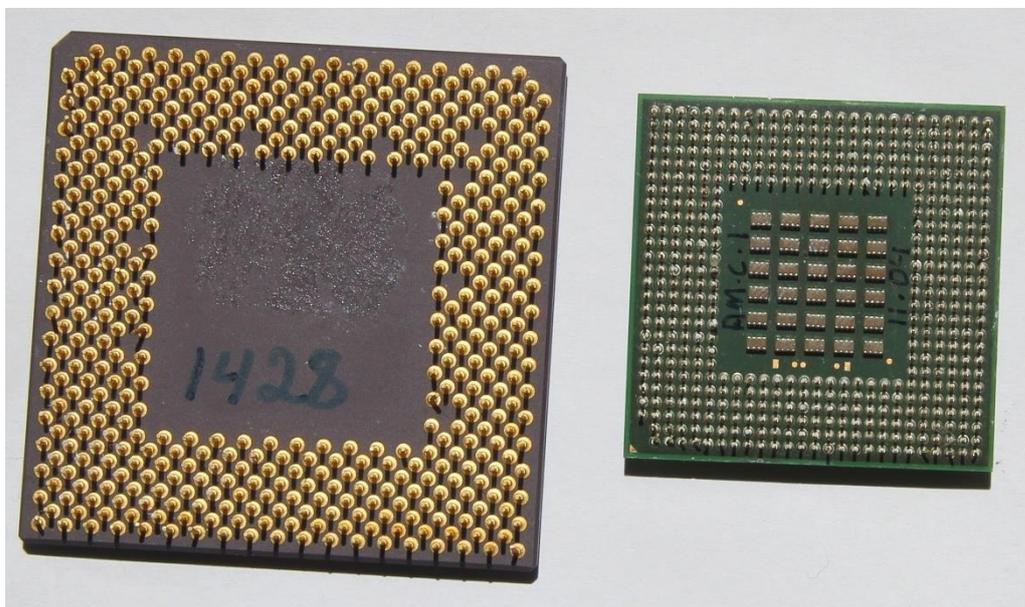


Figura 3-3 - Fotografia típica de CPU de computadores: (a) base cerâmica; e (b) base de material compósito.

De todos os componentes presentes em PCI de computadores, a CPU é a que apresenta o maior valor econômico, devido à presença de quantidade apreciável de Au, Cu, Ag, Ni e Co. Alzate *et al.* (2016) caracterizaram CPU montadas (*i.e.*, pinos conectores + placas de cerâmica), após digestão em água régia e análise via espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido por micro-ondas. A seguinte composição foi reportada: 86 g/kg Fe; 73,6 g/kg de Ni; 26,7 g/kg de Cu; 1,1 g/kg Au e <0,001 g/kg Ag. Bidini *et al.* (2015) também caracterizaram CPU montadas, após digestão em água régia e análise via espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado. A seguinte composição foi reportada para a fração metálica dos processadores: 153,5 g/kg Cu; 22,2 g/kg Ni; 12,5 g/kg Sn; 5,5 g/kg Al; 2,5 g/kg Pb; 2,2 g/kg Au; 2,1 g/kg Ag e 1,0 g/kg Sb. A análise de CPU montadas via espectrometria de fluorescência de raios-X realizada por Birloaga *et al.* (2013) detectou a seguinte composição (m/m): 34,1% de Al; 8,6% de Fe; 7,8% Cu; 3,1% Sn; 1,5% de Pb; 0,9% Ni; 0,7% de Zn; 0,4% Ag e 0,2% Au. Esses autores

ainda utilizaram a técnica para análise individual dos pinos, reportando o conteúdo (m/m): 35,0% Au; 26,8% de Fe; 24,6% Ni; 0,1% Al; 0,07% Pb; 0,06% Cu e 0,05% Sn. Uma análise crítica das diferenças nas composições apresentadas acima será realizada no capítulo de resultado e discussão deste estudo.

3.3. Tratamento metalúrgico de PCI e CPU

A preparação física de PCI de computadores visando o seu tratamento normalmente envolve as seguintes etapas: (i) desmantelamento, geralmente manual, a fim de separar os componentes eletrônicos contendo os metais de interesse dos materiais plásticos, cerâmicos e outros; (ii) cominuição de PCI via trituração e/ou moagem (tipicamente, uso de moinhos de martelo ou de facas) visando a liberação dos metais de interesse; e (iii) separação dos materiais metálicos, não metálicos e magnéticos utilizando separadores gravimétricos, eletrostáticos e magnéticos. Ao final das etapas descritas, metais de interesse no resíduo cominuído a ser tratado estão concentrados (Cui e Forsberg, 2003). O tratamento da fração metálica (concentrado) pode seguir dois caminhos: fundição (rota pirometalúrgica) ou dissolução (rota hidrometalúrgica). Os produtos finais podem ser obtidos na forma metálica ou na forma de sais inorgânicos em ambos os processos.

3.3.1. Operações de preparação

O desmantelamento seletivo dos componentes de PCI facilita o acesso aos metais preciosos, favorecendo a sua recuperação, elimina a presença de materiais inertes e impurezas no sistema hidrometalúrgico e elimina a adoção de operações de cominuição e concentração na rota a ser desenvolvida, assim diminuindo os custos de capital e operacionais de rota comercial (Mesquita *et al.*, 2018). Além disso, componentes que não exigem tratamento por apresentar alto grau de pureza ou aqueles que exigem pela toxicidade ao meio ambiente e saúde pública, podem ser separadamente manuseados e tratados. Mesquita *et*

al. (2018) propuseram a aplicação de desmantelamento manual de PCI usando equipamentos/ferramentas simples e de baixo custo. Esse desmantelamento resulta em diversos materiais, tais como soldas, componentes plásticos, anéis cerâmicos, carcaças metálicas, folhas de alumínio e fios de cobre, que podem ser direcionados a reciclagem direta. O pré-tratamento manual com a remoção dos pinos metálicos dos componentes eletrônicos (fração alvo) pode significar a concentração dos metais de interesse, redução dos custos operacionais com etapas de concentração, minimização da contaminação da amostra e possível viabilidade de reciclagem dos outros materiais separados.

Estudos têm comprovado que o design de produtos visando o processo de desmantelamento diminui o tempo e o esforço necessário para a separação dos componentes presentes no material (Diener e Tillman, 2015; Krystofik *et al.*, 2015). Produtos facilmente desmantelados podem tornar a remanufatura, o reaproveitamento de peças e o processo de reciclagem bastante atraente. Foi discutido que quando há necessidade de desmontar diversos tipos de EEE com características diferentes entre si, a força de trabalho humana apresenta um melhor resultado comparado ao obtido por processos mecânicos. A habilidade manual possibilita pequenas adaptações nos processos de forma a adequar-se à tarefa a ser realizada (Soh *et al.*, 2016; Vanegas *et al.*, 2018).

Nos estudos disponíveis na literatura, em que PCI desmantelada ou não desmantelada (*i.e.*, contendo os diversos componentes eletrônicos fixados) são tratadas, a moagem é o método mais usado para a liberação dos elementos metálicos não facilmente acessíveis. Equipamentos como moinho tipo facas ou martelos são os mais usados, por permitirem a obtenção de frações finas, não deformarem os metais (tipo facas) e não apresentarem alta perda de massas. Em frações finas, <2 mm, observou-se que a liberação dos metais presentes nas PCI é praticamente total. Entretanto, isto não é constatado em partes mais grosseiras, onde cobre e outros metais podem estar presentes encapsulado ou associado a plásticos (Murugan *et al.*, 2008; Koyanaka *et al.*, 2006; Veit *et al.*, 2005; Zang e Forssberg, 1997).

Após a liberação das frações metálicas na etapa de cominuição das PCI, é usualmente aplicada uma operação física para a concentração dos metais e

separação dos polímeros e cerâmicos. As operações praticadas se baseiam em diferentes propriedades físicas apresentadas pelas frações. Sendo assim, os métodos adotados baseiam-se principalmente na diferença de densidade, condutividade elétrica e magnetismo (Cui e Forsberg, 2003). Essa separação permite que cada concentrado seja tratado de forma adequada, especialmente, a fração metálica, de maior valor comercial. Deve-se comentar que a adoção de etapas de cominuição e concentração numa rota a ser desenvolvida inferem em significativo investimento de capital e custo operacional (principalmente, equipamentos e energia) e em complexidade de reciclagem do material plástico separado, que geralmente apresentará contaminações com metais decorrentes de ineficiências de operações (perdas).

3.3.2. Tratamento pirometalúrgico

O processo pirometalúrgico é empregado comercialmente em usinas industriais para a recuperação de metais não ferrosos a partir de sucata eletrônica, tais como PCI, por exemplo, Umicore na Bélgica, Horne Smelter no Canadá, Boliden Ronnskar na Suíça, dentre outros (Cui e Zhang, 2008). As temperaturas empregadas para tal processo variam entre 1200 °C e 1400 °C. O refino eletrolítico é aplicado ao cobre produzido em diferentes tipos de fornos para obtenção de cobre de elevada pureza com especificações de mercado, sendo a lama gerada neste processo (*i.e.*, lama anódica) encaminhada para a recuperação de metais preciosos e metais do grupo da platina (Davenport *et al.* 2002). As rotas pirometalúrgicas permitem uma elevada recuperação de cobre, mas não permite elevada recuperação de metais preciosos, sobretudo devido aos teores envolvidos, perdas na escória gerada no processo de fundição e perdas comuns nas etapas de separação. Uma revisão detalhada das características dos processos adotados no processamento ou coprocessamento industrial de PCI não será realizada no presente trabalho e pode ser consultada em Cui e Zhang (2008).

A maioria dos trabalhos disponíveis na literatura com foco em processos pirometalúrgicos visa somente o tratamento de PCI, contudo, Bidini *et al.* (2015)

propôs o tratamento de CPU. Antes da realização de ensaios de pirólise, CPU montadas (*i.e.*, pinos conectores + placas de cerâmica ou fibra de vidro) foram trituradas em moinho de facas. As frações finas foram digeridas em água régia e analisadas. A pirólise foi realizada durante 30 min a 600 °C com alimentação de 0,4 kg/h de material. O produto apresentou cerca de 90,2% de sólidos, 4,4% de alcatrão e 5,5% de gás. Segundo os autores, devido à perda de compostos carbônicos, houve aumento do teor de metais após a pirólise. Os seguintes teores de metais foram quantificados na fração sólida: 160,6 g/kg Cu; 19,7 g/kg Al; 12,2 g/kg Sn; 7,2 g/kg Ag; 6,2 g/kg Pb; 5,4 g/kg Ni; 5,1 g/kg Sb e 2,5 g/kg Au. Com base nestes dados e naqueles já apresentados, notou-se uma concentração insignificante de Cu e Au no material, concentração significativa de Ag e perda significativa de Ni. Foi discutida a necessidade do tratamento dos sólidos para separação e recuperação dos elementos, além de método para aproveitamento energético dos produtos secundários na etapa de pirólise.

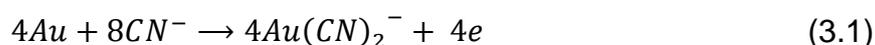
3.3.3. Tratamento hidrometalúrgico

Como visto anteriormente, os processos pirometalúrgicos apresentam limitações, as quais impedem o pleno sucesso comercial dessa alternativa. Os processos hidrometalúrgicos vêm, então, ganhando destaque com relação ao tratamento de diversos tipos de REEE (*e.g.* PCI de computadores e telefones celulares, baterias de telefones celulares, lâmpadas fluorescentes ou de LED, telas de plasma ou de LED e outros), mesmo que esses processos apresentem particularidades, tais como o consumo de grandes quantidades de reagentes tóxicos, o que requer o tratamento adequado dos efluentes e resíduos gerados (Tuncuk *et al.*, 2012).

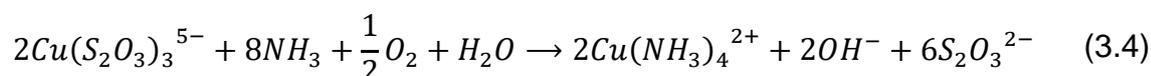
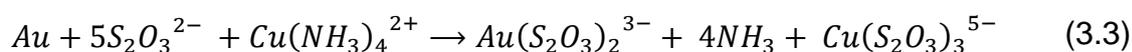
A maioria dos estudos disponíveis na literatura tem como foco principal a recuperação de cobre presente em PCI de computadores e recuperação de Au a partir de PCI de telefones celulares, os quais são revisados separadamente a seguir.

3.3.3.1. Lixiviação de ouro

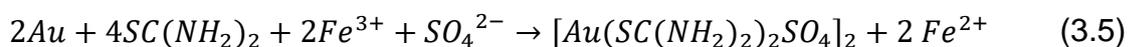
O circuito adotado pela maioria dos estudos com foco na recuperação de Au envolve a lixiviação direta desse metal. Nos estudos, a solução lixiviante mais usada é a solução de ácido sulfúrico, H_2SO_4 , contendo tioureia, $CS(NH_2)_2$, e íons Fe^{3+} , contudo, solução de tiosulfato, $Na_2S_2O_3$ ou $(NH_4)_2S_2O_3$, contendo íons Cu^{2+} também são avaliadas (Torres e Lapidus, 2016; Behnamfard *et al.*, 2013; Ha *et al.*, 2014; Oh *et al.* 2013; Gurung *et al.*, 2013; Jing-ying *et al.*, 2012). O lixiviante cianeto (CN^-), comumente usado na metalurgia do ouro, é pouco explorado com relação à dissolução do ouro presente em PCI (Akcil, 2015). Acredita-se que o uso desse reagente tem sido evitado, devido a sua elevada toxicidade. As equações 3.1 e 3.2 descrevem as reações envolvidas na dissolução de Au com CN^- (reações anódica e catódica, respectivamente).



A utilização do íon tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$, requer a presença de oxigênio e meios alcalinos com pH entre 9-10, para se obter a estabilidade do complexo formado (Brooy *et al.*, 1994). A desvantagem desse reagente é o seu alto consumo, o que torna muitas vezes economicamente desfavorável o seu uso, e uma cinética de dissolução mais lenta, sendo necessária a utilização de catalisadores, como os íons Cu^{2+} (Ha *et al.*, 2010; Petter *et al.*, 2014; Ficeriová *et al.*, 2011). As equações 3.3 e 3.4 descrevem as reações envolvidas na dissolução de Au com $S_2O_3^{2-}$ (reações global e de regeneração de catalisador, respectivamente).



O uso da tioureia, $CS(NH_2)_2$, por sua vez, favorece a complexação do ouro (Equação 3.5) e este reagente apresenta boa seletividade (Gurung *et al.* 2013). Percentuais de lixiviação de Au a partir de PCI superiores a 90% de eficiência foram obtidos em meio sulfúrico contendo tioureia e íons férricos (10 g/L $CS(NH_2)_2$; 5 g/L $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$; 10 g/L H_2SO_4 ; 500 min^{-1} ; 298 K), contudo foi constatado um consumo elevado de reagentes e custos mais elevados do que as rotas envolvendo cianetos (Li *et al.*, 2012; Ficeriová *et al.*, 2008).



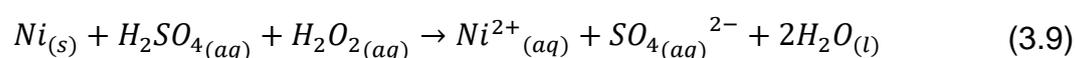
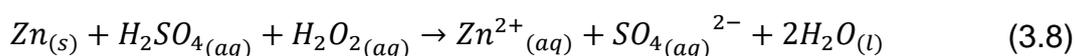
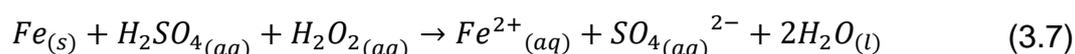
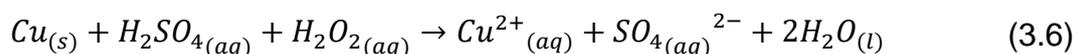
O processo de lixiviação do ouro é realizado em temperaturas próximas a ambiente, isso porque em altas temperaturas existe uma perda considerável dos lixiviantes por volatilização e degradação. Contudo, deve-se destacar que o efeito da temperatura (20 °C – 90 °C) na taxa e percentual de lixiviação de Au foi muito pouco avaliado, mas há evidências de efeito insignificante em meio ácido (Gurung *et al.*, 2013; Jing-ying *et al.*, 2012; Stange, 1999).

No que se refere à lixiviação de ouro contido em CPU foi encontrado apenas um trabalho na literatura. Birloaga *et al.* (2013) investigou a lixiviação de Au dos pinos conectores removidos manualmente de CPU e lixiviação de Au e Ag a partir de CPU inteiras (*i.e.*, pinos fixados em bases cerâmicas ou compósitos). Ambos os processos foram testados usando $CS(NH_2)_2$ em meio H_2SO_4 contendo íons Fe^{3+} . As amostras foram moídas em moinho de bolas e o conteúdo metálico determinado por espectrometria de fluorescência de raios-X, a saber (% m/m): 35,0% Au; 26,8% de Fe; 24,6% Ni; 0,1% de Al; 0,07% Pb; 0,06% de Cu; e 0,05% Sn (para os pinos); e 34,1% Al; 8,6% de Fe; 7,8% de Cu; 3,1% Sn; 1,5% Pb; 0,9% de Ni; 0,7% Zn; 0,4% de Ag e 0,2% de Au (para as CPU). A lixiviação de Au em amostras com tamanho de partículas menor que 3,0 e 0,1 mm foi de cerca de 18% e 82%, respectivamente, nas seguintes condições: 20 g/L $CS(NH_2)_2$, 6 g Fe^{3+} /L, 10 g H_2SO_4 /L, 1/10 S/L, 600 min^{-1} , temperatura ambiente e 3 h. Nestas condições, a lixiviação de Ag foi de cerca de 20% e 84%, respectivamente. No que diz respeito à lixiviação de Au a partir dos pinos, licores contendo cerca de 100 e 40 mg/L de Au foram obtidos após

3,5 h de processo em, respectivamente, temperatura ambiente e 40 °C, sob condições fixadas (i.e. 20 g/L CS(NH₂)₂, 6 g Fe³⁺/L, 10 g H₂SO₄ /L, 1/10 g/mL S/L, 600 min⁻¹), assim indicando um possível efeito negativo da temperatura.

3.3.3.2. Lixiviação de cobre

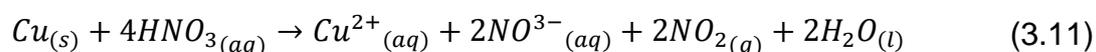
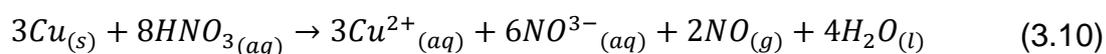
A lixiviação de Cu presentes em PCI mostrou-se o principal objetivo dos estudos realizados em tratamento hidrometalúrgico deste resíduo. Soluções de H₂SO₄ contendo oxidantes tais como íons Fe³⁺ ou Cu²⁺, H₂O₂, O₂ ou ar representam os principais sistemas testados (Torres e Lapidus, 2016; Silvas *et al.*, 2015; Birloaga *et al.*, 2014; Guimarães *et al.*, 2014; Oh *et al.*, 2013; Zhang e Zhang, 2013; Behnamfard *et al.*, 2013; Yazici e Deveci, 2013; Yang *et al.*, 2011; Ping *et al.*, 2009; Oishi *et al.*, 2007; Veit *et al.*, 2006), sendo possível obter percentuais de lixiviação de Cu superiores a 90% em até 2 h em condições atmosféricas usando o sistema H₂SO₄/H₂O₂ (Equação 3.6). Neste sistema, há colixiviação de ferro, zinco e níquel presente nas PCI (Equações 3.7 a 3.9), o que requer a purificação do eletrólito visando a recuperação de cobre.



A eficiência do processo de lixiviação em meio H₂SO₄/H₂O₂ apresenta valores bastante satisfatórios em meios com concentrações de 2 mol/L de ácido, contudo existem divergências com relação ao uso de sistemas agitados. Os meios agitados podem acelerar a decomposição de H₂O₂, responsável pela oxidação dos metais (Birloaga *et al.*, 2014; Quinet *et al.*, 2005; Oh *et al.*, 2003; Kamberovic *et al.*, 2011).

Apesar do sistema H₂SO₄/H₂O₂ ter sido amplamente investigado, outros trabalhos investigaram o emprego de outros sistemas para lixiviação de cobre.

A maioria dos estudos focou no emprego de sistemas ácidos para a dissolução desse metal. O uso de ácido nítrico (HNO_3) em altas concentrações (4,5 mol/L) permite obter percentuais de lixiviação de cobre superiores a 95%. Porém, há necessidade de cuidados especiais devido a produção de gases NO e NO_2 (Equações 3.10 e 3.11, respectivamente) de acordo com a concentração do reagente. É importante comentar que para soluções com concentração inferior a 2,7 mol/L o cobre não é lixiviado (Mecucci e Scott; 2002; Liu *et al.*, 2010).



A utilização de HCl para a lixiviação de Cu presente em PCI montadas e trituradas foi investigada por Torres e Lapidus (2016). Segundo os autores, a lixiviação de 95% do Cu presente em amostras com granulometria >0,5 mm foi obtida a partir de soluções contendo 1 mol/L, durante 24 h, temperatura de 25 °C, agitação de 125 min^{-1} e razão sólido-líquido de 1/50 g/mL. Sistemas semelhantes ao anterior (0,5 mol/L HCl, >0,5 mm, 25 °C, 125 min^{-1} e 1/50 g/mL) foram testados na presença de ar borbulhado (1 L/min) sendo obtida lixiviação de mais de 80% do Cu em 3 h. Ensaio utilizando gás ozônio (O_3) nas mesmas condições apresentaram resultados inferiores ao anterior.

Comportamento semelhante foi observado por Jadhav e Hocheng (2015) para a lixiviação de Cu com HCl a partir de PCI previamente desmontadas, cortadas e com a resina de recobrimento removida. A lixiviação total de Cu foi obtida em solução de 1 mol/L de HCl por 22 h, porém, Al, Ag, Au, Fe, Pd, Pb, Ni, Sn e Pb foram co-lixiviados em sua totalidade. Os autores discutiram a dependência do percentual de lixiviação de Cu com a concentração de ácido, agitação e tamanho das partículas. O uso de soluções mais concentradas de ácido reduz o tempo de lixiviação, enquanto o aumento da agitação provocou efeitos positivos na dissolução, sendo o valor de 150 min^{-1} selecionado como ótimo. A diminuição do tamanho das partículas favoreceu a lixiviação.

Havlik *et al.* (2014) utilizaram PCI cominuídas em tamanhos <1mm para a lixiviação de Cu utilizando sistemas clorídricos. Os autores reportaram que a

diminuição do tamanho das partículas melhora a eficiência do processo, assim como o aumento da concentração de ácido, sendo o efeito do tamanho das partículas mais pronunciado do que o efeito da concentração de ácido. Os resultados encontrados para a dissolução de Cu foram menores do que 1% em todos os testes, o que foi explicado pela necessidade da presença de agentes oxidantes para a formação de espécies solúveis. O Cu metálico lixiviado, de acordo com os autores, foi aquele que se encontrava oxidado previamente pelo ar nas formas de Cu_2O ou CuO .

A lixiviação de Cu também foi investigada em meios alcalinos. Dentre os reagentes avaliados, a amônia (NH_3) foi o reagente usado devido a dissolução seletiva do Cu. A lixiviação seletiva do Cu foi avaliada por [Oishi et al. \(2007\)](#). Os autores discutiram que apenas os metais que formam complexos solúveis estáveis em $\text{pH} = 10$ podem ser lixiviados em quantidades significativas em meios amoniacais, enquanto Al, Au, Fe e Sn não são co-lixiviados visto que óxidos estáveis são formados. O trabalho obteve o percentual máximo de lixiviação de Cu de 21% nas condições de 5 mol/L de NH_3 , 1 mol/L de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,5 mol/L de Cu^{2+} , 4 L/g, 25 °C e 500 min^{-1} .

[Yang et al. \(2012\)](#) avaliaram o efeito da variação da concentração de NH_3 em solução contendo 2 mol/L de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, a 35 °C, relação S/L de 1/10 g/cm^3 , 8 m^3/h de ar, 400 min^{-1} e 2 h. De acordo com os autores, o aumento da concentração é favorável ao percentual de lixiviação de cobre. Entretanto, esse aumento tem o limite de 2 mol/L, já que acima desse valor existe a formação preferencial da espécie $\text{Cu}(\text{OH})_2$ em relação ao íon solúvel Cu^{2+} . Os autores ainda avaliaram o efeito da agitação. Os resultados obtidos indicaram um aumento de 10% para 92% de lixiviação de Cu quando a agitação foi elevada de 200 min^{-1} para 400 min^{-1} . Acima desse valor existe uma grande taxa de volatilização do NH_3 e, por isso, não foram verificados aumentos na dissolução.

3.3.4. Processos de lixiviação de metais e recuperação direta de Au

Apenas um trabalho com foco na recuperação direta de ouro a partir de PCI e outro a partir de CPU foram encontrados na literatura. Essa abordagem está sendo destacada no presente trabalho, pois representa a alternativa a ser investigada. [Kinoshita et al. \(2003\)](#) estudou a lixiviação de Cu e Ni presentes em PCI cortadas em pequenos fragmentos (sem componentes eletrônicos) e posterior recuperação de Au, não lixiviado, usando dois estágios de lixiviação com HNO₃. No primeiro estágio de lixiviação, foram lixiviados 98% do níquel em solução 0,1 mol/L de HNO₃ durante 72 h e temperatura de 353 K. Para o segundo estágio de lixiviação, a concentração de HNO₃ foi elevada para 1,0 mol/L, o tempo foi reduzido para 6 h e a temperatura foi de 363 K. Dessa forma, obteve-se uma solução rica em cobre e pobre em níquel. Após esta etapa de lixiviação, 99,9% do ouro foi recuperado e recolhido na forma de flocos. Tais flocos não foram caracterizados quanto a sua pureza.

[Alzate et al. \(2016\)](#) propôs a recuperação de Au presente em pinos de CPU via lixiviação em solução de persulfato de amônio ((NH₄)₂S₂O₈) em meio oxigenado. O reagente foi utilizado para a quebra de ligações presentes na liga Fe-Ni-Cu dos pinos, permitindo que o ouro sólido fosse removido por lavagem pressurizada. Cerca de 99% de Au foi recuperado após a lixiviação dos pinos durante 10 min sob as condições: 0,88 mol/L (NH₄)₂S₂O₈; 1,0 L/min O₂; relação L/S de 25 mL/g; e 95 °C. O produto recuperado foi caracterizado quanto a sua pureza, indicando 98%.

Em ambos os trabalhos apresentados acima não foram apresentadas alternativas para o tratamento das soluções de lixiviação visando recuperar os outros metais presentes. Portanto, há grande potencial de reaproveitamento ainda existente nas soluções produzidas nos processos testados pelos autores.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Preparação das Amostras

Para a realização do presente trabalho, cento e cinquenta e duas (152) unidades de CPU de PCI de computadores obsoletos foram fornecidos pela Unidade de Manutenção de Micros (UMM) da Escola de Engenharia da UFMG. Por meio de desmantelamento manual e retirada dos pinos conectores fixados às bases dos processadores, utilizando-se soprador térmico (Steinel, HL500) e um cinzel de madeira, uma massa total de 268,6 g de pinos foi obtida. Os pinos apresentaram diferenças em massa e tamanho entre si, tendo em vista que são oriundos de diferentes fabricantes e ano de fabricação.

4.1.1. Homogeneização e Quarteamento

Os pinos retirados de 152 unidades de processadores foram misturados e homogeneizados manualmente em recipiente de plástico para se obter uma amostra única. Por meio de quarteamento mecânico utilizando um quarteador Quantachrome (Rotary Micro Riffler), cinquenta e duas (52) amostras finais com massa mínima de 5 g (cada), foram obtidas. Duas destas amostras foram selecionadas e quarteadas para a obtenção de duas sub-amostras de 0,5g (cada), as quais foram submetidas ao método de digestão e análise química. Outras amostras foram selecionadas para as análises de estrutura dos pinos.

4.1.2. Corte

Visando aumentar o grau de exposição dos metais à ação dos reagentes e, assim, maximizar a eficiência de lixiviação de Cu e outros metais presentes no substrato de pinos conectores, alguns ensaios de lixiviação foram realizados com amostras de pinos cortados manualmente em 3-5 seções, dependendo do tamanho do pino (Figura4-1), usando um alicate. Os ensaios de lixiviação com amostras cortadas foram realizados apenas nas condições mais

promissoras (lixiviação sulfúrica: 1,0 mol/L H_2SO_4 , 6,7% v/v H_2O_2 , 35 g/L S/L, 15 min, 400 min^{-1} - 1ª etapa e 800 min^{-1} - 2ª etapa; lixiviação clorídrica: 2 mol/L HCl, 1,0% v/v H_2O_2 , 12 g/L S/L, 45 min, 200 min^{-1}), as quais foram obtidas nos ensaios com os pinos não cortados.



Figura 4-1 - Fotografia de pinos conectores. À esquerda: Pinos inteiros; À direita: seções de pinos obtidos por corte manual.

4.2. Análise Química Qualitativa

4.2.1. Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

Duas amostras finais foram analisadas por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDX) usando espectrômetro Shimadzu (modelo EDX-7000). A análise pontual de alguns pinos conectores foi realizada com o feixe colimador ajustado em 10mm. O tempo de cada análise foi de 10 min, a tensão do tubo de 50 kV e corrente aplicada de $100 \mu\text{A}$. A análise utilizou o filtro número 1 para quantificar Sn, número 3 para quantificar Fe, Co, Ni e Cu, além do número 4 para quantificar Au, Pb e Zn. Essa análise elementar, preliminar e qualitativa dos metais presentes na amostra foi essencial para a confirmação da presença de Au na amostra a ser tratada.

4.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia (MEV-EDS)

Amostras finais foram também analisadas por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por dispersão de energia (MEV-EDS) utilizando um microscópio equipado com sistema FIB (Quanta FEG 3D FEI). As imagens e os mapeamentos químicos semi-quantitativos via EDS foram obtidos aplicando-se uma voltagem de 30 kV. Para as análises, os pinos foram embutidos em resina epóxi (Struers, Epofix), polidos a úmido com pasta de alumina (1 μ m) e lavados abundantemente com água deionizada. Tal análise foi essencial na avaliação da composição do substrato dos pinos e espessuras das camadas metálicas que recobrem os substratos.

4.3. Análise Química Quantitativa

4.3.1. Método de digestão

O presente trabalho adotou o método de digestão proposto por [Mesquita et al. \(2018\)](#). Duas amostras finais foram digeridas, em duplicata, utilizando inicialmente água régia invertida (1HCl:3HNO₃) e adições posteriores de ácido clorídrico em excesso, conforme o seguinte procedimento:

- i. Pesou-se 0,5g de cada amostra utilizando-se uma balança analítica (Kern, 410) e adicionou-se aos tubos do bloco digestor (Tecnal, TE-040/25), em conjunto com 3mL de HNO₃65% P.A. e 1mL de HCl 37% P.A. (Química Moderna Gold®);
- ii. A temperatura do bloco digestor foi ajustada para 55 \pm 5°C;
- iii. Após 10 min, os tubos foram retirados do bloco digestor e 3mL de HCl foi adicionado a cada tubo. Em seguida, os tubos retornaram ao bloco digestor a 55 \pm 5°C;
- iv. Após 10 min, a etapa acima foi repetida;

- v. Após 10 min, os tubos foram retirados do bloco digestor e 1mL de HCl foi adicionado a cada tubo. Em seguida, os tubos foram mantidos em um suporte para resfriamento;
- vi. Quando resfriadas, as soluções presentes em cada tubo foram então transferidas para tubos Falcon. Os tubos foram pesados previamente, enquanto vazios, e posteriormente após a solução ser transferida e avolumadas para 25mL.

Após esse procedimento de digestão, não foram observados pinos não digeridos ou precipitados nas amostras, sendo desnecessária a realização de centrifugação ou filtragem da solução. As concentrações dos principais metais identificados na análise por EDX e EDS foram analisadas quantitativamente via ICP-OES, como descrito abaixo.

4.3.2. Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)

A análise da concentração dos metais presentes na solução de digestão via espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) foi realizada em duplicata utilizando-se espectrômetro Perkin Elmer (Optima 7300DV). A análise foi realizada conforme dois procedimentos analíticos (ou parâmetros de análise), definidos de acordo com a concentração esperada para o metal a ser analisado: potência do plasma 1300 W, fluxo do plasma 15 L/min, fluxo do gás auxiliar 1 mL/min, fluxo do nebulizador 0,6 mL/min e câmara Scott (análise de elementos com baixa concentração relativa); e potência do plasma 1300 W, fluxo do plasma 15 L/min, fluxo do gás auxiliar 0,2 mL/min, fluxo do nebulizador 0,8 mL/min e câmara de quartzo (análise de elementos com alta concentração relativa). Nos dois casos, curvas de calibração foram construídas utilizando-se padrões analíticos (Spex Certiprep®) dos elementos de interesse. Estes foram diluídos em uma solução contendo 12% v/v de HNO₃ e 32% v/v de HCl.

Outras duas amostras foram preparadas seguindo os procedimentos de abertura descritos anteriormente e analisadas por meio de ICP-OES a título de comparação, visando garantir confiabilidade nos resultados obtidos. A primeira amostra continha 1,5 mL de HNO₃ e 0,5 mL de HCl (“branco”), enquanto a segunda solução obtida pela digestão de liga de bronze com composição certificada pelo Instituto de Pesquisa Tecnológica (IPT-10: 85% Cu, 5% Zn, 5% Pb e 5% Sn).

4.4. Processo de Lixiviação

Todos os ensaios de lixiviação das amostras finais de pinos conectores foram realizados em sistema fechado, utilizando um reator Pirex[®] de 500 mL e placa de aquecimento/agitação com controle integrado de temperatura (IKA, C-MAG HS7) (Figura4-2). Todos os ensaios foram realizados em duplicata, com temperatura inicial mínima de $25 \pm 0,1$ °C. Uma barra magnética foi utilizada para agitar o sistema (400-800 min⁻¹). Durante os ensaios, a temperatura, o pH e o potencial redox da solução lixiviante foram monitorados utilizando-se um termômetro, pHmetro (Digimed, DM-22) e medidor de potencial (Digimed, DM-22). Os eletrodos de medição de pH e de potencial redox foram calibrados anteriormente a realização de cada ensaio.



Figura 4-2 - Aparato experimental utilizado nos ensaios de lixiviação.

4.4.1. Efeito do tempo de reação

Ensaio cinéticos de lixiviação foram inicialmente realizados para avaliar o tempo mínimo necessário para a máxima dissolução do cobre presente nos pinos em um único estágio. Nessa etapa, ensaios exploratórios foram realizados variando a concentração de H_2SO_4 (1,5 mol/ e 2,0 mol/L) e de H_2O_2 (0,0% v/v, 1,0%v/v, 1,7% v/v, 6,7% v/v e 8,3% v/v). Assim, o seguinte procedimento foi adotado:

- i. Preparação da solução lixiviante em balão de 500 mL;
- ii. Transferência de 200 mL da solução preparada para o reator;
- iii. Ajustes de temperatura e agitação do sistema;
- iv. Pesagem da amostra inicial usando balança analítica (Kern, 410), de acordo com a relação sólido/líquido a ser testada;

- v. Adição da amostra sólida no reator ($t=0$) e coleta de alíquotas de 20 mL da solução nos tempos de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 45, 60, 75, 90, 105 e 120 min. A cada alíquota retirada, o volume da solução foi repostado com solução lixiviante previamente preparada conforme o teste em andamento;
- vi. Filtragem das alíquotas retiradas da solução a vácuo com membrana de Nylon (Millipore, 45 μm) em uma unidade filtrante operada com seringa e encaminhadas para análise química via ICP-OES;
- vii. Filtragem do licor de lixiviação a vácuo usando uma membrana de nitrocelulose (Millipore, 45 μm), sendo o sólido residual lavado abundantemente com água deionizada e secado por 24 h a 40°C.

Os ensaios cinéticos foram realizados apenas em algumas condições, como detalhado adiante neste documento. As condições foram selecionadas a partir de informações disponíveis na literatura. O sólido residual obtido em alguns ensaios também foi caracterizado por meio de MEV-EDS e análise por ICP-OES, conforme procedimentos já descritos. Os resultados obtidos ao final dos ensaios cinéticos foram discutidos de acordo com curvas de percentual de lixiviação versus tempo.

4.4.2. Lixiviação em meio sulfúrico: efeitos de parâmetros operacionais

Os ensaios de lixiviação de pinos inteiros em meio sulfúrico foram realizados em dois estágios, conforme explicado detalhadamente adiante neste documento. No primeiro estágio de lixiviação, investigou-se os efeitos das variáveis concentração de H_2SO_4 (1 mol/L e 2 mol/L), concentração de peróxido H_2O_2 (5,0% v/v e 6,7% v/v) e relação S/L (15 g/L, 25 g/L e 35 g/L) no percentual de lixiviação de cobre e de outros metais presentes nas amostras. As soluções de lixiviação foram preparadas usando ácido sulfúrico 96% P.A. (Química Moderna Gold[®]), água oxigenada 30% P.A. (Vetec[®]) e água deionizada (Millipore Milli-Q[®]). A temperatura inicial foi mantida constante em $25 \pm 0,1$ °C. A opção por manter o sistema a temperatura ambiente deve-se a

economia de energia e minimização de perdas de solução por evaporação e de perdas de oxigênio (Schlesinger *et al.*, 2011; Grishina *et al.*, 2002). Para a condição experimental mais promissora dentre as testadas no estudo, ensaios adicionais foram realizados usando a amostra de pinos cortados, como descrito previamente. Tanto o licor obtido quanto o sólido residual foram caracterizados de acordo com procedimentos descritos adiante. Os níveis selecionados para a concentração dos reagentes foram definidos conforme dados promissores obtidos na literatura e dados prévios obtidos nos ensaios cinéticos.

No segundo estágio de lixiviação, a fase sólida remanescente do primeiro estágio foi novamente lixiviada em meio sulfúrico a fim de aumentar o percentual global de lixiviação de Cu, como detalhado adiante no presente documento. O efeito da concentração de ácido (0,5 mol/L e 1 mol/L), concentração de peróxido (3,3% v/v e 6,7% v/v) e velocidade de agitação (400 min⁻¹ e 800 min⁻¹) sobre o percentual de lixiviação de Cu e de outros metais foi avaliado. A relação S/L de 35 g/L foi fixada de acordo com os resultados obtidos no primeiro estágio. A temperatura inicial foi mantida constante em 25 ± 0,1 °C. Neste segundo estágio, as condições foram definidas de acordo com a rota idealizada e resultados obtidos na caracterização do sólido residual e licor obtido no primeiro estágio.

Em ambos os estágios de lixiviação, os procedimentos adotados foram:

- i. Preparação da solução lixiviante em balão de 500 mL de acordo com a condição a ser testada;
- ii. Pesagem da amostra sólida em balança analítica (Kern, 410);
- iii. Transferência da solução lixiviante para o reator, sendo o seu volume calculado para a condição de relação S/L a ser testada;
- iv. Ajuste de temperatura e agitação do sistema;
- v. Coleta de uma alíquota de 20 mL ao final do ensaio, de acordo com o tempo pré-estabelecido para o teste. As alíquotas foram filtradas com membrana de Nylon (Millipore, 45 µm) em unidade filtrante operada com seringa e encaminhadas para análise química via ICP-OES;

- vi. Filtragem do licor de lixiviação a vácuo utilizando-se uma membrana de nitrocelulose (Millipore, 45 μm), sendo o sólido residual lavado abundantemente com água deionizada e secado por 24 h a 40°C;

O sólido residual lavado foi caracterizado qualitativamente por MEV-EDS e quantitativamente por digestão e análise por ICP-OES. Os resultados obtidos ao final dos ensaios de lixiviação foram discutidos de acordo com o percentual de lixiviação de metais em função das variáveis testadas e composição química dos licores e resíduos sólidos obtidos nas condições mais promissoras.

Uma representação esquemática dos estágios adotados no processo de lixiviação pode ser observada na Figura 4-3. A descrição de todas as condições adotadas na etapa 2, lixiviação clorídrica do sólido residual obtido após a etapa 1, será apresentada a seguir.

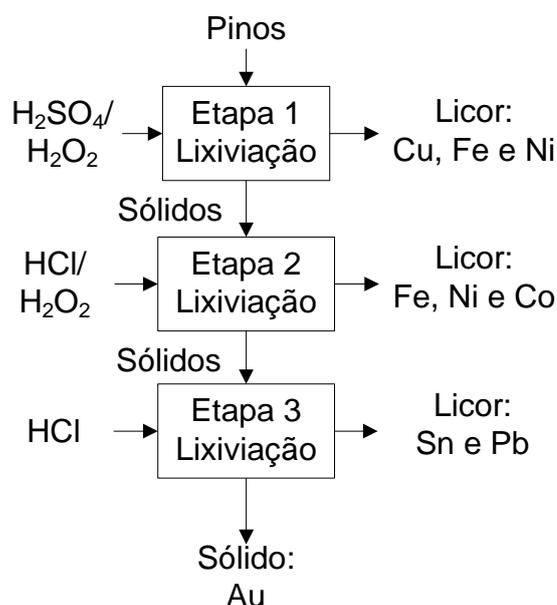


Figura 4-3 - Representação esquemática do processo de lixiviação proposto para a amostra de pinos conectores.

4.4.3. Lixiviação em meio clorídrico: efeitos de parâmetros operacionais

A lixiviação de metais remanescentes no sólido residual obtido após o segundo estágio de lixiviação em meio sulfúrico (etapa 1), realizado em condições promissoras, foi conduzida em meio clorídrico (etapa 2) (Fig. 4-3). A escolha por tal sistema é discutida adiante no documento. Os procedimentos experimentais adotados na etapa 2 são semelhantes aos listados para a etapa 1. Na etapa 2, avaliou-se o efeito das variáveis concentração de HCl (1 mol/L e 2 mol/L) e concentração de H₂O₂ (3,3% v/v e 6,7% v/v) no percentual de lixiviação de metais. O tempo de lixiviação, a relação S/L e a agitação do sistema foram mantidos constantes em 45 min, 10 g/L e 400 min⁻¹. Os ensaios foram realizados, em duplicata, em temperatura inicial de 25 ± 0,1 °C.

4.4.4. Recuperação de Ouro

A recuperação de ouro a partir do sólido residual obtido após a etapa de lixiviação do resíduo em meio clorídrico (etapa 2), realizado em condições promissoras (*i.e.*, 2 mol/L HCl, 1,0% v/v H₂O₂, 12 g/L S/L, 45 min e 200 min⁻¹), foi conduzida em solução de ácido clorídrico na ausência de oxidante (etapa 3) (Fig. 4-3). A escolha por tal sistema é discutida adiante no documento. Os procedimentos experimentais adotados na etapa 3 são semelhantes aos listados para as etapas 1 e 2. Na etapa 3, todas as condições operacionais foram fixadas, a saber: concentração de HCl (4 mol/L), tempo de reação de 2 h, relação S/L de 10 g/L e agitação de 400 min⁻¹. Os ensaios foram realizados, em duplicata, em temperatura inicial de 25 ± 0,1 °C.

4.5. Análise dos licores de lixiviação

Todas as alíquotas coletadas nos ensaios de lixiviações foram diluídas adequadamente e analisadas por ICP-OES, como descrito anteriormente. A partir dessa análise foi possível avaliar a concentração dos metais nos licores

de lixiviação, percentuais de lixiviação e confirmar a seletividade do processo em relação à lixiviação de Au.

4.6. Análise das fases sólidas (resíduos e produto final)

As fases sólidas obtidas após as etapas de lixiviação em condições promissoras foram digeridas, sendo a solução analisada por meio de ICP-OES, como descrito neste documento. Uma fração dos sólidos foi coletada, embutida em resina e analisada via MEV-EDS. O resultado esperado na análise do produto final é uma concentração elevada de ouro.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Desmantelamento manual

A amostra final obtida após desmantelamento e homogeneização dos pinos conectores de CPU pode ser visualizada na Figura 5-1. Deve-se observar que os pinos apresentam formatos semelhantes, mas tamanhos discrepantes. Um total de 152 processadores foi usado na preparação da amostra, dos quais 73 foram fabricados pela AMD e 79 pela Intel. As amostras analisadas foram provenientes de processadores fabricados entre os anos de 1989 e 2008. Uma massa final de 268,6 g foi obtida para a amostra global, sendo composta por aproximadamente 60%, em massa, de pinos fabricados pela AMD e 40%, em massa, de pinos fabricados pela Intel. Isto pode indicar que, na amostra obtida para um dado período de fabricação, em média, os pinos oriundos da Intel são mais leves que os pinos provenientes da AMD.



Figura 5-1 - Fotografia típica da amostra final de pinos conectores preparada no presente trabalho.

As amostras foram obtidas por meio de separação dos pinos metálicos afixados em placas do tipo cerâmica ou material compósito. Pinos de CPU fixados em placa de material compósito foram obtidos a partir da utilização de soprador térmico, enquanto pinos fixados em placa cerâmica foram retirados com cinzel de madeira. O tratamento dessas placas não foi contemplado no presente estudo, mas estas foram armazenadas adequadamente para estudos futuros sobre a reciclagem dos materiais. No total, 75 bases de cerâmica e 77 bases de compósito foram coletadas (Figura 5-2). Ambos os fabricantes possuem modelos de CPU com os dois tipos de bases.

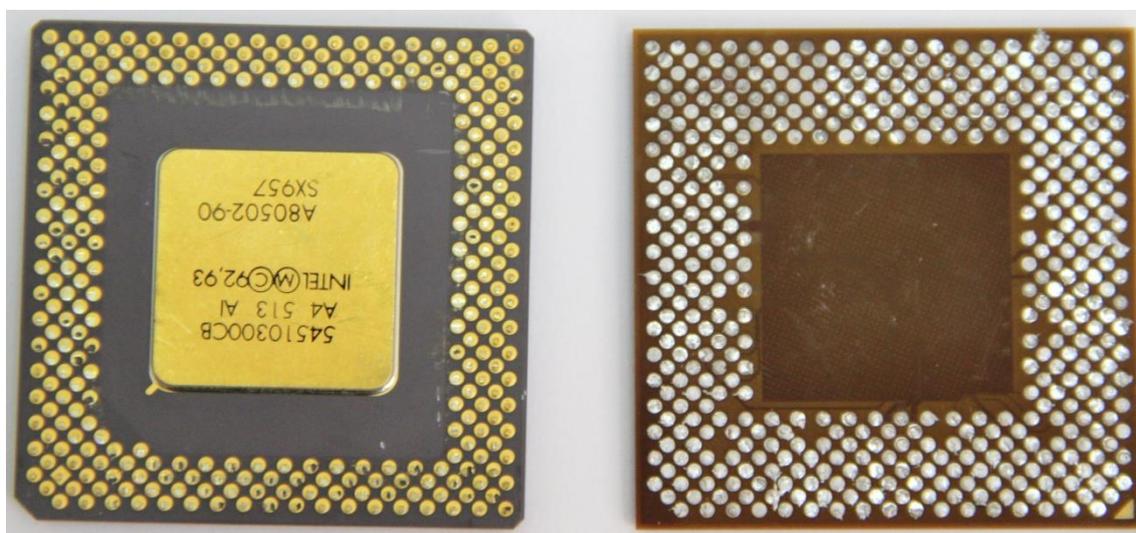


Figura 5-2—Tipos de placas de CPU separadas na etapa de desmantelamento: (a) base cerâmica; e (b) base de material compósito.

A Figura 5-3 exibe a distribuição da massa média dos pinos conectores presentes nas CPU ao longo dos anos de produção. Verifica-se que a massa média dos pinos decresce ao longo dos anos, possivelmente devido à grande demanda pela miniaturização dos equipamentos eletroeletrônicos. Além disso, pode-se considerar que pinos menores significam menor custo de produção. A relação entre o ano de produção e o número de pinos contidos no processador pode ser visualizada na Figura 5-4. Verifica-se que o número de pinos aumenta ao longo dos anos, sendo notório um pico no período 2005-2006, seguido de

uma estabilização no número de pinos. O pico observado pode estar associado a mudanças de design de produtos.

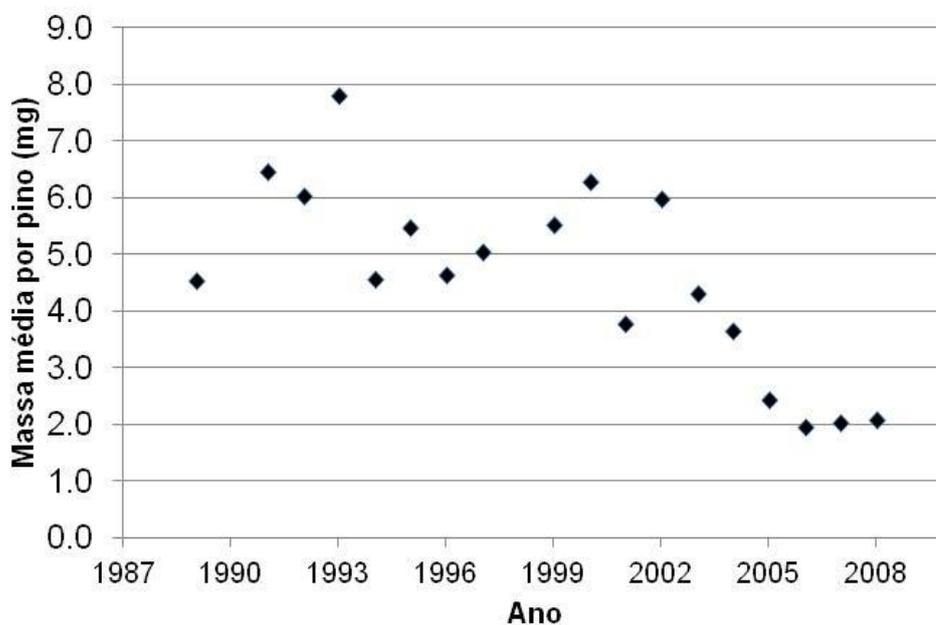


Figura 5-3 - Distribuição da massa média de um pino de CPU por ano de fabricação.

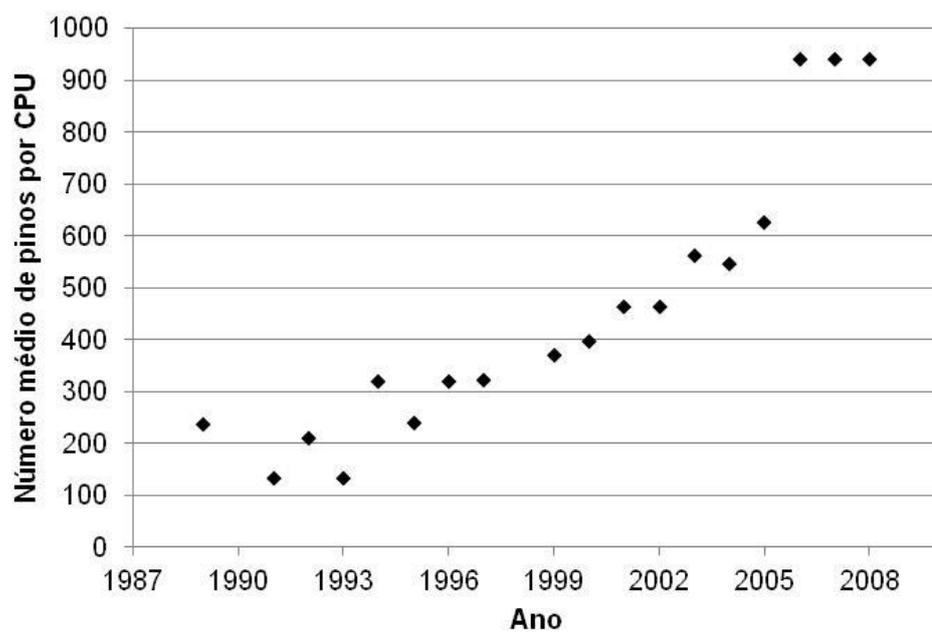


Figura 5-4 - Distribuição média do número de pinos por CPU em função do ano de fabricação.

5.2. Caracterização das amostras

Os pinos conectores foram inicialmente analisados qualitativamente via EDX e MEV-EDS de forma a descrever a estrutura e os elementos majoritários presentes. Em seguida, uma análise quantitativa da amostra por meio de ICP-OES foi realizada.

5.2.1. Análise dos pinos conectores via EDX

De acordo com os resultados obtidos por EDX (Tabela 5-1), foram identificados 9 elementos principais nas amostras analisadas: chumbo, cobre, cobalto, estanho, ferro, níquel, ouro, silício e zinco. Cobre e níquel representam os elementos mais abundantes no material, com cerca de 34,2% m/m e 32,6% m/m, respectivamente. A análise por EDX indicou a presença de 10% m/m de Au, mostrando-se um teor bastante atrativo e que justifica o interesse na recuperação desse elemento. Para o chumbo, elemento este que pode representar riscos ambientais, o teor obtido foi de 10,6% m/m. Para o estanho, metal com alto valor comercial, foi determinado um teor de 5,6% m/m.

Tabela 5-1 - Composição semi-qualitativa (em massa) de amostras de pinos conectores via EDX.

Elemento	% m/m
Cu	34,2 ± 1,1
Ni	32,6 ± 1,1
Pb	10,5 ± 1,1
Au	9,7 ± 1,1
Sn	5,6 ± 0,1
Fe	2,8 ± 0,5
Zn	2,4 ± 1,3
Si	1,6 ± 0,1
Co	0,7 ± 0,2

A presença de Cu na amostra analisada está associada à sua elevada condutividade elétrica (ICSG, 2018). O metal Au é utilizado nos pinos como camada de recobrimento, de forma a maximizar a condução de eletricidade e

garantir a estabilidade química das estruturas. Os metais estanho e chumbo são comuns nas soldas adotadas para os diversos tipos de componentes eletrônicos. O silício, por sua vez, pode ser contaminação da amostra com fragmentos da base de material compósito, a qual contém fibra de vidro. Deve-se comentar que devido à heterogeneidade da amostra preparada e analisada, os valores de concentração obtidos para alguns metais podem variar significativamente para esse tipo de técnica analítica adotada. Porém, os resultados obtidos nessa fase exploratória foram importantes na confirmação da presença de metais de base e preciosos na amostra, presença esta que justifica o grande interesse no desenvolvimento de uma rota para recuperação de metais.

5.2.2. Análise dos pinos conectores via MEV-EDS

Uma alíquota da amostra final foi retirada e embutida em resina para a obtenção de micrografias, conforme já descrito na seção 4.2.2. Através de imagens obtidas por elétrons retroespalhados, apresentadas na Figura 5-5, observaram-se, de uma maneira geral, a existência de dois tipos de ligas metálicas constituintes do substrato dos pinos conectores, bem como a presença de diferentes camadas de recobrimento sobre os substratos. Enquanto a camada de recobrimento mais externa presente nos dois tipos de pinos é formada por átomos de maior número atômico, a camada intermediária em um dos tipos de pino é formada por átomos menos densos que aquele detectado na camada externa, porém mais densos que aquele(s) detectado(s) no substrato. No outro tipo de pino analisado, foi observado que o substrato é formado por átomos mais densos que o detectado na camada intermediária. As análises por MEV indicaram também que as camadas sobrepostas aos substratos apresentam espessuras semelhantes para os dois tipos de pinos analisados. Conforme pode ser observado na Figura 5-6, a camada mais externa, a qual é composta por átomos de maior número atômico, apresentou uma espessura de cerca de 2,7 μm , enquanto a camada intermediária é mais espessa, aproximadamente 5,3 μm .

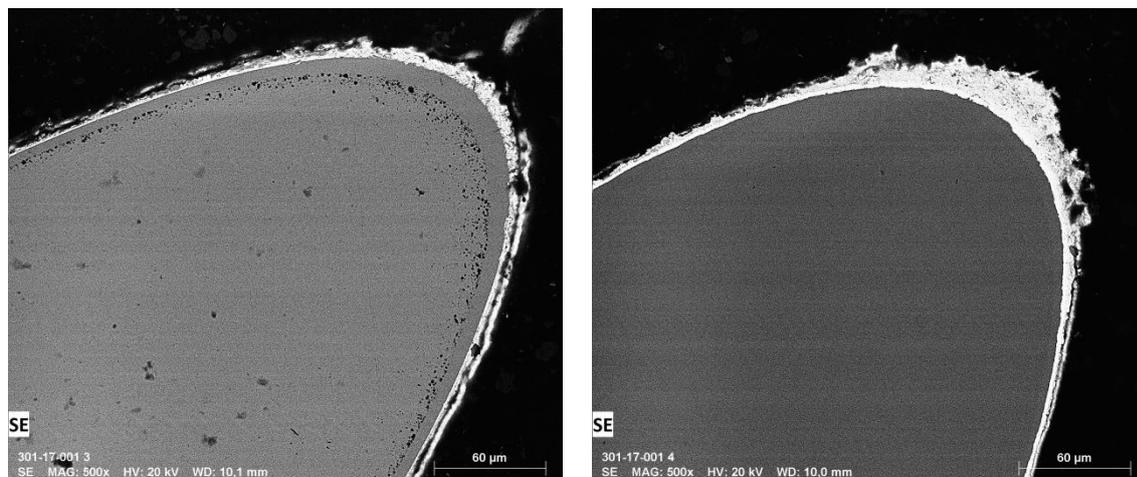


Figura 5-5 - Micrografias via MEV-EDS dos dois tipos de pinos conectores presentes na amostra.

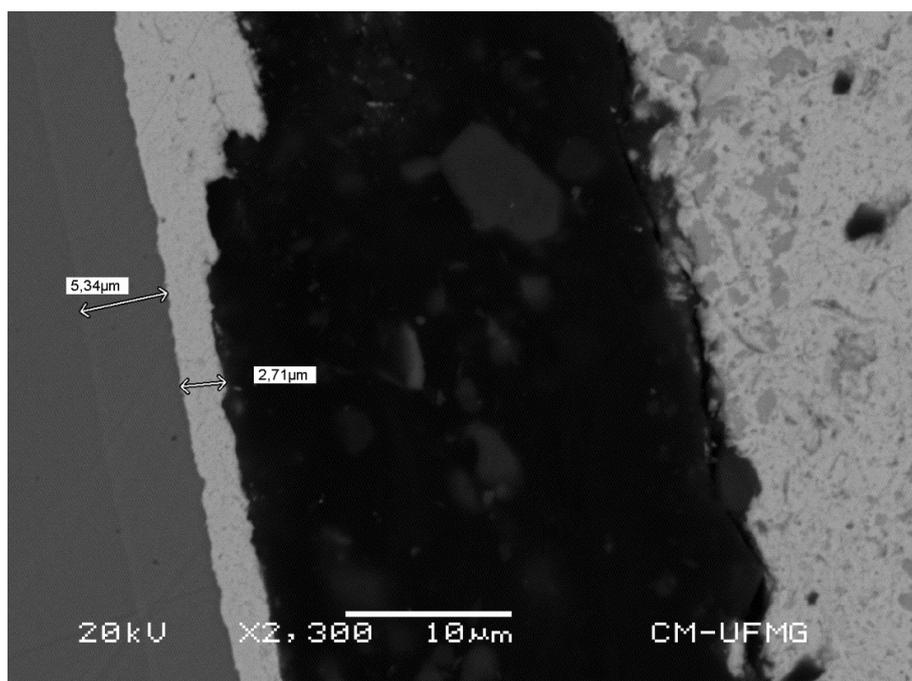


Figura 5-6 - Análise via MEV-EDS da espessura das camadas de recobrimento presentes em um tipo específico de pino.

O mapeamento químico elementar por EDS permitiu uma descrição detalhada da composição dos tipos de substrato e camadas de recobrimento. A Figura 5-7 apresenta dois tipos de pinos analisados: o primeiro destes (à

esquerda) apresenta substrato composto majoritariamente por cobre, enquanto o segundo (à direita) é composto principalmente por ferro.

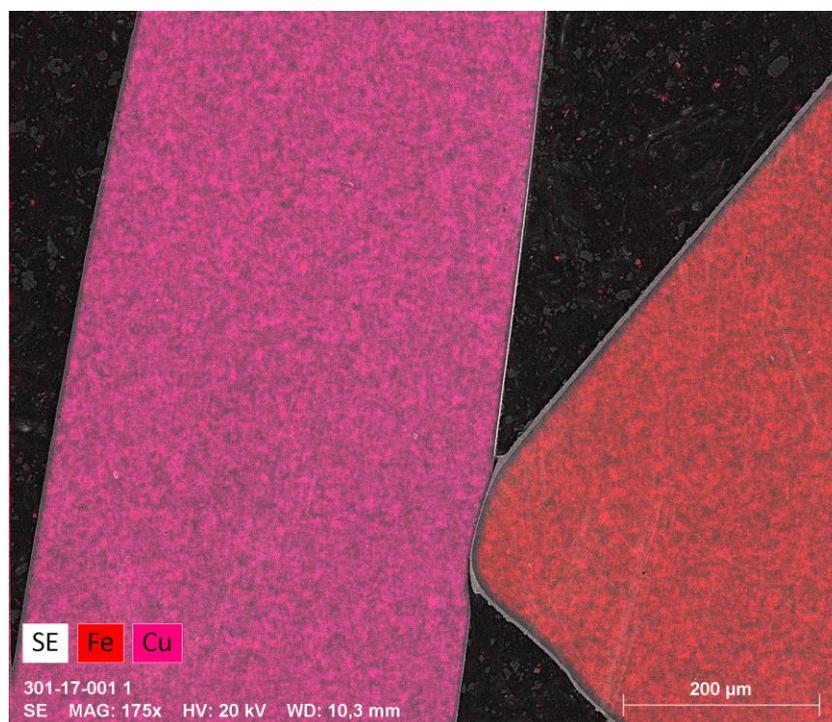


Figura 5-7 - Mapeamento químico elementar via MEV-EDS de dois tipos de pinos conectores: identificação da composição principal dos substratos.

Imagens mais detalhadas e de maior magnitude (500x) obtidas para a extremidade superior de pinos de diferentes substratos são apresentadas nas Figuras 5-8 e 5-9. Pinos com substrato de cobre (Fig.5-8), verifica-se uma fina camada de recobrimento (camada intermediária) de Ni. A análise identificou também que a camada externa é composta por Au. A Figura 5-8 indica a presença de pontos de Au espalhados ao longo da imagem. Acredita-se que esse elemento não está contido no substrato e a sua identificação pode ser atribuída ao arraste para o local devido à ação mecânica de polimento. Ainda são identificados a presença dos elementos Sn, Zn e Co no substrato, porém todos esses metais foram detectados com alto grau de ruído, o que impede uma interpretação conclusiva dos dados. As imagens de pinos à base de ferro (Fig. 5-9) indicam que o substrato é possivelmente formado por liga de Fe-Ni ou Fe-Ni-Co. A análise também indicou a presença de uma fina camada

externa de Au, sendo a camada intermediária formada por Co ou possivelmente Co-Ni. Para esse tipo de pino, os elementos Sn e Zn também foram detectados com alto grau de ruído.

O uso de ouro na camada externa dos pinos conectores deve-se ao baixo coeficiente de atrito, elevada estabilidade química e alta condutividade elétrica. Contudo, o preço elevado desse metal exige que a sua aplicação seja feita sob a forma de camadas bem finas. Sabe-se que a aderência da camada de Au ao material é melhorada pelo uso de uma sub-camada metálica mais aderente que a camada de Au. O uso de Ni e Co como subcamadas de menor espessura é comum em componentes eletrônicos (Mueller, 2013). A estrutura identificada pelo mapeamento condiz com o processo de fabricação conhecido como ENIG (*Electroless Nickel Immersion Gold*), que consiste na deposição de fina camada de níquel no substrato, a qual é posteriormente recoberta pela camada de Au através da imersão da peça em um banho (Coombs, 2008).

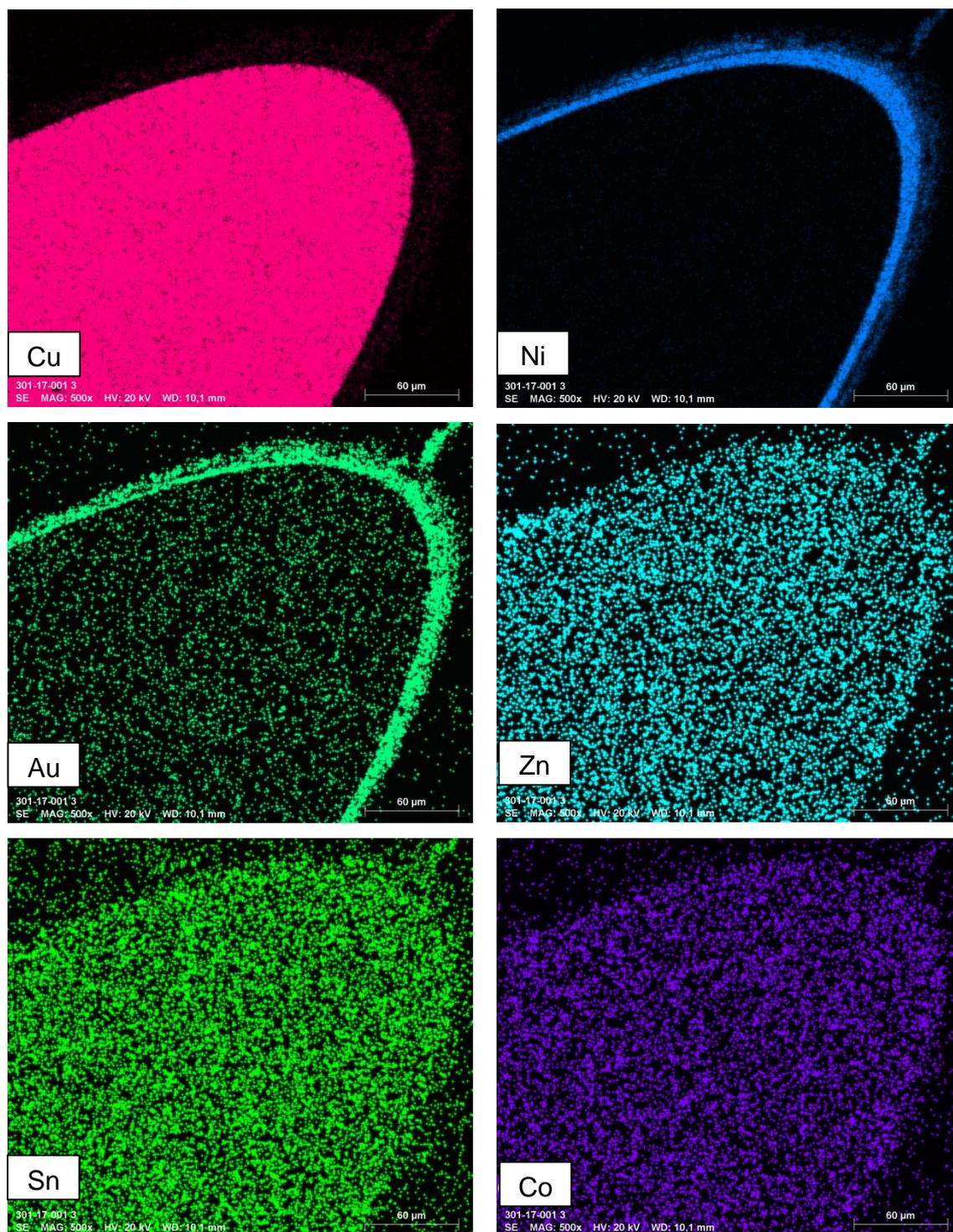


Figura 5-8 - Mapeamento químico elementar via MEV-EDS da extremidade superior de pino conector com substrato à base de Cu.

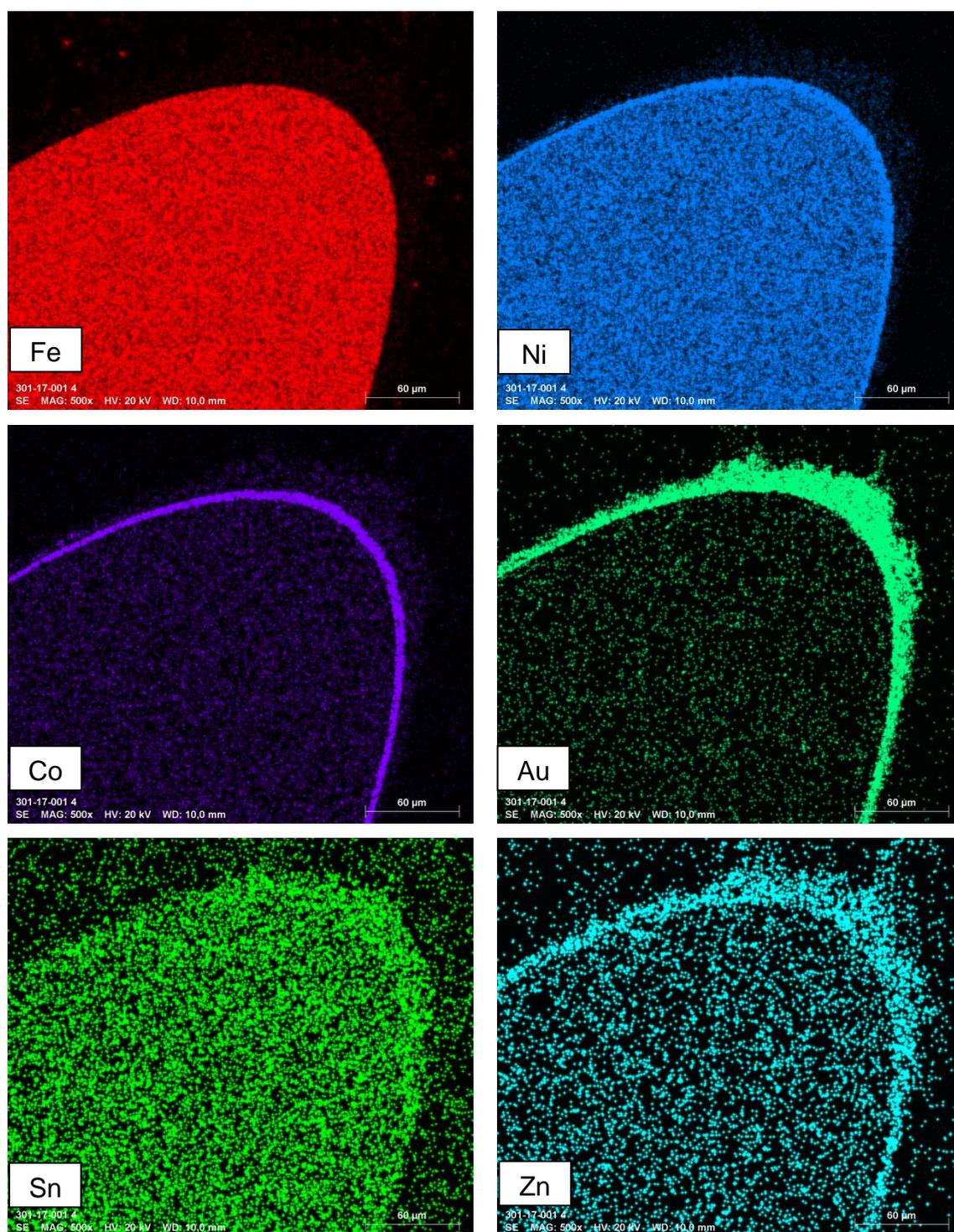


Figura 5-9 - Mapeamento químico elemental via MEV-EDS da extremidade superior de pino conector com substrato à base de Fe.

A análise via MEV-EDS forneceu ainda evidências sobre a composição de soldas usadas para fixação dos pinos às bases da CPU. Para os substratos formados por Cu, os metais Sn e Pb foram detectados na extremidade inferior dos pinos com alta intensidade (Figura 5-10), provavelmente, na forma de liga Sn-Pb.

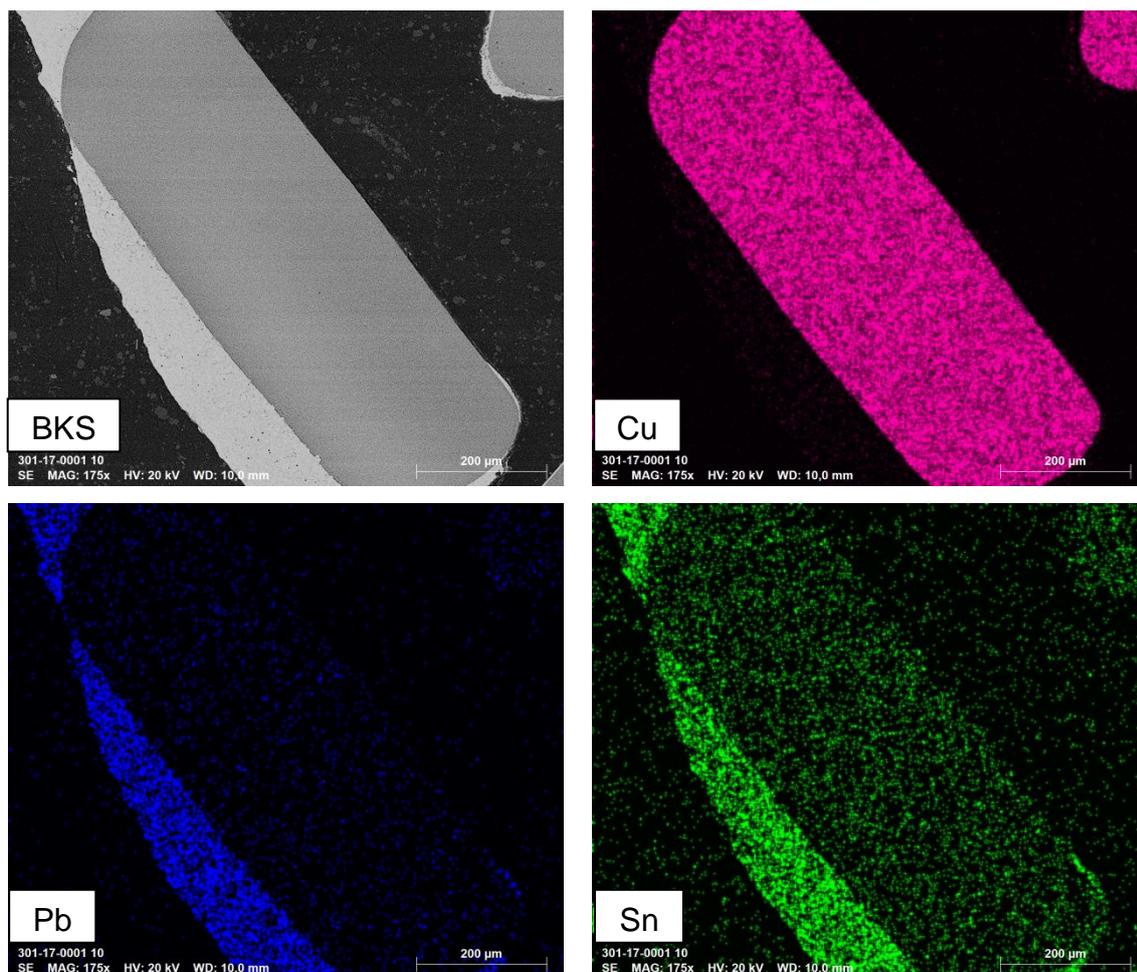


Figura 5-10 - Mapeamento químico elementar via MEV-EDS da extremidade inferior de pino conector com substrato à base de Cu.

Para os substratos constituídos pelas ligas Fe-Ni ou Fe-Ni-Co, os metais Cu e Ag foram detectados na extremidade inferior com alta intensidade (Figura 5-11). O estanho também foi detectado nessa análise, mas o resultado não é conclusivo devido ao alto nível de ruído. A substituição do Pb por Ag na liga de solda é tendência na indústria, principalmente devido a restrições ambientais. A

liga contendo Ag possui ponto de fusão mais elevado do que as de Pb, além de maior resistência à fadiga e temperatura (Suraski e Seelig, 2001).

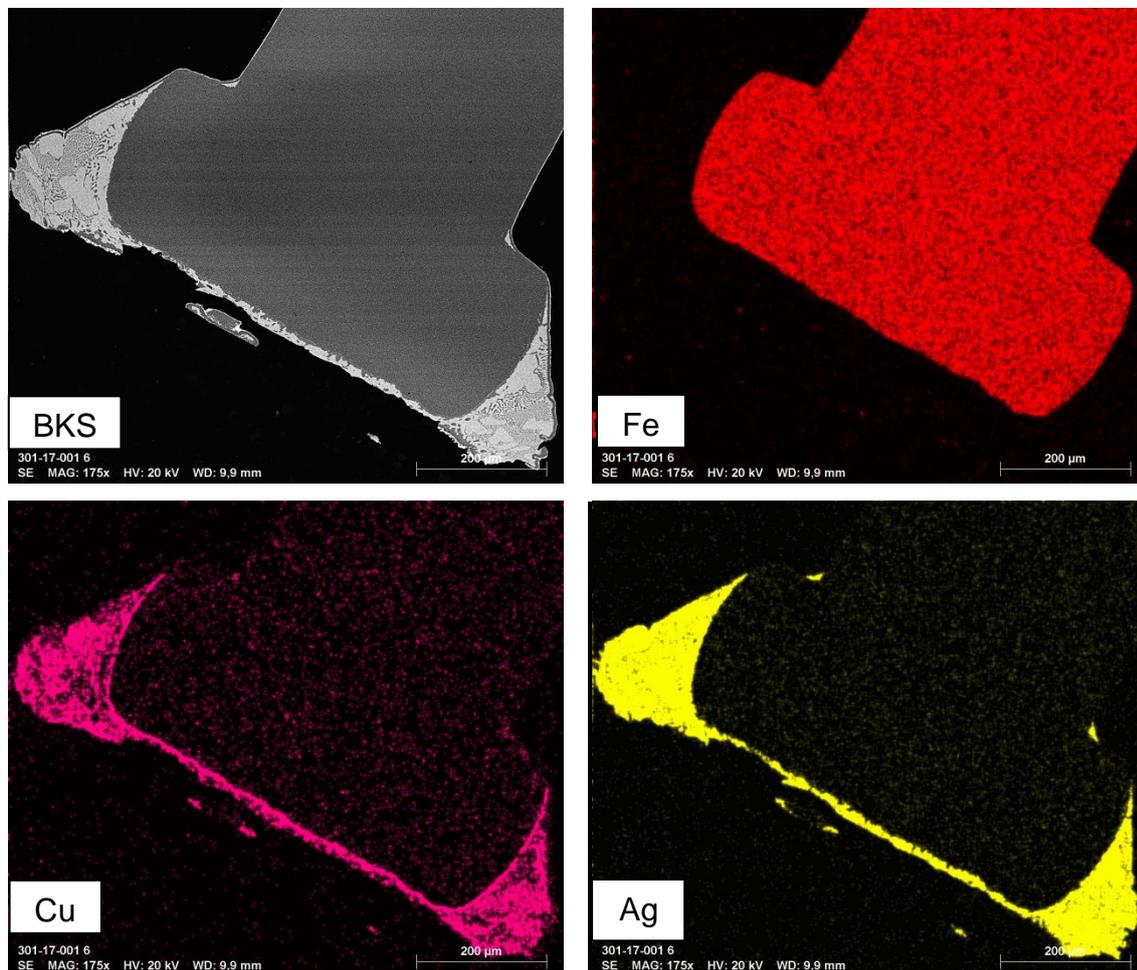


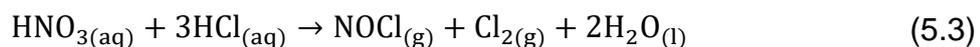
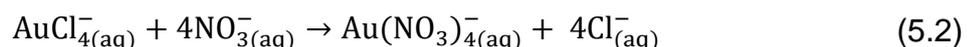
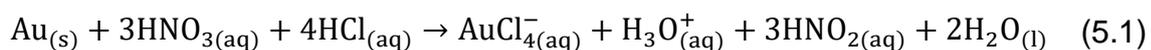
Figura 5-11 - Mapeamento químico elemental via MEV-EDS da extremidade inferior de pino conector com substrato à base de Fe.

5.2.3. Digestão das amostras

A metodologia usualmente adotada para dissolução de pinos conectores de CPU consiste no uso de água régia, onde são utilizados três partes de ácido clorídrico para uma de ácido nítrico (3HCl:1HNO₃) (Alzate *et al.*, 2016; Bidini *et al.*, 2015). Entretanto, não há na literatura um detalhamento das condições de digestão, como tempo, temperatura, quantidade de sólidos digeridos e volume de ácidos utilizado. O uso de água régia pode apresentar certas limitações para

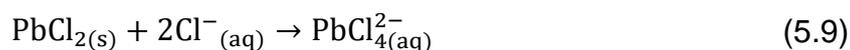
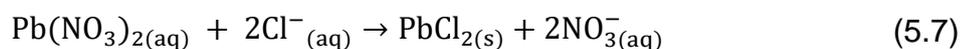
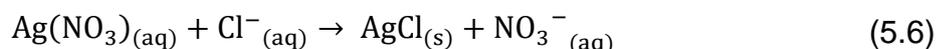
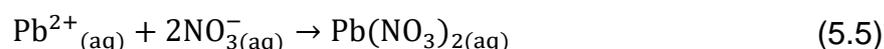
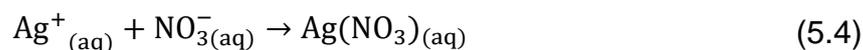
a total digestão do material, pois, como visto anteriormente, estão presentes Ag, Au e Pb na sua composição. Em baixas concentrações de íon cloreto no meio e para uma determinada quantidade de Ag e Pb no sólido a ser digerido, a solubilidade desses metais pode ser reduzida, assim ocorrendo reações de precipitação que levam a formação de cloreto de prata(I) (AgCl) e cloreto de chumbo(II) (PbCl₂). Esse processo pode ser evitado pela adição em excesso de íons cloreto no sistema (Link *et al.*, 1998). Uma outra limitação do método envolve a digestão do ouro. Perdas significativas desse elemento (> 35% m/m) podem ocorrer devido à formação de espécies complexas voláteis (e.g. Au₂Cl₆) em temperaturas da ordem de 200 °C (Wang e Brindle, 2014).

Diante do exposto, adotou-se a metodologia desenvolvida por Mesquita *et al.* (2018), como detalhado anteriormente. O processo de digestão consiste na utilização de água regia invertida (1HCl:3HNO₃) a temperaturas moderadas (55 ± 5 °C) com adições sequenciais de HCl, o que permite eliminar perdas e realizar a abertura completa do material. Quando o processo de digestão tem início, o uso de maior quantidade de ácido (HNO₃) permite a formação da espécie solúvel tetra-nitroaurato(III) (Au(NO₃)₄⁻), após a formação inicial de complexo solúvel AuCl₄⁻ (Equação5.1) (Lee e Srivastava, 2016). No entanto, reações sucessivas com os íons nitrato, predominantes no sistema, levam à substituição do cloreto e resultam na formação da espécie Au(NO₃)₄⁻, a qual é termodinamicamente mais estável sob condições altamente oxidantes (Equação5.2) (Wang *et al.*, 2016). A solubilização do ouro só é possível devido à oxidação dos íons Cl⁻ a cloro gasoso (Cl_{2(g)}) e cloreto de nitrosilo (NOCl_(g)) (Equação5.3), espécies oxidantes desse metal em tal processo.



Os elementos Ag e Pb também são oxidados no processo e formam nitrocomplexos (Equações5.4 e 5.5), mas o ligante NO₃⁻ é espontaneamente substituído pelos íons Cl⁻, como descrito pelas Equações 5.6 e 5.7. Conforme

discutido anteriormente, uma concentração inicial relativamente baixa de Cl^- no meio e perdas desse íon na forma de espécies voláteis ($\text{Cl}_{2(g)}$ e $\text{NOCl}_{(g)}$) leva a formação de espécies insolúveis (AgCl e PbCl_2). A adição sequencial de HCl proporciona um excesso de íons cloretos livres no sistema e, assim, permite a formação de complexos solúveis de Ag e Pb , resolubilizando-os (Equações 5.8 e 5.9) (Mecucci e Scott, 2002; Jacobson, 1959).



5.2.4. Análise da concentração dos metais via ICP-OES

A solubilização completa da amostra permitiu que as concentrações dos principais elementos fossem analisadas por meio de ICP-OES. De acordo com análises qualitativas por meio de EDX e MEV-EDS, nove elementos metálicos previamente identificados foram quantificados: cobre, ferro, ouro, prata, zinco, chumbo, cobalto, estanho e níquel. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5-2. Inicialmente, deve-se destacar que a soma de todos os metais analisados corresponde a 99,8% da massa da amostra digerida, fato esse que atesta a eficiência do método de digestão empregado. Verifica-se que Cu , Fe , Ni e Co são os principais metais constituintes da amostra, com concentrações médias de 43,1% m/m, 26,1% m/m, 20,0% m/m e 4,6% m/m, respectivamente. Os resultados são compatíveis com as análises via EDS, já que esses foram os principais elementos detectados nos substratos e camadas de revestimentos intermediárias.

Tabela 5-2 - Composição química dos pinos conectores via ICP-OES.

Elemento	% m/m
Cu	43,1 ± 6,6
Fe	26,1 ± 1,0
Ni	20,1 ± 1,2
Co	4,6 ± 0,8
Pb	2,3 ± 0,1
Au	1,4 ± 0,1
Sn	1,4 ± 0,3
Zn	0,8 ± 0,1
Ag	0,2 ± 0,1

A Tabela 5-2 indica que a quantidade de ouro encontrada na amostra foi bastante significativa, cerca de 14 g/kg. Ainda foi identificado a presença de 1,5 g/kg de prata, valor relativamente alto se comparado a composição de outras ligas metálicas usadas em outros componentes de PCI, tal como CPU sockets e Ethernet ports (Mesquita *et al.*, 2018), que apresentam 0,58 g Ag/kg e 0,17 g Ag/kg, respectivamente. As concentrações de Au e Ag na amostra analisada deve-se a presença de Au como revestimento fino nos dois tipos de pinos, e de Ag na solda residual.

Foram encontrados nas amostras analisadas os metais Sn e Zn, com teores da ordem de 1,4% e 0,8% m/m, respectivamente (Tabela 5-2). Durante análises via MEV-EDS tais metais foram detectados, entretanto, com ruídos de intensidades elevadas, o que pode indicar que esses se encontram dispersos no substrato. É importante mencionar que o metal Sn também foi identificado como solda residual. O metal Pb, por sua vez, foi identificado somente na solda residual e apresentou concentração de cerca de 2,3% m/m (Tabela 5-2), a qual pode atribuir toxicidade ao resíduo e, assim, demanda cuidados especiais para o seu descarte.

Comparando os valores de concentrações obtidos no presente trabalho com os valores reportados previamente em Alzate *et al.* (2016), Bidini *et al.* (2015) e Birloaga *et al.* (2013), percebe-se uma grande discrepância. Os valores obtidos por Alzate *et al.* (2016) são inferiores aos apresentados na Tabela 5-2. Os teores de Cu e Au determinados no presente trabalho são cerca de 16x e 13x, respectivamente, superiores aos valores reportados por esses

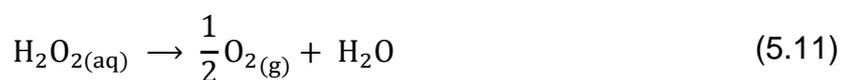
autores. Tais diferenças podem ser explicadas pela (i) diluição de metais nas amostras analisadas, visto que o trabalho anterior analisou CPU cominuídas sem prévia separação dos pinos conectores; (ii) homogeneidade das amostras, pois somente CPU do mesmo fabricante foram analisados; e (iii) eventuais problemas analíticos. Uma divergência semelhante é observada entre os teores reportados no trabalho de [Bidini *et al.* \(2015\)](#) e os teores apresentados no presente trabalho. Embora tais autores tenham adotado método de digestão e análise semelhantes ao adotado aqui, a caracterização da amostra foi realizada a partir de CPU cominuídas sem uma prévia separação da porção metálica, de modo semelhante à [Alzate *et al.* \(2016\)](#). Os teores de Cu e Au determinados no presente trabalho são cerca de 3x e 6x maiores que os valores reportados por [Bidini *et al.* \(2015\)](#), respectivamente. Quando as concentrações obtidas no presente estudo são comparadas àquelas reportadas por [Birloaga *et al.* \(2013\)](#), grandes divergências também podem ser observadas. Na análise dos pinos conectores, o teor de Cu determinado no presente trabalho é cerca de 719x maior que o valor reportado previamente. Por outro lado, o conteúdo de Au determinado por esses autores é cerca de 25x maior que o valor apresentado na Tabela 5-2. As divergências podem ser explicadas pelo tipo e limitações da técnica analítica utilizada no trabalho anterior, fluorescência de raios-X (FRX).

5.3. Efeito do tempo de reação

Os ensaios cinéticos de lixiviação de cobre e outros metais presentes nos pinos conectores de CPU foram realizados com o intuito de determinar o tempo de máxima dissolução de Cu e mínima dissolução de Fe, em meio sulfúrico. Este efeito está sendo considerado tendo em vista o tratamento posterior do licor de lixiviação obtido no processo, a fim de produzir cobre metálico de elevada pureza.

Os resultados obtidos nos ensaios cinéticos foram determinantes para a definição do comportamento dos metais de interesse (principalmente, Au, Cu e Fe) durante o processo. Todos os ensaios foram realizados em temperatura inicial constante de $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Optou-se por manter essa temperatura no estudo

visto que o aquecimento da solução envolve consumo de energia e, assim, resulta em custos operacionais. Adicionalmente, há evidências de que o aumento de temperatura de solução sulfúrica contendo H_2O_2 não apresenta impactos significativos na oxidação de Cu (Birloaga *et al.*, 2014). É bem estabelecido que a cinética de decomposição espontânea de H_2O_2 em meio aquoso para formação de H_2O e $\text{O}_{2(\text{g})}$ (Equação 5.11) é favorecida pelo aumento de temperatura, no entanto, o aumento de temperatura reduz a solubilidade do oxigênio no meio. Dessa forma, o aumento de temperatura do meio afeta a taxa de redução catódica (Equação 5.12).



Um ensaio cinético exploratório foi realizado em solução contendo 1,5 mol/L de H_2SO_4 e ausência de H_2O_2 para relação S/L de 50 g/L. Os resultados obtidos para os metais analisados (*i.e.*, Co, Fe, Ni, Zn, Ag, Au, Cu, Sn e Pb) não indicaram nenhuma dissolução. Neste momento, é necessário destacar que em todos os ensaios cinéticos realizados no presente estudo não foi identificada a presença de ouro solúvel no licor em quantidades detectáveis (<0,001 mg/L), o que demonstra a seletividade desejada do sistema adotado com relação a dissolução desse metal precioso.

Outros ensaios exploratórios foram realizados em solução contendo 1,5 mol/L de H_2SO_4 , 1,0% v/v ou 1,7% v/v de H_2O_2 para relação S/L de 50 g/L. O percentual de lixiviação de Cu aumentou de 10% para 14,5% quando o nível de H_2O_2 na solução foi elevado, enquanto o percentual de lixiviação de Fe diminuiu de 55% para 30%. Esse efeito representa o possível impacto positivo da adição de H_2O_2 na dissolução do metal de interesse. De acordo com Yang *et al.* (2011), o oxigênio dissolvido produzido a partir da decomposição de H_2O_2 reage com o Cu metálico para formar o óxido cúprico, Cu_2O . O óxido formado, posteriormente, reage com o ácido sulfúrico presente no meio, formando espécie solúvel de cobre. De acordo com o diagrama de Pourbaix para o

sistema Cu-SO₄-H₂O (Anexo II-4), em meios ácidos com pH inferiores a 4 e oxidantes, com potenciais superiores a 0,34 V, a espécie solúvel Cu²⁺ é estável. Entretanto, deve-se comentar que a solubilidade do oxigênio na água é de apenas 0,031:1 em volume de oxigênio na água a 20 °C. A solubilidade do oxigênio em solução de ácido sulfúrico diluído é levemente menor (cerca de 2%) do que o valor da solubilidade de oxigênio em água pura a 25 °C. Esse fator implica que a adição de H₂O₂ em tal sistema é benéfica até um certo valor. A partir desse limite, a solução torna-se saturada em oxigênio e o excesso é perdido para o ambiente externo.

O efeito da concentração de H₂O₂ foi então reinvestigado a fim de maximizar o percentual de lixiviação de Cu e minimizar o percentual de lixiviação de Fe, nos seguintes níveis com base em testes preliminares: 6,7% e 8,3% v/v. A concentração da solução de H₂SO₄ nos ensaios foi fixada em 2 mol/L e a relação S/L em 25 g/L. Os resultados estão apresentados na Figura 5-12. Observa-se que os valores máximos de lixiviação obtidos para a solução sulfúrica contendo 8,3% v/v e 6,7% v/v de H₂O₂ foram, respectivamente: 68% e 64% para Fe; e 66% e 61% para Cu.

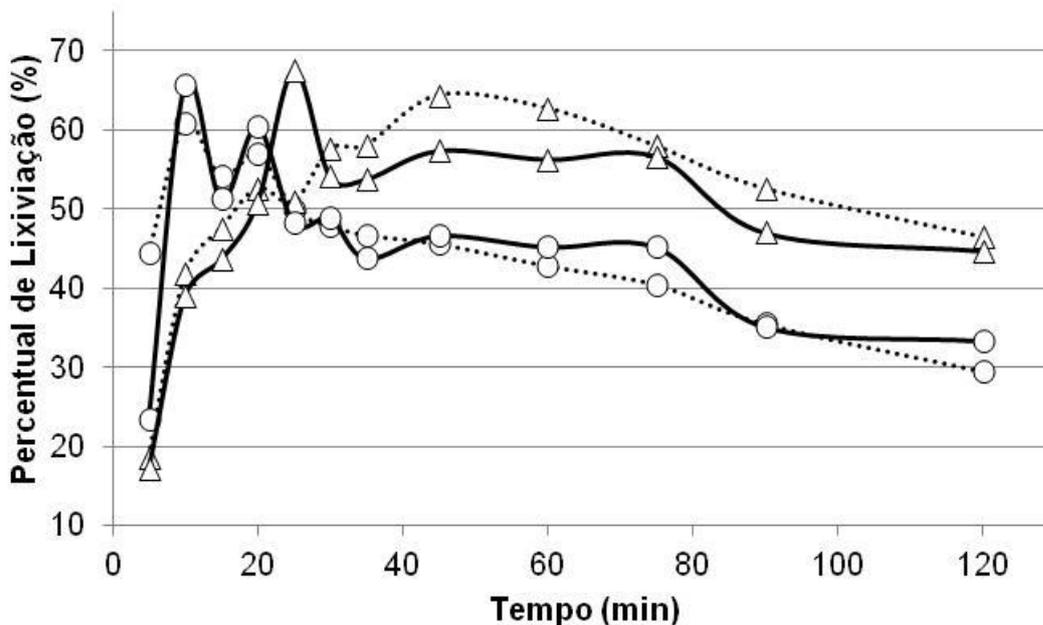


Figura 5-12 - Percentual de lixiviação de Cu e Fe em função do tempo para diferentes concentrações de peróxido. Legenda: Δ lixiviação de Fe; \circ lixiviação de Cu; ... 6,7% v/v H₂O₂; — 8,3% v/v H₂O₂. Nota: os dados experimentais foram unidos por linha apenas para facilitar a visualização do comportamento.

Para os metais Cu e Fe, foi assumido que o efeito do aumento da concentração de H₂O₂ na solução pode não ser estatisticamente relevante, na faixa investigada, sendo as diferenças contidas nos erros experimental e analítico. A Figura 5.12 também indica que entre 10 e 15 min de reação, a máxima lixiviação de Cu foi alcançada, sendo a lixiviação de Fe relativamente inferior. Em solução contendo 6,7% v/v de H₂O₂, cerca de 61% de Cu e 42% de Fe foram lixiviados em 15 min. Tendo em vista as similaridades obtidas para os percentuais de lixiviação de Cu nos diferentes níveis de H₂O₂, a concentração de 6,7% v/v em solução 2 mol/L de H₂SO₄ foi fixada, a qual representa menor consumo desse oxidante. O efeito da relação S/L no percentual de lixiviação foi então avaliado em novo ensaio cinético, sendo esta reduzida de 25 g/L para 18 g/L (Figura 5-13). Percebe-se que a diminuição da relação S/L favoreceu a lixiviação de Cu (percentual máximo de lixiviação igual a 68%), no entanto, desfavoreceu a lixiviação de Fe (percentual máximo de lixiviação igual a 57%).

Para a relação S/L igual a 18 g/L, cerca de 68% de Cu e 43% de Fe foram lixiviados em 15 min, condição esta de maior seletividade que aquela verificada para a relação S/L de 25 g/L. Além da heterogeneidade da amostra lixiviada, é possível que uma menor quantidade de pinos expostos ao mesmo volume de solução permita um maior grau de contactação entre o cobre e os reagentes, resultando, assim, em maior taxa de dissolução.

Portanto, os ensaios cinéticos foram úteis para a definição do tempo de lixiviação a ser adotado neste estudo (15 min), tempo este em que uma máxima lixiviação de Cu foi alcançada, sendo a lixiviação de Fe bastante inferior. Uma vez que a completa lixiviação de Cu não foi atingida, a realização de estágio adicional de lixiviação faz-se necessário e será avaliada. Por fim, deve-se observar nas curvas cinéticas obtidas para a lixiviação de Cu e Fe (Figuras 5.13 e 5.14) uma diminuição progressiva do percentual de lixiviação de Cu, acompanhado por aumento do percentual de lixiviação de Fe. Tal comportamento será discutido na próxima seção, a partir da caracterização do sólido residual obtido no processo.

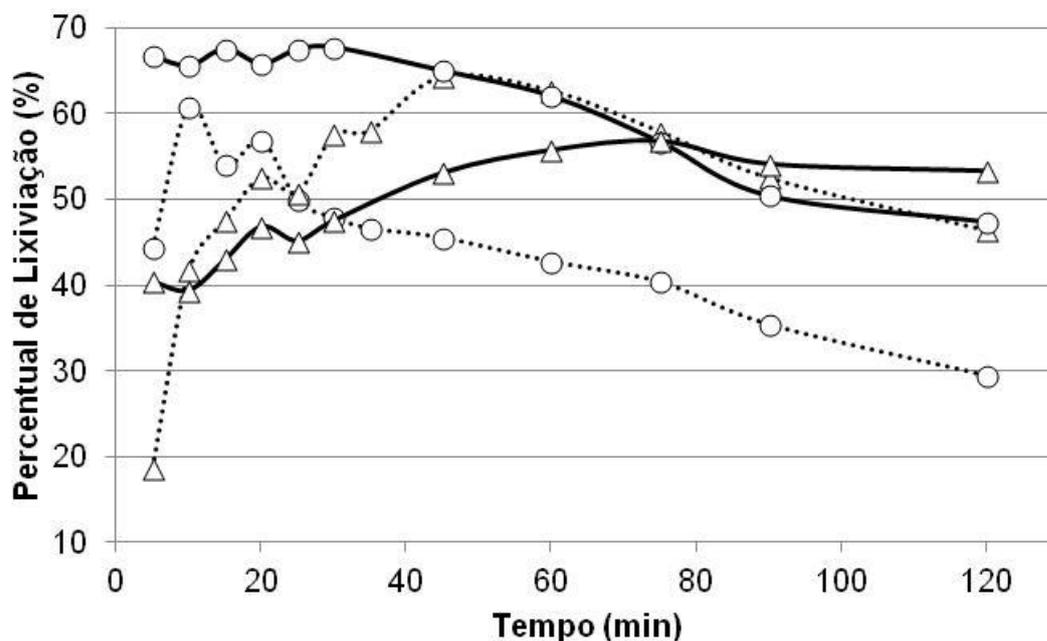
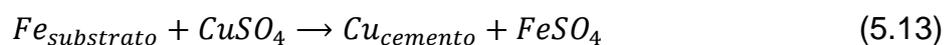


Figura 5-13 - Percentual de lixiviação de Cu e Fe em função do tempo para diferentes relações S/L. Legenda: Δ Lixiviação de Fe; \circ Lixiviação de Cu; — 18g/L; ... 25 g/L. Nota: os dados experimentais foram unidos por linha apenas para facilitar a visualização do comportamento.

5.3.1. Caracterização de produto sólido obtido após ensaio cinético

A fim de compreender a diminuição progressiva da concentração de Cu no licor de lixiviação e aumento da concentração de Fe, o sólido residual obtido após 60 min de lixiviação, em solução 2 mol/L de H_2SO_4 contendo 6,7% v/v de H_2O_2 para relação S/L de 25 g/L foi coletado e analisado por MEV-EDS. A Figura 5-14 apresenta micrografia típica obtida para pino conector de substrato Fe-Ni e mapas químicos obtidos para os elementos Fe, Ni, Co, Au e Cu. É possível observar o substrato de Fe-Ni, a camada intermediária de Ni-Co e a camada externa de Au. Porém, outra camada foi detectada, mais externa e majoritariamente formada por Cu, recobrando o metal precioso. Uma hipótese para explicar tal resultado é a deposição de cobre metálico sobre a superfície de ouro (metal de elevada condutividade elétrica) de pinos conectores. Visto que os pinos sobre os quais foi observada a deposição de Cu apresentam

substrato à base de Fe, propõe-se a ocorrência de cementação de cobre via oxidação de ferro. A cementação é um processo que envolve a redução de uma espécie solubilizada a partir da oxidação de uma espécie metálica que possui menor potencial de redução (maior potencial de oxidação) (Free, 2013). Assim, os íons cobre presentes na solução são reduzidos na superfície dos pinos (sobre a camada externa de Au) pelos elétrons transferidos na oxidação do ferro que, majoritariamente, compõe o substrato (Equação 5.13).



A ocorrência da reação de cementação implica na redução da concentração de cobre da solução, pois a espécie solúvel de Cu^{2+} reduz para formar cobre metálico. Por outro lado, o ferro é oxidado para a espécie solúvel Fe^{2+} , logo a concentração desse metal em solução tende a aumentar gradativamente. A diminuição da concentração de cobre em solução e possível cementação do metal foi observada após 20 minutos de reação, dessa forma deve-se evitar processos de lixiviação superiores a esse tempo.

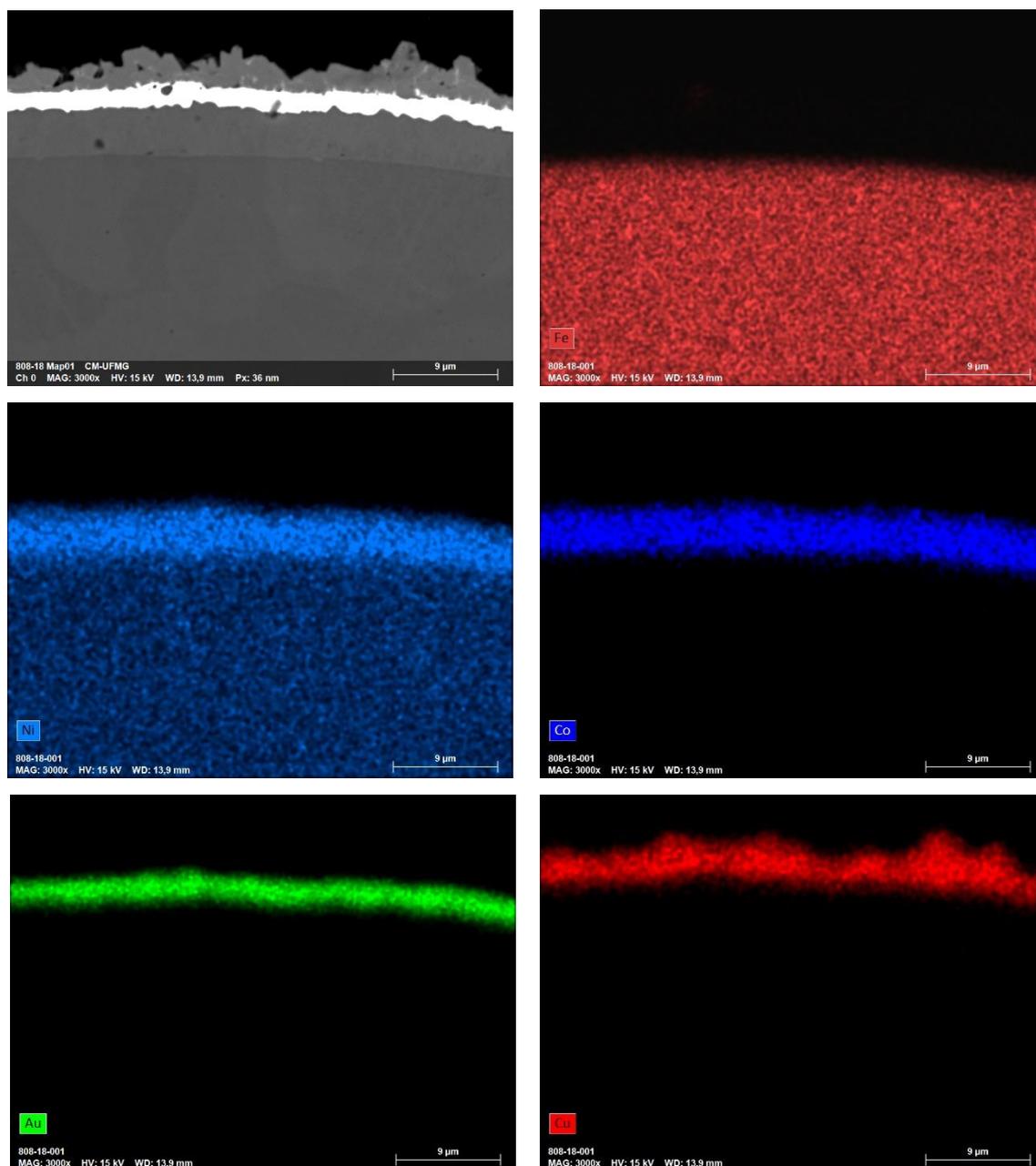


Figura 5-14 - Mapeamento químico elemental via MEV-EDS realizado para pino conector (substrato Fe-Ni) após realização de ensaio cinético.

5.4. Lixiviação em meio sulfúrico oxidante (1º Estágio)

Os ensaios cinéticos indicaram os possíveis efeitos da concentração de H_2O_2 e relação S/L no percentual de lixiviação de Cu e de outros metais. Os resultados obtidos na avaliação do efeito da concentração de H_2SO_4 (1 mol/L e

2 mol/L), concentração de H_2O_2 (5,0% v/v e 6,7% v/v) e relação S/L (15 g/L, 25 g/L e 35 g/L) no percentual de lixiviação dos metais a partir de pinos inteiros são apresentados na Tabela 5-3. Um maior nível de relação S/L (*i.e.*, 35 g/L) foi selecionado tendo em vista efeitos positivos para a concentração de cobre no licor de lixiviação e na produtividade da rota a ser desenvolvida. O tempo dos ensaios foi fixado em 15 min, a temperatura inicial em 25 °C e a agitação do sistema em 400 min^{-1} . Como já mencionado, essa condição de temperatura se refere à condição inicial da solução, dado o aumento de temperatura após a adição da fração metálica na solução até cerca de 50 °C (Anexo I), tendo em vista o caráter exotérmico das reações de oxidação envolvidas. Observou-se um maior aquecimento da solução naqueles ensaios em que maiores percentuais de lixiviação (sobretudo para o cobre) foram registradas. Em soluções contendo 6,7% v/v de H_2O_2 , os maiores aumentos de temperatura foram registrados. De maneira geral, os dados obtidos nos ensaios de lixiviação indicaram:

- (i) Percentuais satisfatórios de lixiviação de Cu (até cerca de 76%) e não dissolução de Au nos sistemas avaliados, assim confirmando a seletividade Cu/Au;
- (ii) Baixo percentual de lixiviação de Fe (cerca de 4-16%) em soluções contendo 1,0 mol/L de H_2SO_4 .

Deve-se comentar que percentuais de lixiviação superiores a 100% e com altos desvios experimentais foram calculados neste trabalho, em todas as etapas de lixiviação, o que se deve à heterogeneidade do material obtido após as etapas de homogeneização e quarteamento dos pinos, filtração de resíduos de lixiviação e à baixa quantidade de metais presentes nas diversas amostras tratadas neste estudo. Assim, uma lixiviação total (100%) foi considerada para todos os casos apresentados no estudo.

Tabela 5-3 - Percentual de lixiviação dos metais: avaliação do efeito de concentração de H₂SO₄, concentração de H₂O₂ e relação S/L em ensaios realizados durante 15 min, temperatura inicial de 25 °C e agitação de 400 min⁻¹.

[H ₂ SO ₄] (mol/L)	[H ₂ O ₂] (% v/v)	Relação S/L (g/L)	Percentual de Lixiviação (%)							
			Ag	Co	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn
1	5,0	15	24 ± 22	3 ± 3	61 ± 1	4 ± 1	9 ± 1	2 ± 1	2 ± 1	34 ± 2
		25	43 ± 3	3 ± 1	55 ± 4	4 ± 6	8 ± 1	2 ± 1	3 ± 1	23 ± 2
		35	24 ± 19	18 ± 2	52 ± 1	16 ± 1	17 ± 1	1 ± 1	20 ± 4	42 ± 8
	6,7	15	23 ± 1	1 ± 1	68 ± 2	3 ± 1	8 ± 1	3 ± 1	2 ± 1	46 ± 46
		25	45 ± 15	3 ± 1	76 ± 7	5 ± 1	9 ± 1	3 ± 1	3 ± 1	32 ± 18
		35	42 ± 53	1 ± 1	64 ± 3	3 ± 1	7 ± 1	2 ± 1	3 ± 1	55 ± 10
2	5,0	15	100 ± 1	16 ± 3	56 ± 1	14 ± 2	15 ± 2	2 ± 1	13 ± 5	25 ± 5
		25	100 ± 100	22 ± 13	65 ± 1	20 ± 11	19 ± 8	2 ± 1	21 ± 15	52 ± 18
		35	22 ± 16	40 ± 3	52 ± 4	33 ± 4	29 ± 3	1 ± 1	53 ± 5	38 ± 1
	6,7	15	100 ± 1	13 ± 2	62 ± 4	12 ± 1	13 ± 1	3 ± 1	6 ± 2	22 ± 6
		25	100 ± 100	35 ± 7	74 ± 4	32 ± 6	29 ± 4	3 ± 1	40 ± 37	55 ± 5
		35	15 ± 7	39 ± 2	64 ± 1	32 ± 1	30 ± 1	2 ± 1	62 ± 3	55 ± 14

Tabela 5-4 - Concentração de metais no licor de lixiviação obtido nas diversas condições experimentais avaliadas. Ensaios realizados durante 15 min, temperatura inicial de 25 °C e agitação de 400min⁻¹.

[H ₂ SO ₄] (mol/L)	[H ₂ O ₂] (% v/v)	Relação S/L (g/L)	Ag (mg/L)	Co (mg/L)	Cu (g/L)	Fe (g/L)	Ni (g/L)	Pb (mg/L)	Sn (mg/L)	Zn (mg/L)
1	5,0	15	5 ± 5	18 ± 17	3,9 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,1	8 ± 1	4 ± 1	43 ± 2
		25	16 ± 1	29 ± 10	5,9 ± 0,4	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,1	11 ± 2	11 ± 2	49 ± 4
		35	13 ± 10	297 ± 29	7,8 ± 0,2	1,5 ± 0,1	1,2 ± 0,1	11 ± 2	98 ± 18	123 ± 23
	6,7	15	5 ± 1	6 ± 1	4,4 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,2 ± 0,1	9 ± 1	4 ± 1	58 ± 58
		25	17 ± 6	34 ± 9	8,1 ± 0,8	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,1	14 ± 1	10 ± 1	67 ± 39
		35	22 ± 28	13 ± 5	9,6 ± 0,5	0,3 ± 0,1	0,5 ± 0,1	12 ± 1	14 ± 1	162 ± 31
2	5,0	15	46 ± 5	108 ± 18	3,6 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1	8 ± 1	27 ± 11	32 ± 6
		25	111 ± 85	255 ± 148	6,9 ± 0,1	1,3 ± 0,7	1,0 ± 0,4	13 ± 1	73 ± 54	110 ± 38
		35	12 ± 9	655 ± 47	7,9 ± 0,7	3,0 ± 0,4	2,1 ± 0,2	11 ± 2	261 ± 26	111 ± 4
	6,7	15	66 ± 28	89 ± 13	4,0 ± 0,2	0,5 ± 0,1	0,4 ± 0,1	10 ± 1	12 ± 4	27 ± 7
		25	54 ± 51	407 ± 84	8,0 ± 0,4	2,1 ± 0,4	1,4 ± 0,2	16 ± 2	139 ± 128	115 ± 11
		35	8 ± 4	627 ± 30	9,7 ± 0,1	3,0 ± 0,1	2,1 ± 0,1	14 ± 2	305 ± 16	161 ± 41

5.4.1. Lixiviação de cobre

A Tabela 5-3 indica que as máximas dissoluções de Cu foram da ordem de $75,6 \pm 7,0\%$ e $74,1 \pm 3,6\%$, valores possivelmente semelhantes, obtidos nas condições de 1 mol/L de H_2SO_4 , 6,7% v/v de H_2O_2 e relação S/L de 25 g/L e de 2 mol/L de H_2SO_4 , 6,7% v/v de H_2O_2 e relação S/L de 25 g/L, respectivamente. O aumento na quantidade de H_2SO_4 usado representa maiores custos operacionais, o que pode comprometer o desempenho econômico de uma rota comercial. Deve-se comentar que a difusão dessa solução, ligeiramente mais viscosa que a água (1,11 cP), pelo interior dos pinos cilíndricos a partir da sua base (Figura 5.15), parece não representar um impeditivo para o progresso da reação.

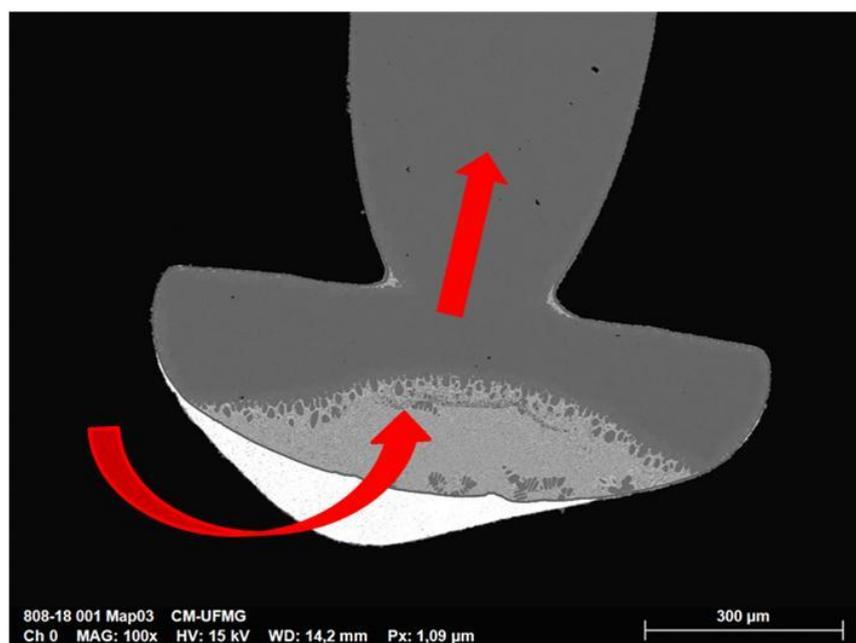


Figura 5-15 - Caminho percorrido pela solução no processo de dissolução do interior dos pinos de CPU.

Para as condições de máxima dissolução de cobre, concentrações da ordem de 8,2 g/L e 8,0 g/L foram medidas, respectivamente, para as soluções de 1 mol/L e 2 mol/L de H_2SO_4 (Tabela 5-4). Observa-se ainda que quando a maior relação S/L foi adotada (35 g/L), soluções mais concentradas em cobre

foram obtidas. Para a solução contendo 1 mol/L de H_2SO_4 e 6,7% v/v de H_2O_2 , licor contendo 9,6 g/L de cobre foi produzido. Esse resultado, de implicações positivas para a etapa de recuperação do metal e aliado ao processamento de uma maior quantidade de pinos no reator de lixiviação, pode representar uma maior produtividade da rota metalúrgica a ser desenvolvida.

A Figura 5-16 resume os efeitos das variáveis testadas no percentual de lixiviação de Cu. O único efeito relevante se refere à concentração de H_2O_2 no meio. Ao se dobrar a quantidade desse reagente na solução, há acréscimos significativos na taxa de dissolução desse metal, o que sugere que uma maior disponibilidade de oxigênio no meio favorece a dissolução. A variação da concentração de H_2SO_4 , por sua vez, não trouxe nenhuma alteração significativa na lixiviação de Cu. Isto implica que o processo pode ser realizado em menor concentração de ácido, economia esta de reagente que pode beneficiar o processo.

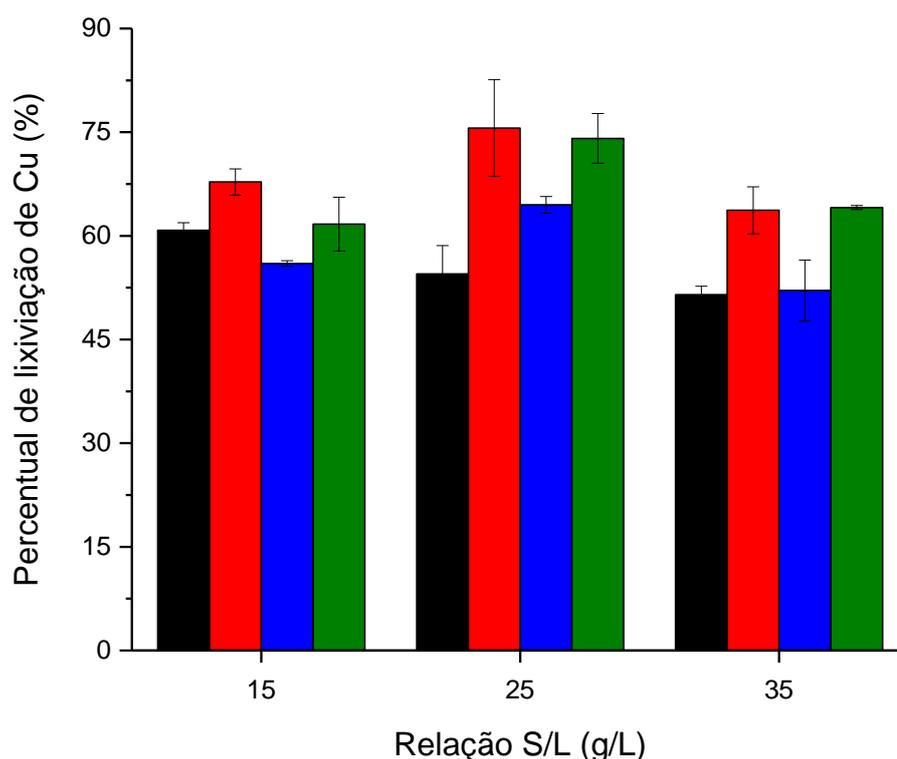


Figura 5-16 - Efeito das variáveis operacionais no percentual de lixiviação de Cu: $t = 15$ min; $T_{\text{inicial}} = 25$ °C; e $\omega = 400\text{min}^{-1}$. Legenda: barras pretas = 1 mol/L de H₂SO₄ + 5,0% v/v de H₂O₂; barras vermelhas = 1 mol/L de H₂SO₄ + 6,7% v/v de H₂O₂; barras azuis = 2 mol/L de H₂SO₄ + 5,0% v/v de H₂O₂; barras verdes = 2 mol/L de H₂SO₄ + 6,7% v/v de H₂O₂.

Para corroborar com os resultados obtidos e esclarecer o comportamento dos metais presentes na amostra lixiviada, algumas simulações termodinâmicas foram realizadas usando o software *HSC Chemistry*[®] (versão 6). As condições consideradas nas simulações foram 1 mol/L de H₂SO₄, 25 °C e concentração de metais de acordo com a composição química da amostra (Tabela 5.2). Os diagramas Eh-pH obtidos e as espécies consideradas nessas simulações estão apresentados no Anexo II. Os resultados da análise termodinâmica para o Cu corroboram com o observado nos ensaios de lixiviação em meio sulfúrico e oxidante. Para as condições de pH próximo a zero e potenciais superiores a 0,34V, os diagramas indicam a oxidação do metal e formação da espécie solúvel Cu²⁺. Em tal sistema, o Au metálico é termodinamicamente estável, o que sugere a seletividade de

lixiviação de Cu em relação ao metal precioso, como desejado. Tal comportamento foi confirmado. Uma vez que a análise da concentração de ouro no licor de lixiviação obtido nesse estágio foi sempre inferior ao limite de detecção da técnica utilizada.

5.4.2. Lixiviação de ferro

No que se refere à lixiviação de Fe a partir dos pinos inteiros, a Tabela 5-3 revela que a máxima dissolução deste metal foi da ordem de 33%, valor obtido em solução contendo 2 mol/L de H₂SO₄ e 5,0% v/v de H₂O₂ para relação S/L de 35 g/L. Valores estatisticamente semelhantes foram obtidos em solução contendo 2 mol/L de H₂SO₄ e 6,7% v/v de H₂O₂ para as relações S/L de 25 g/L e 35 g/L. Para a solução de 1 mol/L de H₂SO₄, um valor máximo de lixiviação da ordem de 16% foi obtido. A Tabela 5-4 demonstra que para as condições de máxima dissolução de Fe, concentrações máximas da ordem de 3,0 g/L foram medidas quando a maior relação S/L (35 g/L) foi adotada.

Assumindo como condição mais promissora para o primeiro estágio de lixiviação, dentre as investigadas, a solução contendo 1 mol/L de H₂SO₄ e 6,7% v/v de H₂O₂ para relação S/L de 35 g/L, devido a maior concentração de Cu no licor (9,6 g/L de Cu, Tabela 5-4), cerca de 0,3 g/L de Fe estarão presentes no licor, o que representa uma condição de alta seletividade Cu/Fe, de acordo com o fator de separação (β), apresentado na Tabela 5-5 e calculado a partir das Equações 5.14 e 5.15. Observa-se que a seletividade Cu/Fe é favorecida em soluções de menor concentração de H₂SO₄ e maior concentração de H₂O₂. Deve-se destacar que a maior parte do Fe presente no material lixiviado (cerca de 97%) será reportada para o resíduo do processo.

$$D = \frac{\text{concentração do metal em solução}}{\text{concentração inicial do metal no sólido}} \quad (5.14)$$

$$\beta_{m1/m2} = \frac{D_{m1}}{D_{m2}} \quad (5.15)$$

Tabela 5-5 - Fator de separação (β) calculado para os pares Cu/Metal nas diversas condições experimentais avaliadas. Ensaio realizado durante 15 min, 25 °C e 400 min⁻¹.

[H ₂ SO ₄] (mol/L)	[H ₂ O ₂] (% v/v)	Relação S/L (g/L)	β Cu/Co	β Cu/Fe	β Cu/Ni	β Cu/Pb	β Cu/Sn	β Cu/Zn
1	5,0	15	58	35	17	64	80	3
		25	47	29	14	60	37	4
		35	5	6	5	75	4	1
	6,7	15	242	61	25	77	108	3
		25	103	61	32	122	105	7
		35	217	55	24	114	60	1
2	5,0	15	7	8	7	53	9	4
		25	6	7	8	77	7	2
		35	2	2	3	77	1	2
	6,7	15	11	12	10	53	27	6
		25	5	6	7	98	4	2
		35	3	4	4	99	1	1

A Figura 5.17 resume os efeitos das variáveis operacionais avaliadas no percentual de lixiviação de Fe. Dois efeitos experimentais distintos podem ser observados. O aumento da concentração de ácido na solução resultou em aumentos significativos de dissolução de Fe, diferentemente do comportamento observado para a lixiviação de Cu (Figura 5.16). O aumento da relação S/L também parece ter influenciado positivamente o comportamento da lixiviação de Fe, no maior nível de concentração de H₂SO₄. A variação da concentração de H₂O₂, por sua vez, não causou mudanças significativas nos percentuais de lixiviação, comportamento contrário ao observado para o Cu.

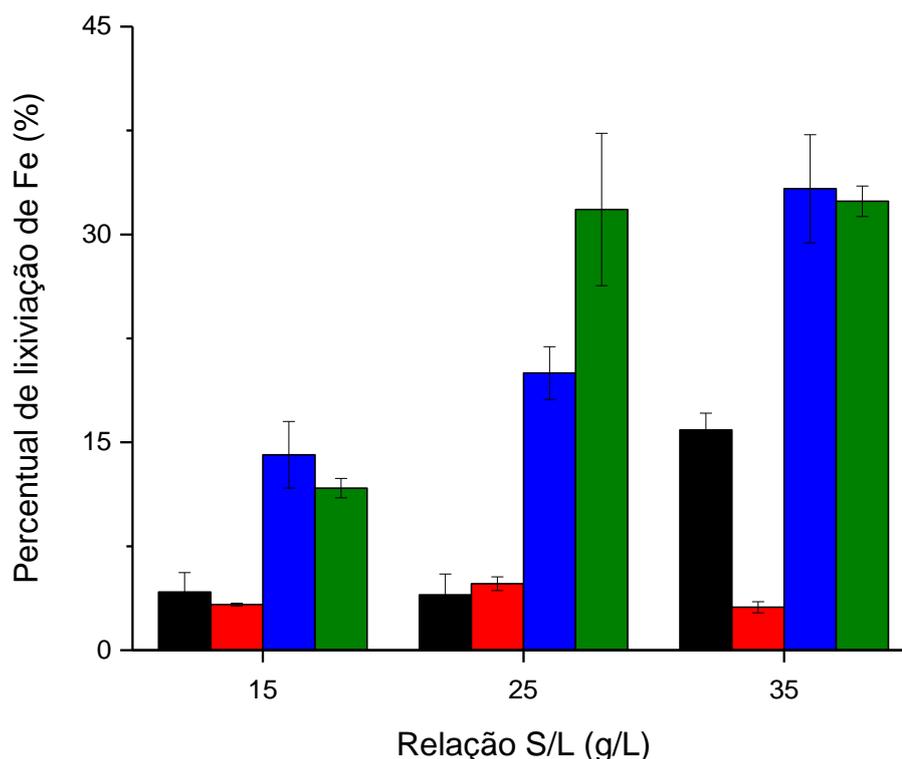


Figura 5-17 - Efeito das variáveis operacionais no percentual de lixiviação de Fe: $t = 15$ min; $T_{\text{inicial}} = 25$ °C; e $\omega = 400\text{min}^{-1}$. Legenda: barras pretas = 1 mol/L de H₂SO₄ + 5,0% v/v de H₂O₂; barras vermelhas = 1 mol/L de H₂SO₄ + 6,7% v/v de H₂O₂; barras azuis = 2 mol/L de H₂SO₄ + 5,0% v/v de H₂O₂; barras verdes = 2 mol/L de H₂SO₄ + 6,7% v/v de H₂O₂.

De acordo com a simulação termodinâmica realizada para o ferro (Anexo II), a espécie solúvel Fe²⁺ encontra-se estável em região de pH próximo a zero e potencial entre -0,49 V e 0,77 V. Em condições de potencial superior a 0,77 V a espécie solúvel FeSO₄⁺ é termodinamicamente mais estável. Uma dissolução significativa de Fe não foi verificada nos ensaios de lixiviação. Acredita-se que esse resultado está relacionado à associação desse metal com Ni e Co, como discutido anteriormente, o que modifica sua condição de dissolução, e, ainda, a questões cinéticas, conforme observações. O tempo de reação de 15 min não favorece a reação de dissolução do Fe, o que faz com que a maior parte desse elemento permaneça no estado sólido.

5.4.3. Lixiviação de níquel

No que se refere à lixiviação de Ni, comportamento muito semelhante ao discutido para o ferro foi observado, possivelmente em função da associação desses elementos em substratos analisados no estudo, isto é, pinos formados por ligas Fe-Ni e Fe-Ni-Co. Cabe ressaltar a presença de Ni em camadas de recobrimento intermediária de substratos. A Tabela 5-3 indica que a máxima dissolução de Ni foi da ordem de 30%, valor obtido em solução contendo 2 mol/L de H_2SO_4 e 6,7% v/v de H_2O_2 para relação S/L de 35 g/L. Os sistemas contendo 2 mol/L de H_2SO_4 , 5,0% v/v de H_2O_2 e relação S/L de 35 g/L e 2 mol/L de H_2SO_4 , 6,7% v/v de H_2O_2 e relação S/L de 25 g/L apresentaram valores estatisticamente semelhantes, isto é, apesar de suas médias serem diferentes, ao se calcular os valores com desvios padrões, os resultados encontram-se na mesma faixa. Para a solução de 1 mol/L de H_2SO_4 , um valor máximo de cerca de 16,5% foi obtido. A Tabela 5-4 demonstra que para as condições de máxima dissolução de Ni, concentrações da ordem de 2,1 g/L foram medidas, ambas quando a maior relação S/L (35 g/L) foi adotada.

Novamente, assumindo como condição mais promissora para o primeiro estágio de lixiviação, dentre as investigadas, a solução de 1 mol/L de H_2SO_4 , 6,7% v/v de H_2O_2 e relação S/L de 35 g/L, cerca de 0,5 g/L de Ni estarão presentes no licor, o que representa condição de alta seletividade Cu/Ni (Tab. 5-5). Portanto, a maior parte do níquel presente no material lixiviado (cerca de 93%) possivelmente será encontrada no resíduo sólido do processo.

A Figura 5.18 resume os efeitos das variáveis operacionais avaliadas no percentual de lixiviação de Ni. Como discutido para o Fe, dois efeitos distintos podem ser observados. O aumento da concentração de H_2SO_4 na solução resultou em aumentos significativos de dissolução desse metal, e o aumento da relação S/L parece ter afetado positivamente o comportamento da reação de lixiviação, no maior nível de concentração de H_2SO_4 . Aumento da concentração de oxidante, por sua vez, parece não afetar significativamente a lixiviação do metal, assim como observado para o ferro.

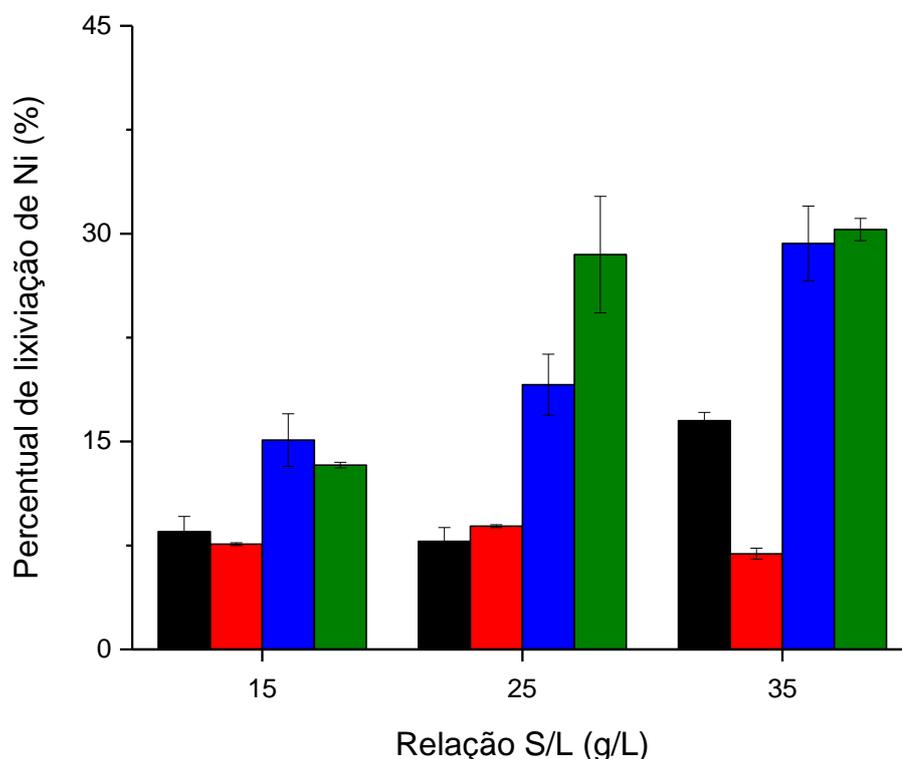


Figura 5-18 - Efeito das variáveis operacionais no percentual de lixiviação de Ni: $t = 15$ min; $T_{\text{inicial}} = 25$ °C; e $\omega = 400$ min⁻¹. Legenda: barras pretas = 1 mol/L de H₂SO₄ + 5,0% v/v de H₂O₂; barras vermelhas = 1 mol/L de H₂SO₄ + 6,7% v/v de H₂O₂; barras azuis = 2 mol/L de H₂SO₄ + 5,0% v/v de H₂O₂; barras verdes = 2 mol/L de H₂SO₄ + 6,7% v/v de H₂O₂.

Os resultados termodinâmicos para o Ni (Anexo II) estão coerentes com as observações dos ensaios de lixiviação em meio sulfúrico e oxidante. A simulação realizada indicou que para as condições do processo (pH próximo a 0 e meio oxidante), o Ni oxida formando a espécie solúvel Ni²⁺. Uma dissolução significativa de Ni não foi verificada nos ensaios de lixiviação. Acredita-se que esse resultado está relacionado à estabilidade das ligas Fe-Ni ou Fe-Ni-Co e, ainda, a questões cinéticas.

5.4.4. Lixiviação de cobalto

No que se refere à lixiviação de Co a partir dos pinos inteiros, um comportamento semelhante ao discutido para ferro e níquel foi observado, possivelmente em função da associação desses elementos. Cabe ressaltar a presença de Co também em camadas de recobrimento intermediária de pinos com substrato à base de Fe. A Tabela 5-3 revela que a máxima dissolução de Co foi da ordem de 40%, valor obtido nas condições de 2 mol/L de H_2SO_4 , 5,0% ou 6,7% v/v de H_2O_2 e relação S/L de 35 g/L. Para a solução contendo 1 mol/L de H_2SO_4 , um valor máximo de cerca de 18% foi obtido. A Tabela 5-4 demonstra que para as condições de máxima dissolução de Co, concentrações da ordem de 0,6-0,7 g/L foram medidas.

Novamente, assumindo como condição mais promissora para o primeiro estágio de lixiviação, dentre as investigadas, a solução contendo 1 mol/L de H_2SO_4 e 6,7% v/v de H_2O_2 para relação S/L de 35 g/L, cerca de 0,01 g/L de Co estarão presentes no licor, o que representa uma condição de alta seletividade Cu/Co (Tab. 5-5). Portanto, a maior parte do cobalto presente no material lixiviado (cerca de 99%) possivelmente será encontrada no resíduo sólido do processo.

A Figura 5-19 resume os efeitos das variáveis operacionais avaliadas no percentual de lixiviação de Co. Como já discutido para os metais ferro e níquel, dois efeitos distintos podem ser observados. O aumento da concentração de ácido na solução resultou em aumentos significativos de dissolução de Co, e o aumento da relação S/L parece ter afetado positivamente o comportamento da reação de lixiviação, no maior nível de concentração de H_2SO_4 .

O diagrama termodinâmico apresentado para o Co (Anexo II) demonstra que, em sistema com potencial superior a -0,32 V e inferior a 1,30 V e em regiões de pH próximas a zero, o metal encontra-se em forma solúvel, Co^{2+} . Em potenciais maiores que 1,30 V, o metal oxida formando a fase insolúvel Co_3O_4 . Assim como discutido para o Fe e Ni, uma dissolução significativa de Co não foi verificada nos ensaios de lixiviação. Acredita-se que esse resultado está relacionado à estabilidade da liga Fe-Ni-Co e, ainda, a questões cinéticas.

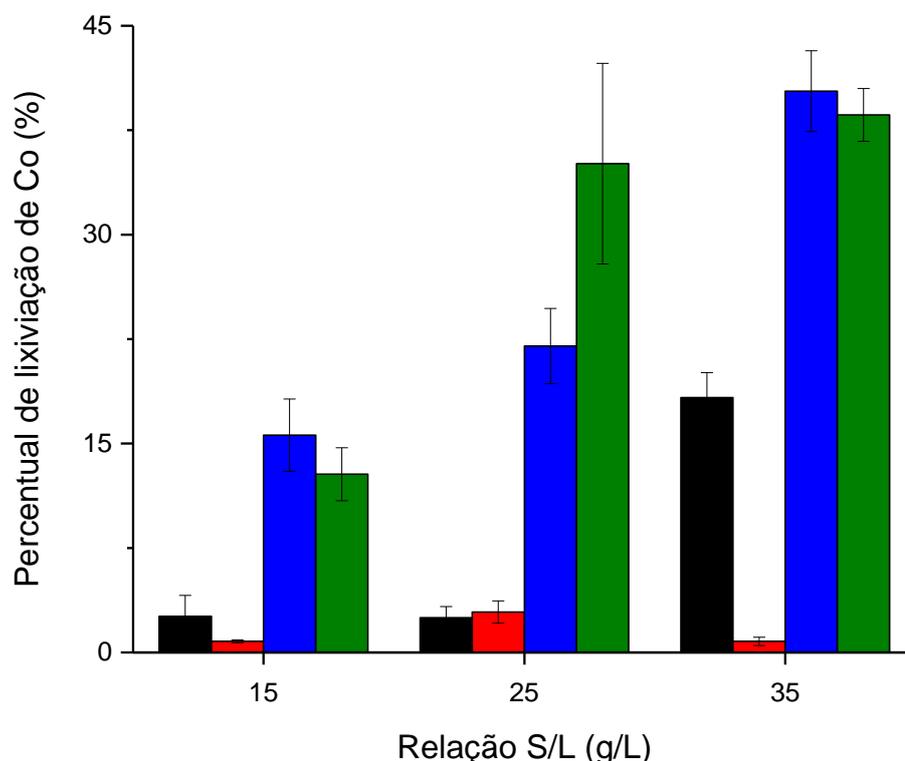


Figura 5-19 - Efeito das variáveis operacionais no percentual de lixiviação de Co: $t = 15$ min; $T_{\text{inicial}} = 25$ °C; e $\omega = 400$ min⁻¹. Legenda: barras pretas = 1 mol/L de H₂SO₄ + 5,0% v/v de H₂O₂; barras vermelhas = 1 mol/L de H₂SO₄ + 6,7% v/v de H₂O₂; barras azuis = 2 mol/L de H₂SO₄ + 5,0% v/v de H₂O₂; barras verdes = 2 mol/L de H₂SO₄ + 6,7% v/v de H₂O₂.

5.4.5. Lixiviação de zinco

No que se refere à lixiviação de Zn a partir dos pinos inteiros, metal este encontrado disperso nos substratos dos pinos tratados, a Tabela 5-3 revela que a máxima dissolução foi de cerca de 55%, valor este obtido em diferentes condições operacionais: 1 mol/L de H₂SO₄, 6,7% v/v de H₂O₂ e relação S/L de 35 g/L; 2 mol/L de H₂SO₄, 6,7% v/v de H₂O₂ e relações S/L de 25 g/L e 35 g/L. A Tabela 5-4 demonstra que para as condições de máxima dissolução de Zn, concentrações da ordem de 0,16 g/L foram medidas no licor, ambas quando a maior relação S/L (35 g/L) foi adotada. Novamente, assumindo como condição mais promissora para o primeiro estágio de lixiviação, dentre as investigadas, a

solução de 1 mol/L de H_2SO_4 , 6,7% v/v de H_2O_2 e relação S/L de 35 g/L, cerca de 0,16 g/L de Zn estarão presentes no licor. Tendo em vista os percentuais intermediários de lixiviação desse metal, baixos fatores de seletividade foram calculados para o par Cu/Zn (Tab. 5-5). Portanto, parte do zinco presente no material lixiviado (cerca de 45%) possivelmente será encontrada no resíduo sólido do processo.

A Figura 5-20 resume os efeitos das variáveis operacionais avaliadas no percentual de lixiviação de Zn. Nenhum efeito experimental significativo foi observado, mas pode ser citado possível efeito positivo da concentração de H_2O_2 no percentual de lixiviação desse metal, como observado para o cobre, sobretudo nos ensaios realizados em relações S/L de 25 g/L e 35 g/L.

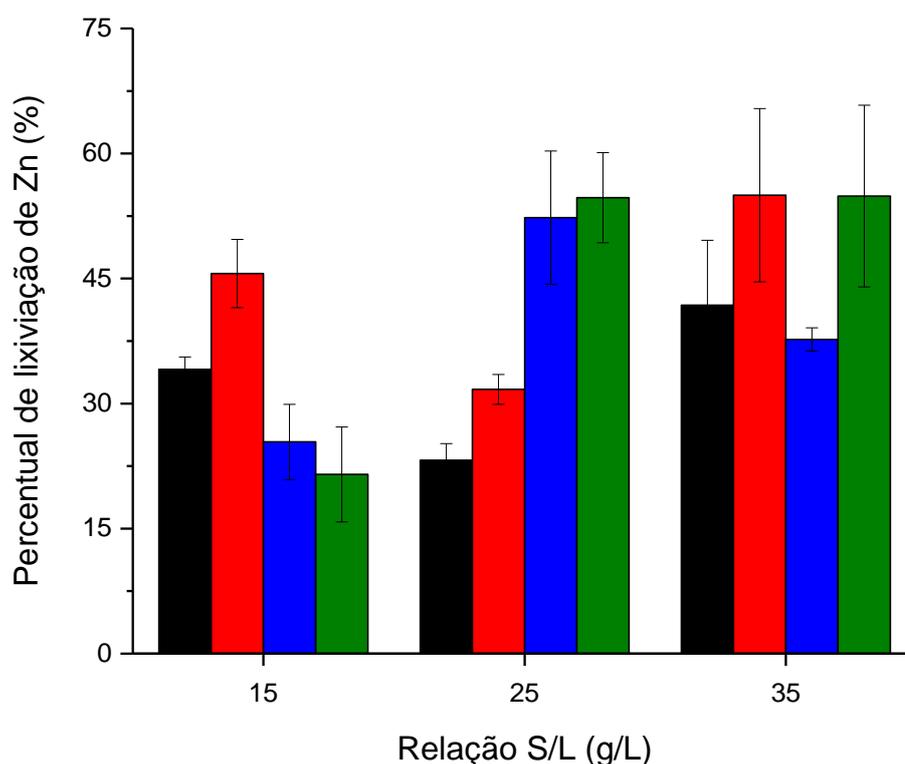


Figura 5-20 - Efeito das variáveis operacionais no percentual de lixiviação de Zn: $t = 15$ min; $T_{\text{inicial}} = 25$ °C; e $\omega = 400$ min^{-1} . Legenda: barras pretas = 1 mol/L de H_2SO_4 + 5,0% v/v de H_2O_2 ; barras vermelhas = 1 mol/L de H_2SO_4 + 6,7% v/v de H_2O_2 ; barras azuis = 2 mol/L de H_2SO_4 + 5,0% v/v de H_2O_2 ; barras verdes = 2 mol/L de H_2SO_4 + 6,7% v/v de H_2O_2 .

A simulação termodinâmica realizada para o Zn (Anexo II) indica que, em sistemas ácidos, a partir de pH menor que 6,6, o metal oxida em potenciais da ordem de -0,8 V formando a espécie solúvel Zn^{2+} . A simulação sustenta os resultados encontrados para a lixiviação de Zn em meio sulfúrico oxidante, uma vez que a sua dissolução máxima atingiu cerca de 55% no período de apenas 15 min.

5.4.6. Lixiviação de estanho

No que se refere à lixiviação de Sn a partir dos pinos inteiros, a Tabela 5-3 revela que a máxima dissolução deste metal foi da ordem de 62%, valor obtido nas condições de 2 mol/L de H_2SO_4 , 6,7% v/v de H_2O_2 e relação S/L de 35 g/L. Para a solução contendo 1 mol/L de H_2SO_4 , um valor máximo de cerca de 20% foi obtido. A menor dissolução na condição de menor concentração de ácido também foi observada para os metais Fe, Ni e Co, o que poderia estar associado à presença dispersa de Sn nos substratos dos pinos formados por ligas Fe-Ni e Fe-Ni-Co. A Tabela 5-4 indica que para a condição de máxima dissolução de Sn, uma concentração da ordem de 0,3 g/L foi medida no licor.

Novamente, assumindo como condição mais promissora para o primeiro estágio de lixiviação, dentre as investigadas, a solução contendo 1 mol/L de H_2SO_4 e 6,7% v/v de H_2O_2 para relação S/L de 35 g/L, cerca de 0,01 g/L de Sn estarão presentes no licor, o que representa condição de média seletividade Cu/Sn (Tab. 5-5). Portanto, a maior parte do estanho presente no material lixiviado (cerca de 97%) possivelmente será encontrada no resíduo sólido do processo.

A Figura 5-21 resume os efeitos das variáveis operacionais avaliadas no percentual de lixiviação de Sn. Como já discutido para os metais ferro, níquel e cobalto, dois efeitos experimentais distintos podem ser observados. O aumento da concentração de ácido na solução resultou em aumentos significativos de dissolução de Sn, e o aumento da relação S/L parece ter afetado positivamente o comportamento da reação de lixiviação, no maior nível de concentração de

H₂SO₄. O aumento da concentração de H₂O₂, por sua vez, parece não afetar significativamente a lixiviação de Sn, como observado para Fe, Ni e Co.

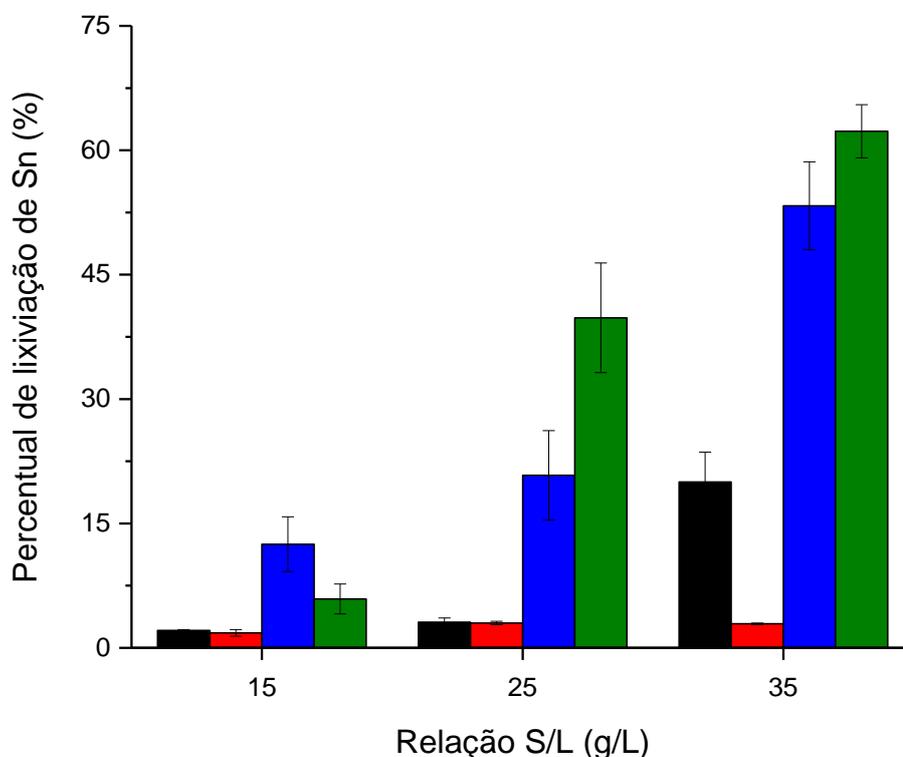


Figura 5-21 - Efeito das variáveis operacionais no percentual de lixiviação de Sn: $t = 15$ min; $T_{\text{inicial}} = 25$ °C; e $\omega = 400$ min⁻¹. Legenda: barras pretas = 1 mol/L de H₂SO₄ + 5,0% v/v de H₂O₂; barras vermelhas = 1 mol/L de H₂SO₄ + 6,7% v/v de H₂O₂; barras azuis = 2 mol/L de H₂SO₄ + 5,0% v/v de H₂O₂; barras verdes = 2 mol/L de H₂SO₄ + 6,7% v/v de H₂O₂.

O diagrama Eh-pH simulado para o estanho (Anexo II) indica que em sistemas com pH próximo a zero e potencial superior a -0,80 V e inferior a 0,56 V, o Sn encontra-se na forma da espécie solúvel SnSO₄. Quando o potencial é elevado a valores superiores a 0,56 V, a espécie anteriormente solúvel oxida-se formando a espécie insolúvel SnO₂.

5.4.7. Lixiviação de chumbo

No que se refere à lixiviação de Pb a partir dos pinos inteiros, metal este identificado em solda residual de parte dos pinos, a Tabela 5-3 revela que a máxima dissolução foi da ordem de 2,8%, valor obtido nas condições de 2 mol/L de H_2SO_4 , 6,7% v/v de H_2O_2 e relações S/L de 15 g/L e 25 g/L. A baixa dissolução de Pb deve-se a formação de uma fase insolúvel no processo, como discutido a seguir. A Tabela 5-4 indica que na condição de máxima dissolução, uma concentração da ordem de 0,02 g/L foi medida no licor.

A Figura 5-22 resume os efeitos das variáveis operacionais avaliadas no percentual de lixiviação de Pb. Dois efeitos experimentais distintos podem ser observados. O aumento da concentração de oxidante na solução resultou em pequeno aumento de dissolução de Pb, enquanto a concentração de H_2SO_4 pouco afetou a reação.

Novamente, assumindo como condição mais promissora para o primeiro estágio de lixiviação, dentre as investigadas, a solução de 1 mol/L de H_2SO_4 , 6,7% v/v de H_2O_2 e relação S/L de 35 g/L, cerca de 0,01 g/L de Pb estarão presentes no licor, o que representa elevada condição de seletividade Cu/Pb (Tab. 5-5). Portanto, a maior parte do chumbo presente no material lixiviado (cerca de 98,5%) possivelmente será encontrada no resíduo sólido do processo.

O diagrama Eh-pH construído para o sistema $\text{Pb-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ (Anexo II) indica que em regiões ácidas ($\text{pH} < 7$), o metal oxida em potencial superior a -0,3 V para formar a espécie insolúvel PbSO_4 . Em faixa de pH próxima a zero, essa espécie é estável até 1,59 V; em maior condição de potencial, ocorre a formação do óxido insolúvel PbO_2 . A análise termodinâmica suporta o baixo percentual de lixiviação desse metal.

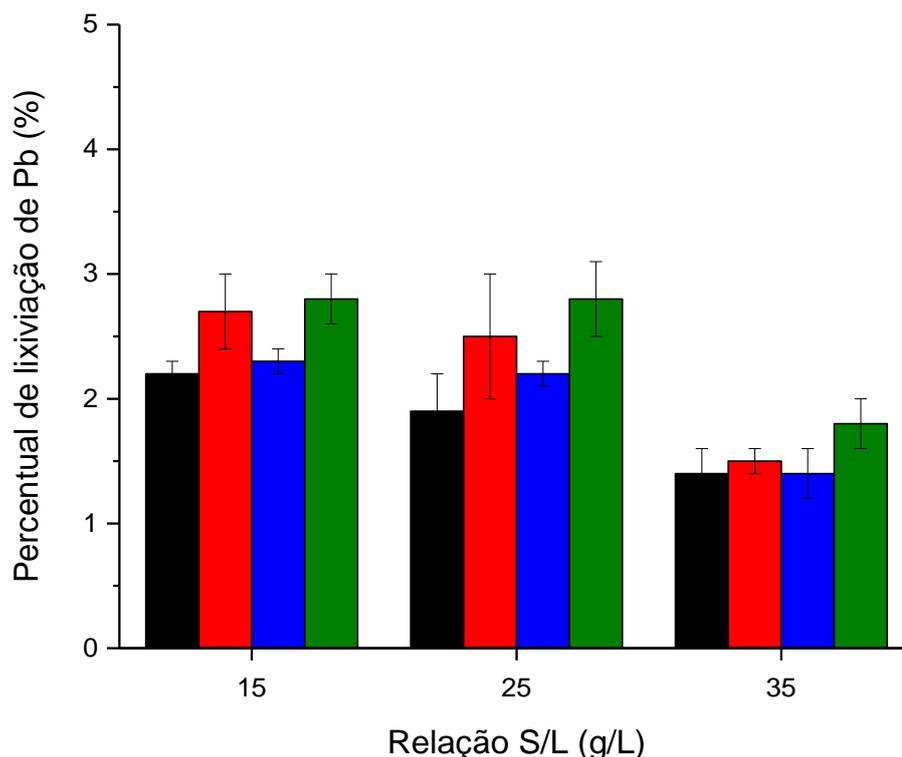


Figura 5-22 - Efeito das variáveis operacionais no percentual de lixiviação de Pb: $t = 15$ min; $T_{\text{inicial}} = 25$ °C; e $\omega = 400$ min^{-1} . Legenda: barras pretas = 1 mol/L de H_2SO_4 + 5,0% v/v de H_2O_2 ; barras vermelhas = 1 mol/L de H_2SO_4 + 6,7% v/v de H_2O_2 ; barras azuis = 2 mol/L de H_2SO_4 + 5,0% v/v de H_2O_2 ; barras verdes = 2 mol/L de H_2SO_4 + 6,7% v/v de H_2O_2 .

5.4.8. Lixiviação de prata

Como já mencionado, em ensaios realizados com solução contendo 2 mol/L de H_2SO_4 , percentuais de lixiviação de Ag da ordem de 100% foram obtidos (Tab. 5-3), possivelmente devido à heterogeneidade dos pinos e baixa quantidade de Ag presente na amostra lixiviada. O valor máximo de dissolução em solução de 1 mol/L de H_2SO_4 foi de cerca de 45%, obtido na presença de 6,7% v/v de H_2O_2 para relação S/L de 25 g/L. A Tabela 5-4 demonstra que para a condição mais promissora para o primeiro estágio de lixiviação, dentre as investigadas, uma concentração da ordem de 0,02 g/L de Ag foi medida no licor. A maior parte desse metal precioso presente no material lixiviado (cerca de 58%) possivelmente será encontrada no resíduo sólido do processo.

A Figura 5-23 resume os efeitos das variáveis operacionais avaliadas no percentual de lixiviação de Ag. Os percentuais de lixiviação superiores a 100% foram considerados como lixiviação total, para análise dos efeitos avaliados. Um possível efeito experimental distinto pode ser observado. O aumento da concentração de ácido na solução, em relações S/L de 15 g/L e 25 g/L, resultou em máxima lixiviação de Ag. Os resultados obtidos na etapa de lixiviação são suportados pela análise termodinâmica (Anexo II). Ou seja, em meio sulfúrico com pH próximo a zero e potencial superior a 0,62 V, a espécie solúvel Ag^+ é a mais estável.

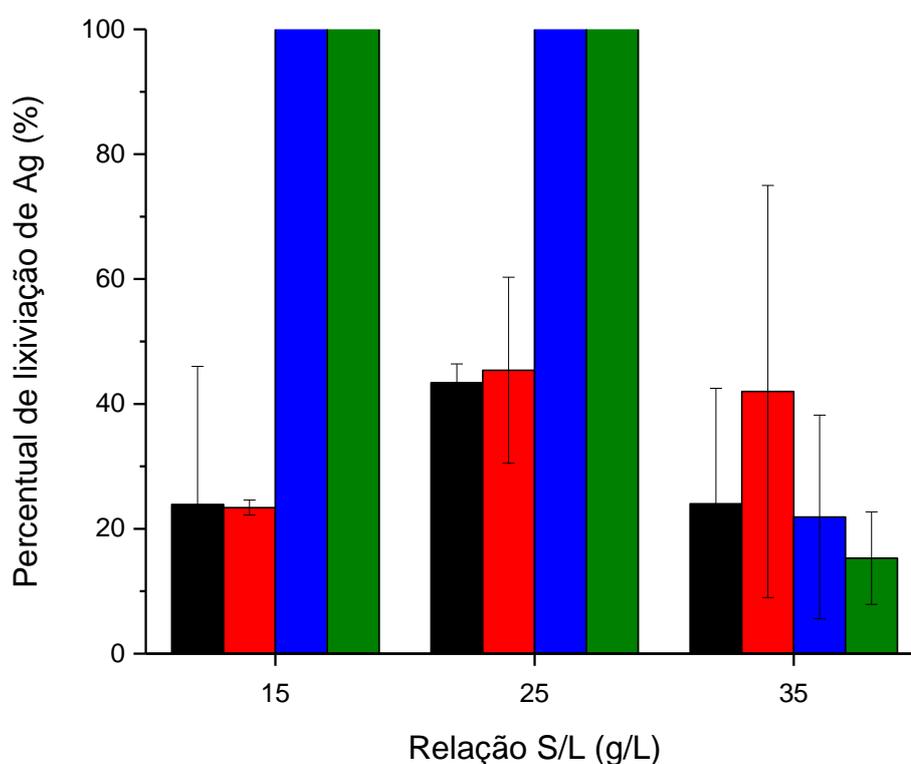


Figura 5-23 - Efeito das variáveis operacionais no percentual de lixiviação de Ag: $t = 15$ min; $T_{\text{inicial}} = 25$ °C; e $\omega = 400$ min^{-1} . Legenda: barras pretas = 1 mol/L de H_2SO_4 + 5,0% v/v de H_2O_2 ; barras vermelhas = 1 mol/L de H_2SO_4 + 6,7% v/v de H_2O_2 ; barras azuis = 2 mol/L de H_2SO_4 + 5,0% v/v de H_2O_2 ; barras verdes = 2 mol/L de H_2SO_4 + 6,7% v/v de H_2O_2 .

5.4.9. Caracterização do licor e sólido residual

Os ensaios de lixiviação realizados para os pinos inteiros nas condições promissoras (*i.e.* 1 mol/L de H₂SO₄, 6,7% v/v de H₂O₂ e relação S/L de 35 g/L) foram capaz de solubilizar cerca de (m/m): 64% de Cu, 55% de Zn, 42% de Ag, 7% de Ni, 3% de Fe, 3% de Sn, 1,5% de Pb e 1% de Co. Esses resultados indicam que grande massa de metais ainda não foi solubilizada, sobretudo, de Cu, Fe e Ni. Aproximadamente 36% de Cu não foram dissolvidos. Os pinos inteiros, não cortados, apresentam uma baixa área de contato entre o substrato e a solução lixiviante, o que dificulta a reação e pode explicar os resultados alcançados no primeiro estágio. Assim, um segundo estágio de lixiviação foi realizado visando aumentar a recuperação de cobre, como discutido a seguir.

A Tabela 5-6 destaca a composição química do licor e sólido residual obtido na condição mais promissora para o primeiro estágio. Como discutido, este licor apresenta uma concentração de Cu da ordem de 9,6 g/L e cerca de 0,3 g/L de Fe. A principal impureza presente no licor é o níquel, cerca de 0,5 g/L. No que se refere a composição do resíduo sólido obtido ao final do processo, os seguintes teores foram quantificados (m/m): (37,0 ± 0,9)% Fe; (27,2 ± 0,8)% Ni; (20,9 ± 1,8)% Cu; (6,7 ± 0,1)% Co; (3,3 ± 0,4)% Pb; (2,1 ± 0,3)% Au; (2,0 ± 0,1)% Sn; (0,7 ± 0,3)% Zn; e (0,1 ± 0,1)% Ag. Esses dados indicam aumentos na quantidade média de ouro na fase sólida (cerca de 50%) e quantidade média de Fe, Ni e Co (respectivamente, cerca de 42%, 35% e 46%). Esse resultado está em conformidade com a não reatividade do ouro no sistema de lixiviação e com a baixa dissolução da liga Fe-Ni e Fe-Ni-Co observada em substratos de pinos lixiviados. O percentual global de lixiviação da amostra de pinos inteiros no primeiro estágio em meio sulfúrico foi de (40 ± 2) %.

Tabela 5-6 - Composição química do licor e sólido residual obtido na condição mais promissora para o primeiro estágio em meio sulfúrico.

Elemento	Inicial (% m/m)	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂	
		Etapa 1	
		Sólido (% m/m)	Licor (mg/L)
Cu	43,1 ± 6,6	20,9 ± 1,8	9600 ± 500
Fe	26,1 ± 1,0	37,0 ± 0,9	300 ± 100
Ni	20,1 ± 1,2	27,2 ± 0,8	500 ± 100
Co	4,6 ± 0,8	6,7 ± 0,1	13 ± 5
Pb	2,3 ± 0,1	3,3 ± 0,4	12 ± 1
Au	1,4 ± 0,1	2,1 ± 0,3	-
Sn	1,4 ± 0,3	2,0 ± 0,1	14 ± 1
Zn	0,8 ± 0,1	0,7 ± 0,3	162 ± 31
Ag	0,2 ± 0,1	0,1 ± 0,1	22 ± 28

5.5. Lixiviação em meio sulfúrico oxidante (2º Estágio)

No segundo estágio de lixiviação em meio sulfúrico, isto é, lixiviação do sólido obtido após o primeiro estágio, alguns ensaios iniciais para avaliação do efeito da agitação no percentual de lixiviação dos metais foram realizados. Foi discutido na revisão da literatura que uma maior agitação do sistema favorece a liberação de oxigênio presente no meio aquoso, o que pode afetar as taxas de oxidação dos metais. Por outro lado, existe a hipótese de que o aumento da velocidade de deslocamento das partículas fluídas (*i.e.*, solução) no meio pode facilitar a sua penetração pelo interior dos cilindros parcialmente reagidos.

Assim, foram avaliados de maneira sistemática o efeito da concentração de H₂SO₄ (0,5 mol/L e 1 mol/L), concentração de H₂O₂ (3,3% v/v e 6,7% v/v) e agitação (400 min⁻¹ e 800 min⁻¹) no percentual de lixiviação de Cu e outros metais (Tabela 5-6), esses valores foram definidos de acordo com resultados encontrados na literatura e ensaios preliminares. As condições temperatura (25 °C), tempo (15 min) e relação S/L (35 g/L) foram fixadas. Em todos os ensaios, concentrações inferiores ao limite da curva de calibração (<0,0001 mg/kg)

foram medidas para o ouro. De uma maneira geral, os dados obtidos no segundo estágio de lixiviação revelaram:

- (i) Baixos percentuais de lixiviação de Cu (máximo de cerca de 20% em solução contendo 1 mol/L de H_2SO_4 e 6,7% v/v de H_2O_2 a 800 min^{-1});
- (ii) Máximos percentuais de lixiviação de Sn (cerca de 5%), Co (cerca de 3%), Fe (cerca de 3%) e Ni (cerca de 2%) em solução contendo 1 mol/L de H_2SO_4 e 3,3% v/v de H_2O_2 a 400 min^{-1} ;
- (iii) Dissolução total de Ag em todos os sistemas de lixiviação.

Os dados de lixiviação obtidos para o Cu no segundo estágio (*i.e.* baixo percentual de lixiviação, o que resultou na produção de licor com concentração reduzida de Cu - Tabela 5-7) podem ser explicados pela presença de Cu remanescente em sítios próximos a extremidade interna dos pinos e restrições na difusão das espécies reagentes (H^+ e O_2) devido à pequena área transversal dos pinos. Os dados apresentados nas Tabelas 5-6 e 5-7, bem como os resultados obtidos na lixiviação dos diferentes metais são discutidos separadamente, a seguir.

5.5.1. Lixiviação de cobre

A máxima dissolução de Cu foi de cerca de 19,3% nas condições de 1 mol/L de H_2SO_4 , 6,7% v/v de H_2O_2 e 800 min^{-1} (Tabela 5-6). Em tal condição, uma concentração da ordem de 1,6 g/L foi medida no licor (Tabela 5-7), a qual é muito inferior a obtida para o licor produzido no primeiro estágio (cerca de 9,6 g/L). Essa diferença pode ser explicada pelo menor teor de Cu no resíduo lixiviado, seu difícil acesso e manutenção da relação S/L em 35 g/L. A Figura 5-24 apresenta o efeito das variáveis no percentual de lixiviação de Cu. Observa-se um efeito positivo do aumento da agitação do sistema para 800 min^{-1} . Verifica-se ainda que o aumento da concentração de H_2SO_4 em sistemas agitados a 400 min^{-1} causou um aumento do percentual de dissolução.

Tabela 5-7 - Percentual de lixiviação dos metais: avaliação do efeito de concentração de H₂SO₄, concentração de H₂O₂ e agitação em ensaios realizados durante 15 min, 25 °C e relação sólido-líquido de 35 g/L.

[H ₂ SO ₄] (mol/L)	[H ₂ O ₂] (% v/v)	Agitação (min ⁻¹)	Percentual de Lixiviação (%)							
			Ag	Co	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn
0,5	3,3	400	100 ± 100	2 ± 1	9 ± 1	2 ± 1	1 ± 1	1 ± 1	1 ± 1	4 ± 3
		800	100 ± 30	2 ± 1	14 ± 1	2 ± 1	2 ± 1	1 ± 1	4 ± 2	2 ± 1
	6,7	400	100 ± 100	1 ± 1	12 ± 1	1 ± 1	1 ± 1	1 ± 1	2 ± 1	4 ± 2
		800	100 ± 100	1 ± 1	14 ± 2	1 ± 1	1 ± 1	1 ± 1	2 ± 1	4 ± 2
1,0	3,3	400	100 ± 100	3 ± 2	17 ± 5	3 ± 2	2 ± 1	1 ± 1	5 ± 2	3 ± 1
		400	100 ± 100	2 ± 1	16 ± 2	2 ± 1	2 ± 1	1 ± 1	5 ± 1	17 ± 14
	6,7	400	100 ± 100	3 ± 1	19 ± 3	3 ± 1	2 ± 1	1 ± 1	5 ± 1	12 ± 8

Tabela 5-8 - Concentração de metais no licor de lixiviação obtido nas diversas condições experimentais avaliadas. Ensaios realizados durante 15 min, 25 °C e relação sólido-líquido de 35 g/L.

[H ₂ SO ₄] (mol/L)	[H ₂ O ₂] (% v/v)	Agitação (min ⁻¹)	Ag (g/L)	Co (mg/L)	Cu (g/L)	Fe (g/L)	Ni (g/L)	Pb (mg/L)	Sn (mg/L)	Zn (mg/L)
0,5	3,3	400	0,1 ± 0,1	43 ± 17	0,6 ± 0,3	0,2 ± 0,1	0,1 ± 0,1	5 ± 1	11 ± 2	9 ± 7
		800	0,3 ± 0,1	48 ± 6	1,5 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	4 ± 1	28 ± 13	7 ± 4
	6,7	400	0,1 ± 0,1	9 ± 1	0,8 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	4 ± 1	12 ± 1	13 ± 6
		800	0,6 ± 0,1	25 ± 21	1,1 ± 0,3	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	5 ± 1	16 ± 1	11 ± 3
1,0	3,3	400	0,5 ± 0,1	68 ± 39	1,1 ± 0,3	0,4 ± 0,3	0,2 ± 0,1	5 ± 1	43 ± 17	8 ± 2
		400	0,4 ± 0,3	67 ± 33	1,4 ± 0,1	0,4 ± 0,2	0,3 ± 0,1	3 ± 1	39 ± 4	54 ± 20
	6,7	400	0,4 ± 0,1	89 ± 7	1,6 ± 0,2	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,1	4 ± 1	36 ± 4	23 ± 16

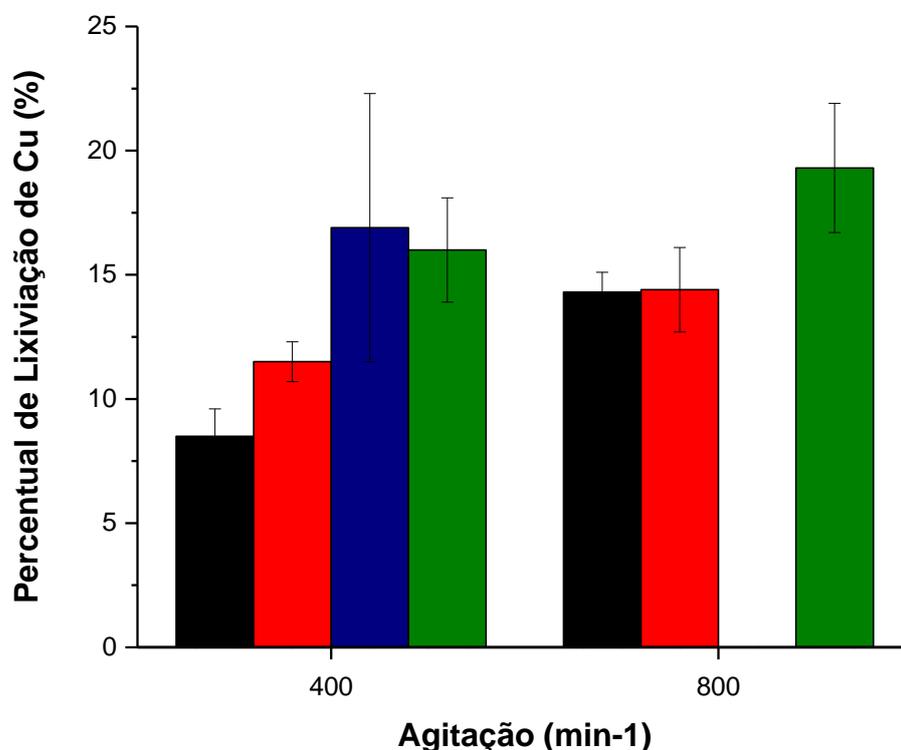


Figura 5-24 - Efeito das variáveis operacionais no percentual de lixiviação de Cu: $t = 15$ min; $T_{\text{inicial}} = 25$ °C; e relação S/L = 35 g/L. Legenda: barras pretas = 0,5 mol/L de H₂SO₄ + 3,3% v/v de H₂O₂; barras vermelhas = 0,5 mol/L de H₂SO₄ + 6,7% v/v de H₂O₂; barras azuis = 1 mol/L de H₂SO₄ + 3,3% v/v de H₂O₂; barras verdes = 1 mol/L de H₂SO₄ + 6,7% v/v de H₂O₂.

5.5.2. Lixiviação de ferro

A Tabela 5-6 revela que a máxima dissolução de Fe foi cerca de 3%, obtida na seguinte condição: 1 mol/L de H₂SO₄, 3,3% v/v de H₂O₂ e 400 min⁻¹. A Figura 5-25 apresenta o efeito das variáveis sobre o percentual de lixiviação desse metal. Observa-se que para sistemas contendo menor concentração de H₂O₂, a lixiviação de Fe foi favorecida pelo aumento da agitação do sistema. Outros efeitos relevantes não foram observados.

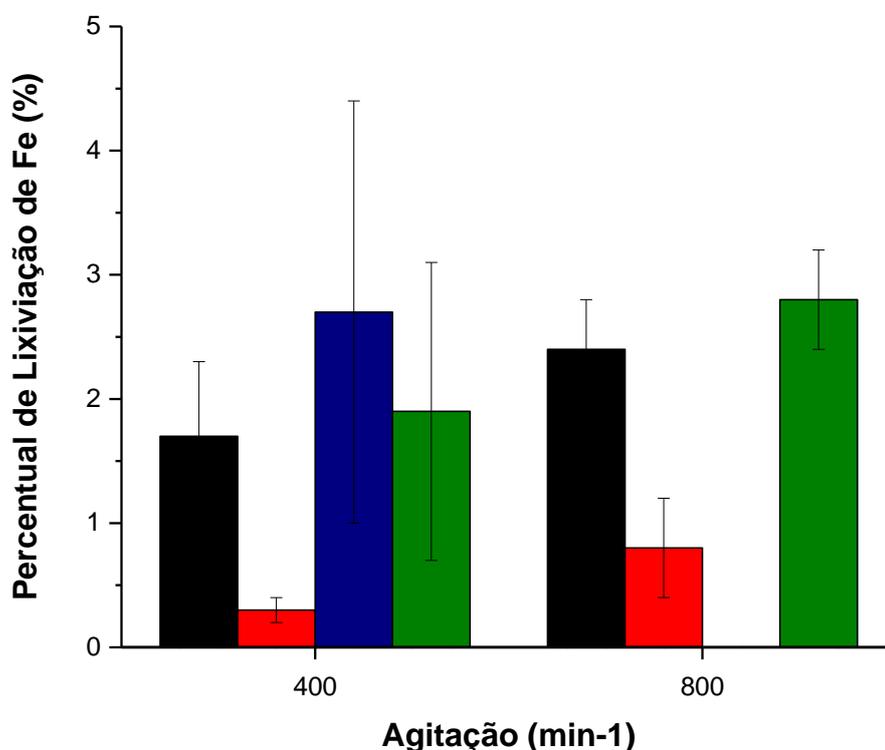


Figura 5-25 - Efeito das variáveis operacionais no percentual de lixiviação de Fe: $t = 15$ min; $T_{\text{inicial}} = 25$ °C; e relação S/L = 35 g/L. Legenda: barras pretas = 0,5 mol/L de H₂SO₄ + 3,3% v/v de H₂O₂; barras vermelhas = 0,5 mol/L de H₂SO₄ + 6,7% v/v de H₂O₂; barras azuis = 1 mol/L de H₂SO₄ + 3,3% v/v de H₂O₂; barras verdes = 1 mol/L de H₂SO₄ + 6,7% v/v de H₂O₂.

Assumindo como a condição mais promissora para o segundo estágio, dentre as investigadas, o uso da solução de 1 mol/L de H₂SO₄ contendo 6,7% v/v de H₂O₂ e agitação de 800 min⁻¹, isto devido a uma maior concentração de Cu no licor (1,6 g/L de Cu, Tab. 5-7), cerca de 0,37 g/L de Fe estarão presentes na solução.

5.5.3. Lixiviação de níquel

A Tabela 5-6 indica que a máxima dissolução de Ni foi cerca de 2%, obtida na seguinte condição: 1 mol/L de H₂SO₄, 3,3% v/v de H₂O₂ e 400 min⁻¹.

A lixiviação de Ni a partir do resíduo sólido obtido no primeiro estágio apresentou comportamento semelhante ao observado para o ferro, possivelmente devido à associação entre esses metais. A Figura 5-26 apresenta o efeito das variáveis sobre o percentual de lixiviação de Ni. Assim como observado para o ferro, nota-se que para sistemas contendo menor concentração de H_2O_2 , a lixiviação de Ni foi favorecida pelo aumento da agitação. Outros efeitos relevantes não foram observados.

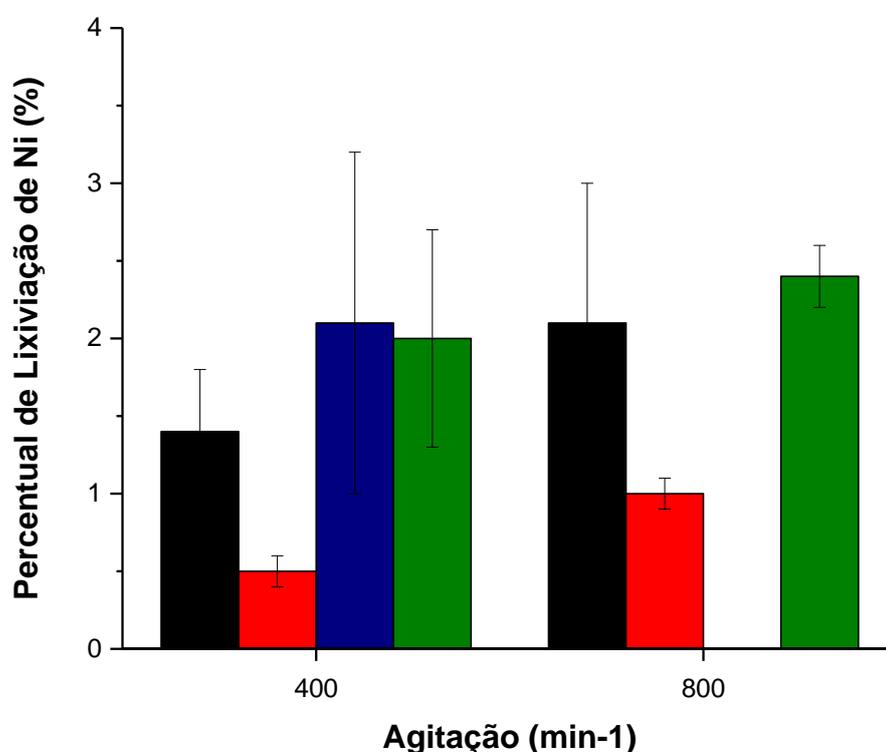


Figura 5-26 - Efeito das variáveis operacionais no percentual de lixiviação de Ni: $t = 15$ min; $T_{inicial} = 25$ °C; e relação S/L = 35 g/L. Legenda: barras pretas = 0,5 mol/L de H_2SO_4 + 3,3% v/v de H_2O_2 ; barras vermelhas = 0,5 mol/L de H_2SO_4 + 6,7% v/v de H_2O_2 ; barras azuis = 1 mol/L de H_2SO_4 + 3,3% v/v de H_2O_2 ; barras verdes = 1 mol/L de H_2SO_4 + 6,7% v/v de H_2O_2 .

Assumindo como a condição mais promissora para o segundo estágio, dentre as investigadas, a solução de 1 mol/L de H_2SO_4 contendo 6,7% v/v de H_2O_2 e agitação de 800 min^{-1} , isto devido a uma maior concentração de Cu no licor (1,6 g/L de Cu, Tabela 5-7), cerca de 0,25 g/L de Ni estarão presentes em solução.

5.5.4. Lixiviação de cobalto

A Tabela 5-6 revela que a máxima dissolução de Co foi cerca de 3%, obtida na seguinte condição: 1 mol/L de H_2SO_4 , 3,3% v/v de H_2O_2 e 400 min^{-1} . A Figura 5-27 apresenta o efeito das variáveis sobre o percentual de lixiviação de Co. Assim como observado para o Fe e Ni, nota-se que para os sistemas contendo menor concentração de H_2O_2 , a lixiviação de Co foi favorecida pelo aumento da agitação do meio. O comportamento semelhante àquele discutido para Fe e Ni deve-se à associação desses metais em substrato liga Fe-Ni-Co.

Assumindo como a condição mais promissora para o segundo estágio, dentre as investigadas, a solução de 1 mol/L de H_2SO_4 contendo 6,7% v/v de H_2O_2 e agitação de 800 min^{-1} , cerca de 84 mg/L de Co estarão presentes em solução. A concentração de Co nesse licor é muito inferior àquelas reportadas para os metais Fe (0,37 g/L) e Ni (0,25 g/L)

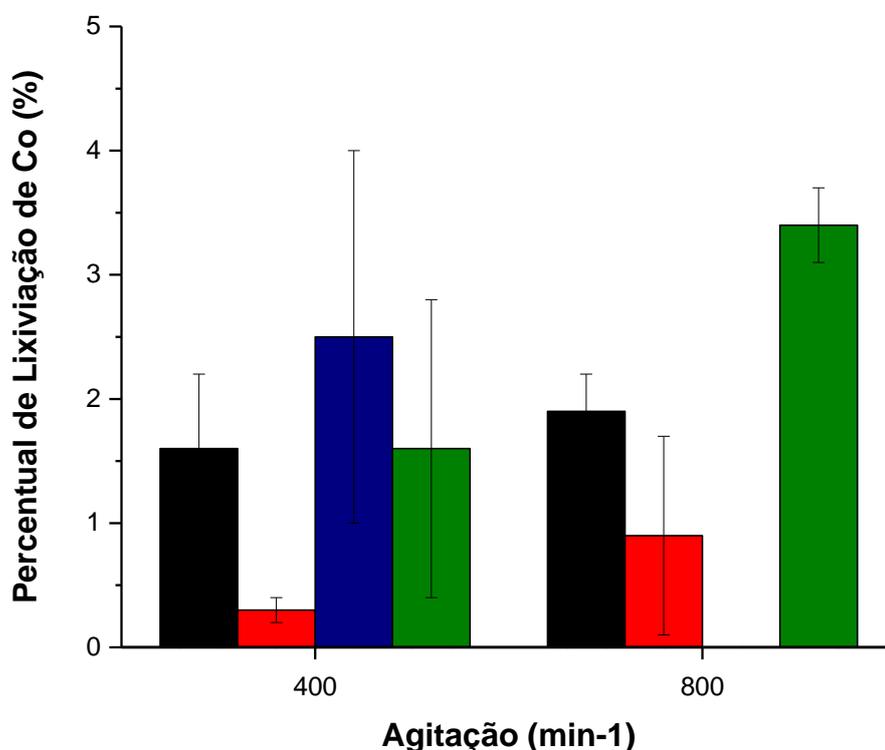


Figura 5-27 - Efeito das variáveis operacionais no percentual de lixiviação de Co: $t = 15$ min; $T_{\text{inicial}} = 25$ °C; e relação S/L = 35 g/L. Legenda: barras pretas = 0,5 mol/L de H₂SO₄ + 3,3% v/v de H₂O₂; barras vermelhas = 0,5 mol/L de H₂SO₄ + 6,7% v/v de H₂O₂; barras azuis = 1 mol/L de H₂SO₄ + 3,3% v/v de H₂O₂; barras verdes = 1 mol/L de H₂SO₄ + 6,7% v/v de H₂O₂.

5.5.5. Lixiviação de zinco

A máxima dissolução de Zn a partir do sólido residual foi aproximadamente de 22,5% (Tabela 5-6) nas condições de 1 mol/L de H₂SO₄, 6,7% v/v de H₂O₂ e 800 min⁻¹. O metal zinco é um componente que se encontra possivelmente disperso nos substratos analisados, sobretudo no substrato à base de Cu, o que explica as possíveis similaridades entre os percentuais de lixiviação desses metais em ambos os estágios. A Figura 5-28 apresenta o efeito das variáveis sobre o percentual de lixiviação de zinco. Observa-se que maiores percentuais de lixiviação foram obtidos para a solução de 1 mol/L de

H₂SO₄ contendo 6,7% v/v de H₂O₂, em ambas as velocidades de agitação. Porém, o efeito desta variável no percentual de lixiviação não foi significativo. Assumindo como a condição mais promissora para o segundo estágio, dentre as investigadas, a solução de 1 mol/L de H₂SO₄ contendo 6,7% v/v de H₂O₂ e agitação de 800 min⁻¹, cerca de 45 mg/L de Zn estarão presentes em solução. A concentração de Zn no licor é muito inferior àquelas reportadas para os metais Fe (0,37 g/L) e Ni (0,25 g/L).

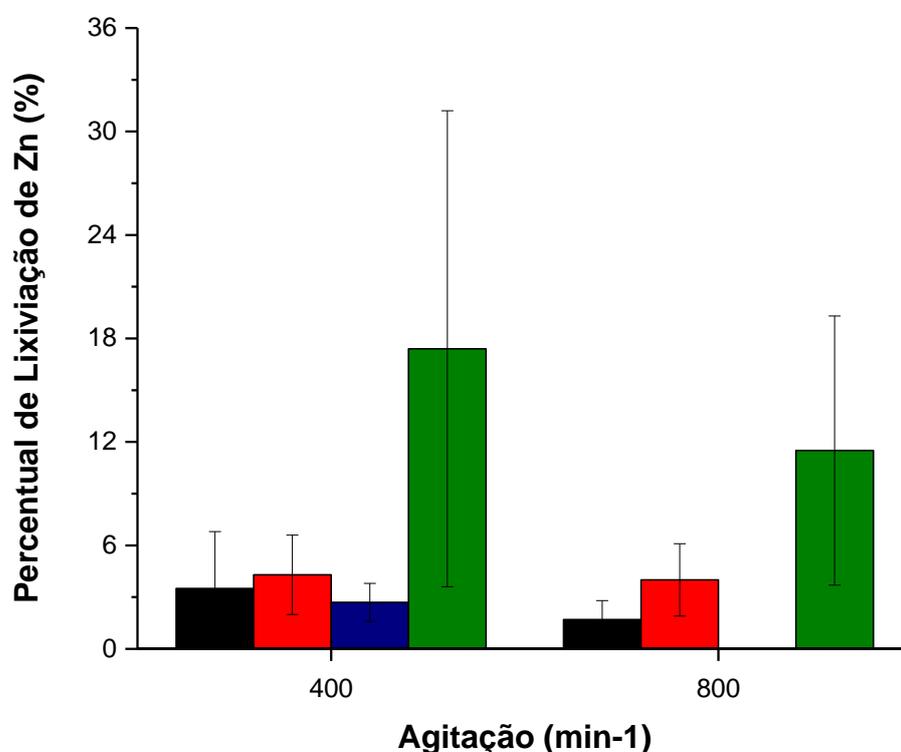


Figura 5-28 - Efeito das variáveis operacionais no percentual de lixiviação de Zn: t = 15 min; T_{inicial} = 25 °C; e relação S/L = 35 g/L. Legenda: barras pretas = 0,5 mol/L de H₂SO₄ + 3,3% v/v de H₂O₂; barras vermelhas = 0,5 mol/L de H₂SO₄ + 6,7% v/v de H₂O₂; barras azuis = 1 mol/L de H₂SO₄ + 3,3% v/v de H₂O₂; barras verdes = 1 mol/L de H₂SO₄ + 6,7% v/v de H₂O₂.

5.5.6. Lixiviação de estanho

A Tabela 5-6 revela que a máxima dissolução de Sn foi da ordem de 5%, valor obtido em solução de 1 mol/L de H_2SO_4 contendo 3,3% v/v H_2O_2 e agitação de 400 min^{-1} . A Figura 5-29 apresenta o efeito das variáveis sobre o percentual de lixiviação desse metal. Como observado para os metais Fe, Ni e Co, verifica-se que para os sistemas contendo menor concentração de H_2O_2 , a lixiviação foi favorecida pelo aumento da agitação do meio. Tal semelhança no comportamento em relação àqueles discutidos para os metais Fe, Ni e Co pode estar associado à presença dispersa de Sn nos substratos dos pinos formados por ligas Fe-Ni e Fe-Ni-Co. Assumindo como a condição promissora para o segundo estágio, dentre as investigadas, a solução de 1 mol/L de H_2SO_4 contendo 6,7% v/v de H_2O_2 e agitação de 800 min^{-1} , isto devido a uma maior concentração de Cu no licor (1,6 g/L de Cu, Tabela 5-7), cerca de 39 mg/L de Zn estarão presentes em solução.

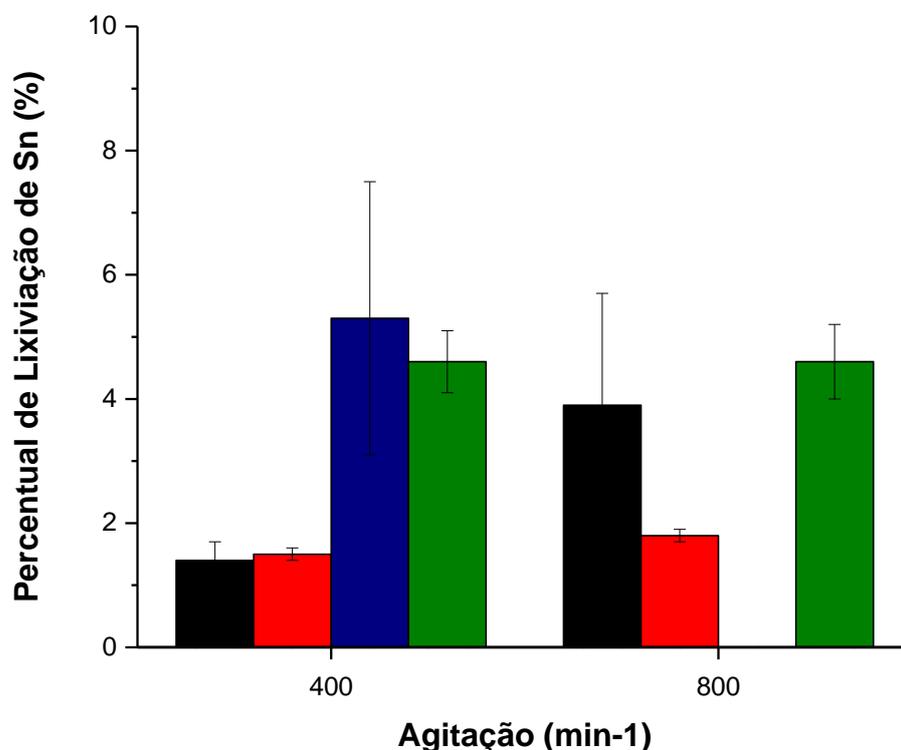


Figura 5-29 - Efeito das variáveis operacionais no percentual de lixiviação de Sn: $t = 15$ min; $T_{\text{inicial}} = 25$ °C; e relação S/L = 35 g/L. Legenda: barras pretas = 0,5 mol/L de H₂SO₄ + 3,3% v/v de H₂O₂; barras vermelhas = 0,5 mol/L de H₂SO₄ + 6,7% v/v de H₂O₂; barras azuis = 1 mol/L de H₂SO₄ + 3,3% v/v de H₂O₂; barras verdes = 1 mol/L de H₂SO₄ + 6,7% v/v de H₂O₂.

5.5.7. Lixiviação de chumbo

A Tabela 5-6 revela que a máxima dissolução de Pb foi da ordem de 0,4%, valor obtido para todos os sistemas testados, o que indica ausência de efeito das variáveis investigadas no percentual de lixiviação (Figura 5-30). A baixa dissolução do metal no sistema sulfúrico deve-se a formação de fase(s) insolúvel(is) no processo (*i.e.* PbSO₄ ou PbO₂), como discutido anteriormente. Assumindo como a condição mais promissora para o segundo estágio, dentre as investigadas, a solução de 1 mol/L de H₂SO₄ contendo 6,7% v/v de H₂O₂ e agitação de 800 min⁻¹, cerca de 5 mg/L de Pb estarão presentes em solução.

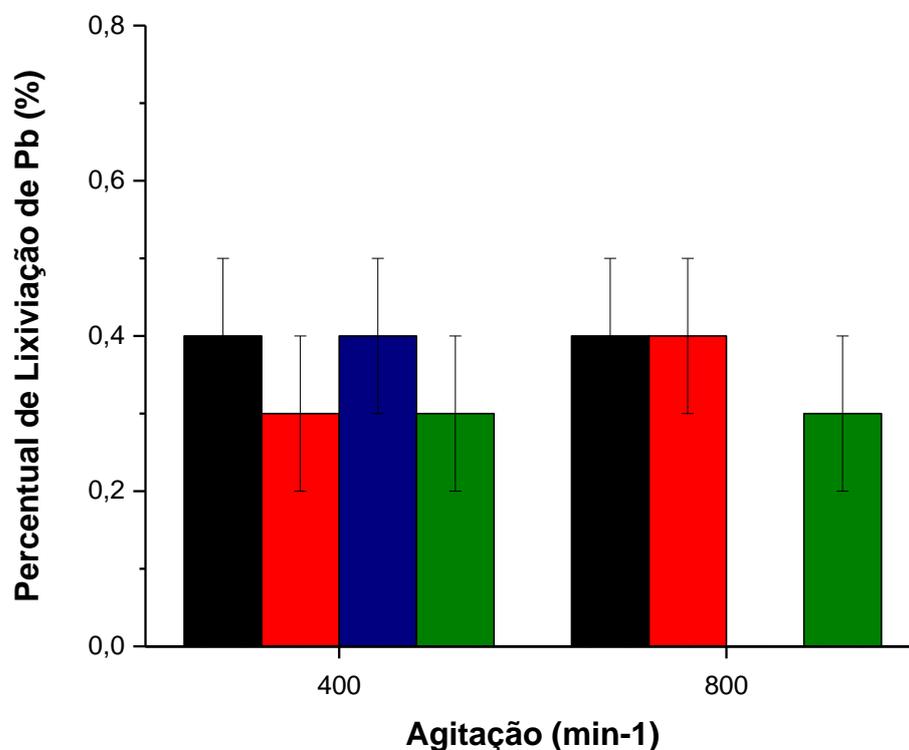


Figura 5-30 - Efeito das variáveis operacionais no percentual de lixiviação de Pb: $t = 15$ min; $T_{\text{inicial}} = 25$ °C; e relação S/L = 35 g/L. Legenda: barras pretas = 0,5 mol/L de H₂SO₄ + 3,3% v/v de H₂O₂; barras vermelhas = 0,5 mol/L de H₂SO₄ + 6,7% v/v de H₂O₂; barras azuis = 1 mol/L de H₂SO₄ + 3,3% v/v de H₂O₂; barras verdes = 1 mol/L de H₂SO₄ + 6,7% v/v de H₂O₂.

5.5.8. Caracterização do licor e sólido residual

A Tabela 5-9 destaca a composição química do licor e sólido residual obtido na condição mais promissora para o segundo estágio em meio sulfúrico, dentre as avaliadas neste estudo. Como já discutido, este licor apresenta uma concentração de Cu da ordem de 1,6 g/L e cerca de 0,4 g/L de Fe. A principal impureza presente no licor é o níquel, cerca de 0,25 g/L.

No que se refere à composição química do resíduo sólido obtido ao final do segundo estágio de lixiviação em meio sulfúrico, os seguintes teores foram

quantificados (m/m): $(38,4 \pm 1,8)\%$ Fe; $(28,3 \pm 1,5)\%$ Ni; $(18,0 \pm 4,8)\%$ Cu; $(6,9 \pm 1,8)\%$ Co; $(3,5 \pm 0,7)\%$ Pb; $(2,2 \pm 0,7)\%$ Au; $(2,0 \pm 0,1)\%$ Sn; e $(0,7 \pm 0,4)\%$ Zn. Esses dados indicam a lixiviação total de Ag e efeitos insignificantes na concentração média de metais presentes neste segundo resíduo de lixiviação, em comparação ao reportado para o resíduo obtido após o primeiro estágio, na condição mais promissora. Deve-se mencionar que o percentual global de lixiviação da amostra no segundo estágio foi de apenas $(8 \pm 1)\%$. O resíduo obtido ao final do processo será tratado em meio clorídrico oxidante, visando, sobretudo remover os metais remanescentes (principalmente, Fe, Ni, Cu e Co) e, então, aumentar o nível de concentração de ouro no resíduo final a ser lavado.

Considerando os dois estágios de lixiviação em meio sulfúrico (Figura 4-3 – etapa 1), realizados nas condições mais promissoras, um percentual global de lixiviação de Cu da ordem de 65-75% foi atingido, o que resultou na produção de um licor global contendo 5-6 g/L de Cu, cerca de 300-400 mg/L de Fe e baixas concentrações dos demais metais (<250 mg/L). Entende-se que a realização de estágio adicional de lixiviação sulfúrica não é interessante, tendo em vista os baixos percentuais de lixiviação obtidos para o Cu, o que pode ser justificado pelo difícil acesso dos reagentes aos sítios metálicos. Tal aspecto, de efeito negativo no processo em desenvolvimento, será discutido na próxima seção, por meio dos ensaios de lixiviação de pinos cortados.

Tabela 5-9 - composição química do licor e sólido residual obtido na condição mais promissora para o segundo estágio em meio sulfúrico.

Elemento	Inicial (% m/m)	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂		H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂	
		Etapa 1		Etapa 2	
		Sólido (% m/m)	Licor (mg/L)	Sólido (% m/m)	Licor (mg/L)
Cu	43,1 ± 6,6	20,9 ± 1,8	9600 ± 500	18,0 ± 4,8	1600 ± 200
Fe	26,1 ± 1,0	37,0 ± 0,9	300 ± 100	38,4 ± 1,8	400 ± 100
Ni	20,1 ± 1,2	27,2 ± 0,8	500 ± 100	28,3 ± 1,5	300 ± 100
Co	4,6 ± 0,8	6,7 ± 0,1	13 ± 5	6,9 ± 1,8	89 ± 7
Pb	2,3 ± 0,1	3,3 ± 0,4	12 ± 1	3,5 ± 0,7	4 ± 1
Au	1,4 ± 0,1	2,1 ± 0,3	-	2,2 ± 0,7	-
Sn	1,4 ± 0,3	2,0 ± 0,1	14 ± 1	2,0 ± 0,1	36 ± 4
Zn	0,8 ± 0,1	0,7 ± 0,3	162 ± 31	0,7 ± 0,4	23 ± 16
Ag	0,2 ± 0,1	0,1 ± 0,1	22 ± 28	-	400 ± 100

5.6. Ensaio de lixiviação de pinos cortados em meio sulfúrico oxidante

A lixiviação de pinos cortados em meio sulfúrico também foi realizada em dois estágios, nas condições mais promissoras discutidas para o primeiro e segundo estágios de lixiviação de pinos inteiros, a saber: 1º estágio - 1 mol/L de H₂SO₄, 6,7% v/v de H₂O₂, relação S/L de 35 g/L, agitação de 400 min⁻¹, tempo de 15 min e temperatura inicial de 25 °C; e 2º estágio - 1 mol/L de H₂SO₄, 6,7% v/v de H₂O₂, relação S/L de 35 g/L, agitação de 800 min⁻¹, tempo de 15 min e temperatura inicial de 25 °C. Para essa amostra cortada em 3-5 seções, maiores áreas transversais (totais) de substrato estarão disponíveis ao ataque dos reagentes (*i.e.*, H⁺ e O₂) e, assim, maiores percentuais de lixiviação são esperados para o cobre. Além disso, o contato entre os reagentes e os sítios mais internos dos pinos também será maximizado, o que pode contribuir para aumentar o seu percentual global de lixiviação.

Os resultados obtidos nos dois estágios de lixiviação são apresentados na Tabela 5-8. Observa-se que, somente no primeiro estágio, a dissolução de cerca de 80% de Cu foi alcançada, enquanto a de Fe foi de cerca de 3,8%,

revelando grande seletividade de dissolução entre os metais. A lixiviação total de Ag foi obtida no primeiro estágio, enquanto a lixiviação de Au pode ser considerada nula (ou abaixo do limite de detecção da análise). O elemento de maior dissolução no segundo estágio também foi o Cu, com a lixiviação de cerca de 25% do metal remanescente. Com relação ao Fe, baixo percentual de lixiviação foi obtido no segundo estágio, cerca de 2,1%. Em comparação a lixiviação de Cu a partir de pinos inteiros, verifica-se que uma maior dissolução de Cu foi alcançada para os pinos cortados, em ambos os estágios. Levando em consideração os dois estágios de lixiviação no meio sulfúrico, percentual global de lixiviação de Cu da ordem de 78-92% pode ser atingido, o qual é superior ao determinado para os pinos inteiros (65-75%). Como esperado, uma maior dissolução de Zn também foi observada, enquanto a dissolução dos pinos formados por ligas Fe-Ni e Fe-Ni-Co continuou ineficiente neste sistema de lixiviação.

Tabela 5-10 - Percentuais de lixiviação dos metais a partir de pinos cortados em cada estágio.

	Percentual de Lixiviação (%)							
	Ag	Co	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn
1º estágio	100 ± 1	1 ± 1	80 ± 8	4 ± 1	8 ± 1	1 ± 1	13 ± 13	14 ± 14
2º estágio	-	2 ± 1	25 ± 9	2 ± 1	4 ± 2	1 ± 1	14 ± 10	4 ± 3

A Tabela 5-9 apresenta a concentração dos metais presentes nos licores provenientes dos dois estágios de lixiviação no meio sulfúrico, nas condições mais promissoras. O licor obtido nos dois estágios apresentou o cobre como elemento principal, sendo cerca de 10,8 g/L no licor obtido no primeiro estágio e cerca de 3,0 g/L no licor obtido no segundo. A concentração de Fe atingiu cerca de 0,4 g/L para o licor obtido no primeiro estágio e cerca de 0,3 g/L para o licor obtido no segundo. A Tabela 5-9 demonstra ainda que concentrações máximas de Ni da ordem de 0,6 g/L (primeiro estágio) e cerca de 0,3 g/L (segundo estágio) foram determinadas para os licores, valores próximos aos

encontrados para o Fe, como esperado. Para todos os demais elementos analisados, baixas concentrações nos licores foram determinadas.

Tabela 5-11 – Concentração de metais nos licores de lixiviação de pinos cortados obtidos em cada estágio.

	Concentração de metais no licor							
	Ag (mg/L)	Co (mg/L)	Cu (g/L)	Fe (g/L)	Ni (g/L)	Pb (mg/L)	Sn (g/L)	Zn (mg/L)
1º estágio	142 ± 17	24 ± 18	10,8 ± 0,6	0,4 ± 0,1	0,6 ± 0,1	7 ± 1	0,1 ± 0,1	42 ± 42
2º estágio	-	45 ± 37	3,0 ± 2,5	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1	5 ± 1	0,1 ± 0,1	12 ± 7

Os dados apresentados nesta seção indicam que o corte dos pinos proporcionou uma melhora na lixiviação de Cu. Resta avaliar se o incremento no percentual de lixiviação é significativo, tendo em vista os gastos necessários na etapa de fracionamento do material.

Os dois estágios de lixiviação resultaram na produção de um licor global contendo 7-8 g/L de Cu e cerca de 300-400 mg/L de Fe (Tabela 5-9). O licor também contém cerca de 500 mg/L de Ni; 144 mg/L de Ag; 100 mg/L de Sn; 35 mg/L de Co; 27 mg/L de Zn; e 6 mg/L de Pb. Com relação ao resíduo sólido obtido ao final dos dois estágios de lixiviação em meio sulfúrico, nas condições promissoras propostas, a seguinte composição química foi obtida (em m/m): (43,3 ± 5,7)% Fe; (31,2 ± 3,4)% Ni; (8,9 ± 2,8)% Cu; (7,9 ± 1,1)% Co; (3,9 ± 0,5)% Pb; (2,5 ± 0,3)% Au; (1,8 ± 0,1)% Sn; e (1,2 ± 0,3)% Zn. Esses dados indicam aumentos na quantidade média de Au presente na fase sólida (cerca de 79%) e nas quantidades médias de Fe, Ni e Co (cerca de 66%, 55% e 72%, respectivamente). Novamente, tais resultados estão em conformidade com a estabilidade de Au no sistema usado e baixa dissolução dos substratos do tipo Fe-Ni e Fe-Ni-Co, como já discutido.

5.7. Ensaios de lixiviação em meio clorídrico oxidante (1º Estágio)

Como já relatado, a composição do resíduo sólido obtido após os dois estágios de lixiviação de pinos inteiros em meio sulfúrico apresentou elevados níveis de metais remanescentes (m/m): $(38,4 \pm 1,8)\%$ Fe; $(28,3 \pm 1,5)\%$ Ni; $(18,0 \pm 4,8)\%$ Cu; $(6,9 \pm 1,8)\%$ Co; $(3,5 \pm 0,7)\%$ Pb; $(2,2 \pm 0,7)\%$ Au; $(2,0 \pm 0,1)\%$ Sn; e $(0,7 \pm 0,4)\%$ Zn. A lixiviação em meio clorídrico (HCl) na presença de oxidante (H_2O_2) foi usada visando a dissolução de metais, principalmente de Fe, Ni e Co, além de remover o Cu remanescente. Um teor considerável de cobre ainda está presente nesse material, mas foi considerado de difícil acesso pelos reagentes e, portanto, de difícil recuperação. A concentração de HCl na solução utilizada nos ensaios foi fixada em 2 mol/L. Nesta etapa, foi avaliado de maneira sistemática o efeito da concentração de H_2O_2 (0,3% v/v, 1,0% v/v, 3,3% v/v e 6,7% v/v). As condições de temperatura inicial (25 °C), tempo (45 min), relação S/L (12 g/L) e agitação (200 min^{-1}) foram fixadas de acordo com ensaios exploratórios preliminares. A Tabela 5-10 apresenta os percentuais de lixiviação dos metais em tais ensaios. De uma maneira geral, os resultados obtidos indicaram:

- (i) Percentuais consideráveis de lixiviação de Au em soluções contendo 3,3% v/v ou 6,7% v/v de H_2O_2 ;
- (ii) Baixos percentuais de lixiviação de Cu;
- (iii) Lixiviação completa de Fe e Co em soluções com concentrações de H_2O_2 a partir de 3,3% v/v;
- (iv) Elevados percentuais de lixiviação de Ni e Sn, sendo alcançada a lixiviação completa em solução contendo 6,7% v/v de H_2O_2 .

5.7.1. Lixiviação de cobre

Como já discutido, o percentual global de dissolução de Cu a partir dos pinos inteiros, nos dois estágios de lixiviação em meio sulfúrico, foi da ordem de 65-75%. Assim, cerca de 6,9% m/m de Cu foram determinados para o sólido

residual dessa etapa. Durante o estágio em meio clorídrico, percentuais de lixiviação de Cu possivelmente semelhantes, entre 12% e 17%, foram obtidos em soluções contendo 6,7% v/v, 3,3% v/v e 1,0% v/v de H₂O₂ (Tab. 5-10), o que resultou em concentrações da ordem de 0,3-0,4 g/L de Cu no licor (Tab. 5-11). Os resultados da análise termodinâmica para o Cu (Anexo II) indicam que para as condições de pH próximo a zero e potenciais superiores a 0,50 V, a oxidação do metal e formação da espécie solúvel Cu Cl⁺ são viáveis. Abaixo desse potencial, a espécie sólida Cu Cl é formada, o que pode ser evidenciado pela queda do percentual de lixiviação observado em sistemas contendo 0,3% v/v de H₂O₂. Nessa condição, o Au metálico é termodinamicamente estável, indicando a seletividade de lixiviação de Cu em relação ao ouro. Nas condições de maior concentração de H₂O₂ na solução clorídrica, a espécie solúvel AuCl₄⁻ pode ser formada, o que suporta os resultados obtidos nos ensaios realizados em maior condição oxidante (*i.e.* 3,3% v/v e 6,7% v/v de oxidante).

Tabela 5-12 -Percentual de lixiviação dos metais: avaliação do efeito da concentração de H₂O₂ na solução clorídrica (2 mol/L). Ensaios realizados durante 45 min a 25 °C, relação S/L de 12 g/L e agitação de 200 min⁻¹.

[H ₂ O ₂] (% v/v)	Percentual de Lixiviação (%)							
	Au	Co	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn
6,7	15 ± 9	100 ± 1	15 ± 4	100 ± 1	100 ± 1	81 ± 3	100 ± 1	20 ± 3
3,3	18 ± 1	100 ± 3	12 ± 1	100 ± 1	93 ± 6	77 ± 12	91 ± 3	1 ± 1
1,0	1 ± 1	85 ± 9	17 ± 3	87 ± 7	76 ± 11	71 ± 29	75 ± 13	2 ± 1
0,3	<0,1	34 ± 6	2 ± 1	28 ± 4	23 ± 2	81 ± 18	96 ± 22	1 ± 1

Tabela 5-13 - Concentração de metais no licor de lixiviação obtido nas condições experimentais avaliadas. Ensaios realizados durante 45 min a 25 °C, relação S/L de 12 g/L e agitação de 200 min⁻¹.

[H ₂ O ₂] (% v/v)	Concentração de metais no licor							
	Au (mg/L)	Co (g/L)	Cu (g/L)	Fe (g/L)	Ni (g/L)	Pb (g/L)	Sn (g/L)	Zn (mg/L)
6,7	35 ± 1	0,9 ± 0,2	0,3 ± 0,2	4,6 ± 0,1	2,9 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	14 ± 1
3,3	48 ± 32	0,8 ± 0,1	0,3 ± 0,1	5,1 ± 0,1	3,2 ± 0,2	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	1 ± 1
1,0	5 ± 5	0,7 ± 0,1	0,4 ± 0,2	3,9 ± 0,3	2,5 ± 0,3	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	1 ± 1
0,3	<0,001	0,3 ± 0,1	0,1 ± 0,1	1,3 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	1 ± 1

5.7.2. Lixiviação de ferro

Com relação à dissolução de Fe presente no resíduo obtido na lixiviação de pinos inteiros em meio sulfúrico, a Tabela 5-10 revela que a dissolução total foi alcançada nas condições de 6,7% v/v e 3,3% v/v de H₂O₂ na solução clorídrica. O efeito da concentração de H₂O₂ na solução indica possível relação entre o percentual de lixiviação de Fe e essa variável. Na condição de 3,3% v/v de H₂O₂, uma concentração de 5,1 g/L foi obtida (Tab. 5-11).

A condição definida como a mais promissora para este processo, dentre as investigadas, foi a solução contendo 1,0% v/v de H₂O₂. Embora a condição selecionada não seja a de maior lixiviação de Fe, essa condição foi a que apresentou o maior fator de separação Fe/Au, como apresentado na Tabela 5-12. Nessa condição, um percentual de lixiviação de Fe relativamente elevado (87%) e uma baixa dissolução de Au (1%) foram obtidos.

Tabela 5-14 - Fator de separação (β) calculado para os pares Fe/Metal nas concentrações de H₂O₂ avaliadas. Ensaios realizados durante 45 min a 25 °C, relação S/L de 12 g/L, agitação de 200 min⁻¹ e concentração de HCl de 2 mol/L.

[H ₂ O ₂] (% v/v)	$\beta_{\text{Fe/Au}}$	$\beta_{\text{Fe/Co}}$	$\beta_{\text{Fe/Cu}}$	$\beta_{\text{Fe/Ni}}$	$\beta_{\text{Fe/Pb}}$	$\beta_{\text{Fe/Sn}}$	$\beta_{\text{Fe/Zn}}$
6,7	8	1	8	1	2	1	6
3,3	6	1	9	1	1	1	228
1,0	59	1	5	1	1	1	37
0,3	-	1	12	1	0	0	53

A simulação termodinâmica realizada para o ferro (Anexo II), apresenta a espécie solúvel FeCl₂⁺ como estável em região próxima a pH zero e potencial superior a -0,1 V. Em condições de potencial entre -0,1 V e -0,5 V, a espécie sólida FeCl é mais estável. Em sistemas aquosos contendo somente HCl não foi verificado a dissolução de Fe, dessa forma a introdução de H₂O₂ no sistema proporcionou condições de potencial capazes de dissolver o metal. Acredita-se que essa condição esteja relacionada à associação desse elemento com Ni e Co, como discutido anteriormente, o que modifica sua condição de dissolução.

5.7.3. Lixiviação de níquel

De acordo com a Tabela 5-10, verifica-se que a dissolução completa de Ni presente no resíduo foi obtida nas condições de 6,7% v/v e 3,3% v/v de H₂O₂. O comportamento de lixiviação desse metal apresentou-se semelhante ao observado para o ferro, devido à associação discutida anteriormente. Sendo assim, foi possível verificar a existência de uma relação entre a concentração de H₂O₂ e o percentual de lixiviação de Ni. De acordo com a Tabela 5-12, para todas as condições testadas, o fator de separação Fe/Ni foi igual a 1.

Assumindo como a condição mais promissora, dentre as investigadas, a solução contendo 1,0% v/v de H₂O₂, o licor gerado contém cerca de 2,5 g/L de Ni (Tab. 5-11). Os resultados termodinâmicos para o Ni (Anexo II) estão coerentes com as observações dos ensaios de lixiviação em meio clorídrico e oxidante. A simulação indica que para as condições do processo (*i.e.*, pH próximo a 0 e meio oxidante), o Ni forma a espécie solúvel Ni²⁺. Apesar de a termodinâmica indicar que a dissolução do metal é favorecida, deve-se reforçar os possíveis efeitos relacionados à estabilidade das ligas Fe-Ni ou Fe-Ni-Co.

5.7.4. Lixiviação de cobalto

Em se tratando da lixiviação de Co a partir do resíduo, a Tabela 5-10 revela que a dissolução completa também foi alcançada nas condições de 6,7% v/v e 3,3% v/v de H₂O₂. A presença do Co em uma liga do tipo Fe-Ni-Co faz com que o seu comportamento em relação à concentração de H₂O₂ seja semelhante ao observado para os metais Fe e Ni. Esse comportamento pode ser verificado na Tabela 5-12, onde para todas as condições testadas, o fator de separação Fe/Co foi igual a 1. Assumindo como a condição mais promissora, dentre as investigadas, a solução contendo 1,0% v/v de H₂O₂, o licor gerado contém cerca de 0,7 g/L de Co (Tab. 5-11).

O diagrama termodinâmico apresentado para o Co (Anexo II) apresenta a região de estabilidade da espécie solúvel CoCl⁺ em pH próximo a zero, a qual se estende do potencial de -0,34 V a 1,83 V. A medida que o pH aumenta, a

estabilidade da espécie insolúvel Co_3O_4 , formada pela oxidação do Co, ocorre em menores potenciais. As condições do sistema permitiram a dissolução do metal, embora efeitos relacionados à presença desse elemento em liga Fe-Ni-Co podem influenciar a sua taxa de dissolução.

5.7.5. Lixiviação de zinco

A máxima dissolução de Zn a partir do resíduo foi cerca de 20% (Tab. 5-10) nas condições de 6,7% v/v de H_2O_2 . Para os demais sistemas testados foram encontrados valores estatisticamente semelhantes, sendo o percentual de lixiviação próximo a 1%. Tendo como condição mais promissora a solução contendo 1,0% v/v de H_2O_2 , o licor gerado contém cerca de 1,0 mg/L de Zn (Tab. 5-11).

A simulação termodinâmica realizada para o Zn (Anexo II) indica que, em sistemas clorídricos, a partir de pH menor que 6,9, o metal oxida em potenciais da ordem de -0,8 V formando a espécie solúvel ZnCl^+ . Apesar da simulação indicar a estabilidade de espécie solúvel, os resultados encontrados para a lixiviação de Zn em meio clorídrico oxidante revelam baixo percentual de dissolução do metal remanescente presente no resíduo. Essa divergência sugere que tal espécie esteja associada ao cobre em sítios localizados no interior dos pinos, como proposto anteriormente.

5.7.6. Lixiviação de estanho

Em se tratando da lixiviação de Sn, pode-se observar pela Tabela 5-10 que nas condições de 3,3% v/v e 0,3% v/v de H_2O_2 foram obtidos valores superiores a 90% de lixiviação, sendo a dissolução completa alcançada apenas na condição de 6,7% v/v de oxidante. Conforme análise química, apenas 0,7% do sólido lixiviado nesse estágio era composto pelo metal, o que pode explicar os altos percentuais. Para a condição escolhida como promissora, isto é, solução contendo 1,0% v/v de H_2O_2 , cerca de 75% do Sn foi lixiviado, sendo a concentração no licor da ordem de 0,2 g/L (Tab. 5-11).

O diagrama Eh-pH simulado para o estanho (Anexo II) indica que em sistemas com pH próximo a zero e potenciais superiores a 0,07 V, esse metal encontra-se na forma da espécie insolúvel SnO_2 . Em potenciais inferiores a 0,07 V, a espécie torna-se solúvel na forma de SnCl_4^{2-} . A região de estabilidade dessa espécie solúvel é pequena, uma vez que em potenciais inferiores a -0,31 V, a espécie Sn é a mais estável.

5.7.7. Lixiviação de chumbo

Em se tratando da lixiviação de Pb a partir do resíduo sólido obtido após etapas de lixiviação de pinos inteiros em meio sulfúrico, a Tabela 5-10 revela que a máxima dissolução do metal foi da ordem de 81%, sendo que para todos sistemas testados os valores são possivelmente semelhantes, demonstrando a ausência de efeito da concentração de peróxido no percentual de lixiviação do metal. Para a condição selecionada como mais promissora, solução contendo 1,0% v/v de H_2O_2 , cerca de 71% de Pb foi lixiviado (Tab. 5-10), sendo a concentração no licor da ordem de 0,3 g/L (Tab. 5-11).

O diagrama Eh-pH construído para o sistema Pb-Cl- H_2O (Anexo II) indica que em regiões ácidas (pH <7) e potenciais superiores a -0,16 V a espécie solúvel PbCl_4^- é estável. Uma estreita faixa entre os potenciais -0,16 V e -0,29 V apresenta a espécie insolúvel PbCl_2 como a mais estável.

5.8. Ensaio de lixiviação em meio clorídrico oxidante (2º Estágio)

Como discutido na seção anterior, a realização de ensaio de lixiviação em meio clorídrico oxidante do sólido residual obtido após os dois estágios de lixiviação em meio sulfúrico resultou nos seguintes percentuais de dissolução, na condição selecionada como mais promissora (*i.e.*, solução contendo 2 mol/L de HCl e 1,0% v/v de H_2O_2): 87% para Fe; 85% para Co; 76% para Ni; 75% para Sn; 71% para Pb; 17% para Cu; 2% para Zn; e 1% para Au. Assim, a realização de estágio adicional fez-se necessária para maximizar a lixiviação dos metais remanescentes na fase sólida (principalmente Fe, Ni, Co e Cu) e,

então, aumentar o teor de Au no sólido que será finalmente lavado visando a recuperação de ouro. Os resultados obtidos no segundo estágio de lixiviação na condição definida como mais promissora são apresentados na Tabela 5-13. Observa-se a dissolução completa de Fe e Co remanescente no resíduo obtido no primeiro estágio, nas mesmas condições, e a lixiviação de cerca de 1% de Au, como previsto. Os dados indicam também lixiviações de Ni da ordem de 50-60%. A não lixiviação completa desse metal pode estar associada à sua presença como camada intermediária de recobrimento de substratos à base de Cu. Com relação à lixiviação de Cu remanescente, observa-se que um baixo percentual foi obtido (cerca de 3%), menor que o valor obtido para o estágio anterior. Isto pode estar associado ao menor grau de exposição do cobre remanescente ao ataque dos reagentes.

Tabela 5-15 -Percentual de lixiviação dos metais e concentração de metais no licor no segundo estágio de lixiviação em meio clorídrico oxidante. Ensaios realizados em solução contendo 2 mol/L de HCl e 1,0% v/v de H₂O₂ durante 45 min a 25 °C, relação S/L de 12 g/L e agitação de 200 min⁻¹.

[H ₂ O ₂] (% v/v)	Percentual de Lixiviação (%)							
	Au	Co	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn
1,0	1 ± 1	100 ± 1	1 ± 1	100 ± 1	61 ± 15	35 ± 12	18 ± 11	<0,25

[H ₂ O ₂] (% v/v)	Concentração de metais							
	Au (mg/L)	Co (g/L)	Cu (g/L)	Fe (g/L)	Ni (g/L)	Pb (g/L)	Sn (g/L)	Zn (mg/L)
1,0	6 ± 5	0,4 ± 0,1	0,1 ± 0,1	2,4 ± 1,0	1,5 ± 0,6	0,2 ± 0,1	0,1 ± 0,1	<0,25

Considerando os dois estágios de lixiviação em meio clorídrico (Figura 4-3 – etapa 2), realizados nas condições mais promissoras, percentuais globais de lixiviação de Fe, Ni, Co e Cu da ordem de 100%, 89%, 100% e 20% foram atingidos, respectivamente. Nos dois estágios de lixiviação em meio clorídrico, perdas de ouro da ordem de 0-4% foram determinadas. Com relação aos percentuais globais de lixiviação de Sn, Pb e Zn nessa etapa, cerca de 82%, 88% e 2%, respectivamente, foram atingidos. Conforme os resultados apresentados na Tabela 5-16, onde estão descritas as composições químicas

dos licores e sólidos residuais obtidos nas condições mais promissoras de lixiviação, metais, óxidos ou cloretos metálicos de Ni, Cu, Sn, Pb e Zn estão presentes no produto final obtido. Dessa forma, o sólido será lavado com solução de ácido clorídrico a fim de maximizar a recuperação de ouro e elevar a pureza desse produto final. Deve-se mencionar que, apesar dos dados indicarem a lixiviação completa de Fe e Ni, estes elementos podem estar presentes no sólido residual devido a ineficiências de remoção da solução carregada presente no interior dos pinos, durante o processo de filtração, e à posterior cristalização. Tais percentuais de lixiviação resultaram na produção de um licor global contendo aproximadamente 3 g/L de Fe, 2 g/L de Ni, 550 mg/L de Co, 250 mg/L de Cu e baixas concentrações dos demais metais. Para o ouro, cerca de 10 mg/L estão presentes no licor global.

Tabela 5-16 - Composição química de licores e sólidos residuais obtidos nas condições mais promissoras em meio sulfúrico e clorídrico.

Elemento	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ Etapa 1		H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ Etapa 2		HCl/H ₂ O ₂ Etapa 1		HCl/H ₂ O ₂ Etapa 2	
	Sólido (% m/m)	Licor (mg/L)	Sólido (% m/m)	Licor (mg/L)	Sólido (% m/m)	Licor (mg/L)	Sólido (% m/m)	Licor (mg/L)
Cu	20,9 ± 1,8	9600 ± 500	18,0 ± 4,8	1600 ± 200	15,0 ± 5,2	400 ± 200	1,0 ± 1,0	100 ± 100
Fe	37,0 ± 0,9	300 ± 100	38,4 ± 1,8	400 ± 100	15,5 ± 2,0	3900 ± 300	1,0 ± 1,0	2400 ± 1000
Ni	27,2 ± 0,8	500 ± 100	28,3 ± 1,5	300 ± 100	21,1 ± 1,8	2500 ± 300	0,1 ± 0,1	1500 ± 600
Co	6,7 ± 0,1	13 ± 5	6,9 ± 1,8	89 ± 7	3,2 ± 0,8	700 ± 100	0,2 ± 0,1	400 ± 100
Pb	3,3 ± 0,4	12 ± 1	3,5 ± 0,7	4 ± 1	3,2 ± 0,5	300 ± 100	23,3 ± 2,9	200 ± 100
Au	2,1 ± 0,3	-	2,2 ± 0,7	-	6,8 ± 0,4	5 ± 5	67,4 ± 13,4	6 ± 5
Sn	2,0 ± 0,1	14 ± 1	2,0 ± 0,1	36 ± 4	1,6 ± 0,1	200 ± 100	7,0 ± 0,9	0,1 ± 0,1
Zn	0,7 ± 0,3	162 ± 31	0,7 ± 0,4	23 ± 16	2,1 ± 0,5	1 ± 1	-	-
Ag	0,1 ± 0,1	22 ± 28	-	400 ± 100	-	-	-	-

5.9. Ensaio de lixiviação de pinos cortados em meio clorídrico oxidante

Os ensaios de lixiviação em meio clorídrico do resíduo obtido após lixiviação de pinos cortados em meio sulfúrico também foram realizados. Os resultados obtidos no primeiro estágio são apresentados na Tabela 5-14. Observa-se que os metais Fe e Ni atingiram uma completa dissolução na condição de 6,7% v/v de H₂O₂. Quanto à lixiviação de Au, a máxima dissolução foi cerca de 43% na condição de 6,7% v/v de H₂O₂, sendo a lixiviação em solução contendo 1,0% v/v de H₂O₂ inferior a 0,1%. Nesta condição, cerca de

91%, 79% e 97% de Fe, Ni e Co foram lixiviados, respectivamente. Comparando a lixiviação dos pinos cortados com a lixiviação de pinos inteiros, percebe-se semelhanças quando ambos os resíduos foram lixiviados em sistemas contendo 6,7% v/v e 3,3% v/v de H₂O₂, porém, percentuais ligeiramente superiores foram obtidos para os sistemas de 0,3% v/v e 1,0% v/v de H₂O₂, quando o resíduo obtido após lixiviação de pinos cortados foi tratado. De uma forma geral, os dados obtidos para a lixiviação clorídrica do resíduo obtido a partir da lixiviação sulfúrica de pinos cortados apresentaram desvios padrões elevados, o que pode estar associado à heterogeneidade das amostras lixiviadas, diferenças nas seções presentes em cada amostra e baixos teores de metais analisados.

Tabela 5-17 - Percentuais de lixiviação dos metais: avaliação do efeito da concentração de H₂O₂ na solução clorídrica (2 mol/L). Ensaios realizados durante 45 min a 25 °C, relação S/L de 12 g/L e agitação de 200 min⁻¹.

[H ₂ O ₂] (% v/v)	Percentual de Lixiviação (%)							
	Au	Co	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn
6,7	26 ± 12	92 ± 62	30 ± 14	100 ± 1	100 ± 1	42 ± 21	11 ± 10	13 ± 2
3,3	43 ± 17	80 ± 37	17 ± 33	86 ± 49	80 ± 47	100 ± 1	37 ± 11	1 ± 1
1,0	<0,1	97 ± 3	22 ± 18	91 ± 5	79 ± 4	56 ± 29	85 ± 40	<0,25
0,3	<0,1	33 ± 1	8 ± 5	28 ± 1	23 ± 1	57 ± 14	68 ± 7	<0,25

A Tabela 5-15 apresenta a concentração dos metais presentes no licor proveniente da lixiviação do resíduo em meio clorídrico. Observa-se que o metal Fe foi o elemento mais abundante em todos os licores obtidos, sendo a máxima concentração de cerca de 5,4 g/L para a condição de 6,7% v/v de H₂O₂. A Tabela 5-15 demonstra ainda que concentrações máximas de Ni, da ordem de 3,6 g/L, foram medidas nessa mesma condição.

Tabela 5-18 – Concentração de metais no licor de lixiviação: avaliação do efeito da concentração de H₂O₂ na solução clorídrica (2 mol/L). Ensaio realizado durante 45 min a 25 °C, relação S/L de 12 g/L e agitação de 200 min⁻¹.

[H ₂ O ₂] (% v/v)	Concentração de metais no licor							
	Au (mg/L)	Co (g/L)	Cu (g/L)	Fe (g/L)	Ni (g/L)	Pb (g/L)	Sn (mg/L)	Zn (mg/L)
6,7	69 ± 32	0,7 ± 0,4	0,3 ± 0,1	5,4 ± 0,3	3,6 ± 0,1	0,1 ± 0,1	42 ± 22	16 ± 1
3,3	110 ± 27	0,6 ± 0,3	0,5 ± 0,3	3,8 ± 2,0	2,7 ± 1,5	0,4 ± 0,1	92 ± 12	1 ± 1
1,0	<0,001	0,8 ± 0,1	0,4 ± 0,2	4,3 ± 0,3	2,9 ± 0,4	0,3 ± 0,1	175 ± 148	<0,25
0,3	<0,001	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	1,4 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,3 ± 0,1	95 ± 16	<0,25

Diante dos percentuais de lixiviação apresentados para os metais remanescentes, a realização de estágio adicional também se fez necessária para maximizar a lixiviação desses metais (principalmente Fe, Ni, Co e Cu) e, então, aumentar o teor de Au no sólido que será finalmente lavado visando a recuperação de ouro. Os ensaios foram realizados na condição selecionada como a mais promissora (*i.e.*, solução contendo 2 mol/L de HCl e 1,0% v/v de H₂O₂), tendo em vista os percentuais elevados de lixiviação de Fe, Ni e Co e baixíssimo percentual de dissolução de Au. Os resultados obtidos no segundo estágio de lixiviação em tal condição são apresentados na Tabela 5-16. Observa-se a dissolução completa de Fe e Co remanescente no resíduo obtido no primeiro estágio, e a lixiviação de cerca de 0-2% de Au. Os dados indicam também lixiviações de Ni da ordem de 60%, como observado anteriormente na lixiviação do outro tipo de resíduo. A não lixiviação completa desse metal pode estar associada à sua presença como camada intermediária de recobrimento de substratos à base de Cu. Com relação à lixiviação de Cu remanescente, observa-se que um baixo percentual foi obtido (cerca de 1%), menor que o valor obtido para o estágio anterior, também como observado anteriormente na lixiviação do outro tipo de resíduo.

Tabela 5-19 -Percentual de lixiviação dos metais e concentração de metais no licor no segundo estágio de lixiviação em meio clorídrico oxidante. Ensaios realizados em solução contendo 2 mol/L de HCl e 1,0% v/v de H₂O₂ durante 45 min a 25 °C, relação S/L de 12 g/L e agitação de 200 min⁻¹.

[H ₂ O ₂] (% v/v)	Percentual de Lixiviação (%)							
	Au	Co	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn
1,0	1 ± 1	100 ± 1	3 ± 1	100 ± 1	54 ± 41	57 ± 57	26 ± 25	<0,25

[H ₂ O ₂] (% v/v)	Concentração de metais							
	Au (mg/L)	Co (g/L)	Cu (g/L)	Fe (g/L)	Ni (g/L)	Pb (g/L)	Sn (g/L)	Zn (mg/L)
1,0	15 ± 15	0,4 ± 0,3	0,1 ± 0,1	2,3 ± 1,6	1,5 ± 1,0	0,3 ± 0,1	56 ± 7	<0,25

Considerando os dois estágios de lixiviação em meio clorídrico (Figura 4-3 – etapa 2), realizados nas condições mais promissoras, percentuais globais de lixiviação de Fe, Ni, Co e Cu da ordem de 100%, 92%, 100% e 23% foram atingidos, respectivamente. Nos dois estágios de lixiviação em meio clorídrico, perdas de ouro da ordem de 1-2% foram determinadas. Com relação aos percentuais globais de lixiviação de Sn, Pb e Zn nessa etapa, cerca de 88%, 72% e 1%, respectivamente, foram atingidos. De acordo com tais percentuais, metais (ou óxidos ou cloretos metálicos) de Ni, Cu, Sn, Pb e Zn certamente estarão presentes no sólido residual obtido ao final dos dois estágios, o qual será lavado com ácido clorídrico a fim de maximizar a recuperação de ouro e a pureza desse produto final. Deve-se mencionar que, apesar dos dados indicarem a lixiviação completa de Fe e Ni, estes elementos também podem estar presentes no sólido residual devido a ineficiências de remoção da solução carregada presente no interior dos pinos, durante o processo de filtração, e posterior cristalização, possivelmente na forma de cloretos. Tais percentuais de lixiviação resultaram na produção de um licor global contendo aproximadamente 3,5 g/L de Fe, 2,3 g/L de Ni, 600 mg/L de Co, 250 mg/L de Cu e baixas concentrações dos demais metais. Para o ouro, cerca de 5 mg/L estão presentes no licor global. Tendo em vista a baixa concentração das espécies de valor econômico presentes nessa solução global, obtida após os

dois estágios de lixiviação em meio clorídrico, a sua reutilização (reciclo), após adição de H_2O_2 , para a lixiviação de novos resíduos oriundos do processo de lixiviação de pinos em meio sulfúrico deve ser considerada futuramente, como já discutido para a solução anterior.

5.10. Caracterização do sólido residual após as etapas de lixiviação

Os sólidos residuais obtidos após os dois estágios de lixiviação em meio sulfúrico (etapa 1) e dois estágios de lixiviação em meio clorídrico (etapa 2), todos realizados nas condições mais promissoras, dentre aquelas investigadas, foram lavados com solução de HCl (4 mol/L) durante 2 h. Como já comentado, tanto para o resíduo obtido a partir da lixiviação inicial de pinos inteiros, quanto para o resíduo obtido a partir da lixiviação inicial de pinos cortados, metais e/ou óxidos ou cloretos metálicos de Ni, Cu, Sn, Pb e Zn estarão presentes nos resíduos, e que apesar dos dados indicarem a lixiviação completa de Fe e Ni, estes elementos também podem estar presentes nos sólidos devido a ineficiências na lavagem e na remoção do licor presente no interior dos pinos, durante o processo de filtração. A Figura 5-31 apresenta uma micrografia típica de sólido residual (não lavado) obtido ao final das etapas de lixiviação, a partir de pinos inteiros. É possível observar que a camada externa de Au que recobre os pinos permaneceu intacta e que os substratos dos pinos foram lixiviados. Fica também evidente a fragilidade das folhas de Au obtidas; muitas foram deformadas, quebradas ou fragmentadas devido ao contato com o agitador do sistema.

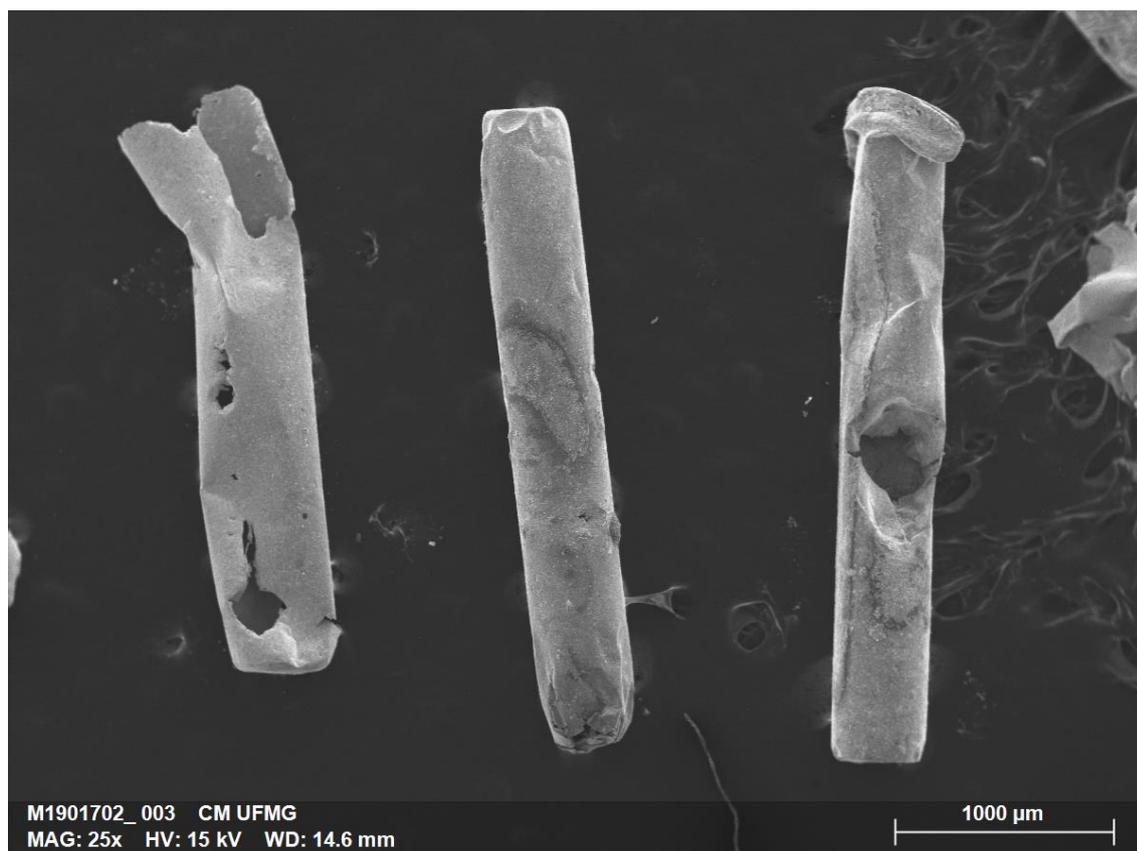


Figura 5-31 - Micrografia do sólido residual obtido após os estágios de lixiviação sulfúrica e clorídrica.

Algumas outras imagens são apresentadas para reforçar a hipótese feita acima, ou seja, presença dos diversos metais residuais, na forma de diferentes compostos, na superfície interna e externa das folhas de ouro, antes da etapa final de lavagem. Na Figura 5-32 observa-se a presença de pontos/manchas escuras na superfície externa das folhas de Au. O mapeamento químico realizado por EDS confirmou a presença de metais, principalmente, Fe e Co. Acredita-se que, possivelmente, esses metais estejam presentes, majoritariamente, na forma de óxidos e cloretos, uma vez que os elementos oxigênio e cloro também foram detectados, com alta intensidade, e tendo em vista a dissolução completa desses metais, como reportado em seções anteriores.

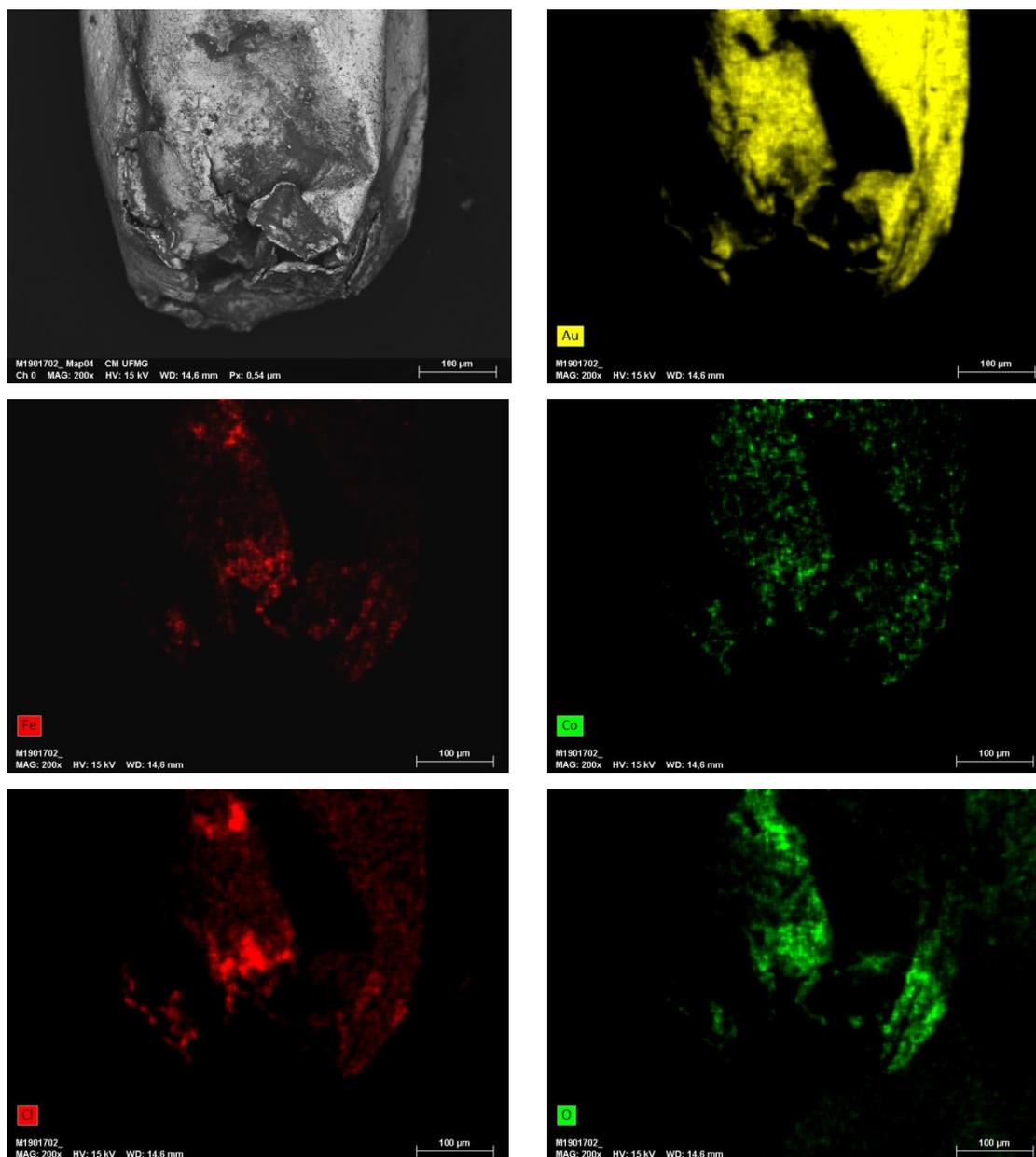


Figura 5-32 - Micrografia da superfície externa de pino conector após as etapas de lixiviação em meios sulfúrico e clorídrico.

Na Figura 5-33 também se observa a presença de pontos/manchas escuras na superfície interna de pino lixiviado. Análise química via EDS de uma certa região espacial (Figura 5-34) indicou a presença de metais residuais, principalmente, Fe, Ni e Co. Novamente, acredita-se que tais metais estejam majoritariamente presentes na forma de óxidos e cloretos, uma vez que os elementos oxigênio e cloro também foram detectados, com alta intensidade. O

metal Ni pode estar presente na forma metálica (camada de recobrimento interna, intermediária, do substrato), visto que este não atingiu a lixiviação completa. De acordo com o observado nas micrografias, a presença desses metais residuais sugere que a lavagem realizada com água após os estágios de lixiviação não foi eficiente. Dessa forma, uma etapa final de lavagem com solução de 4 mol/L de HCl foi realizada, sendo os resultados reportados na próxima seção deste documento.

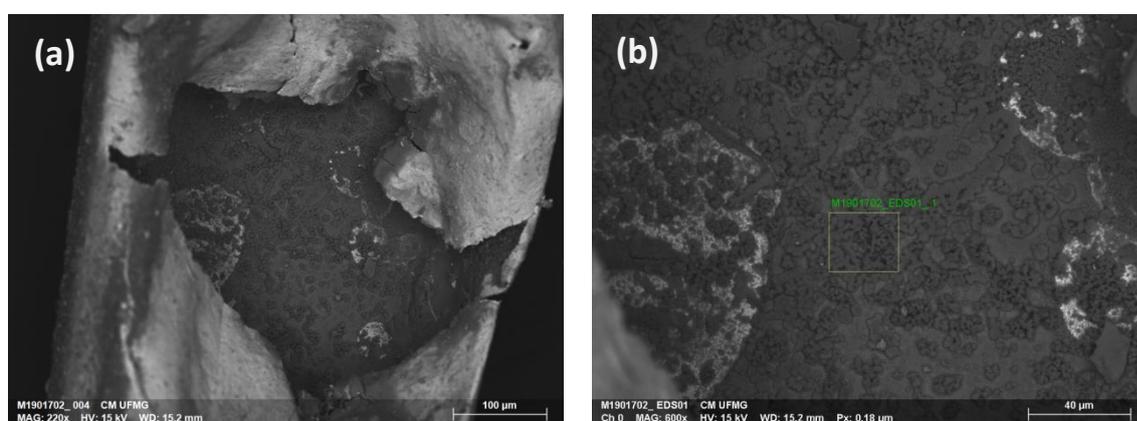


Figura 5-33 - (a) Micrografia da superfície interna de pino conector após as etapas de lixiviação em meios sulfúrico e clorídrico; (b) região selecionada para análise por EDS

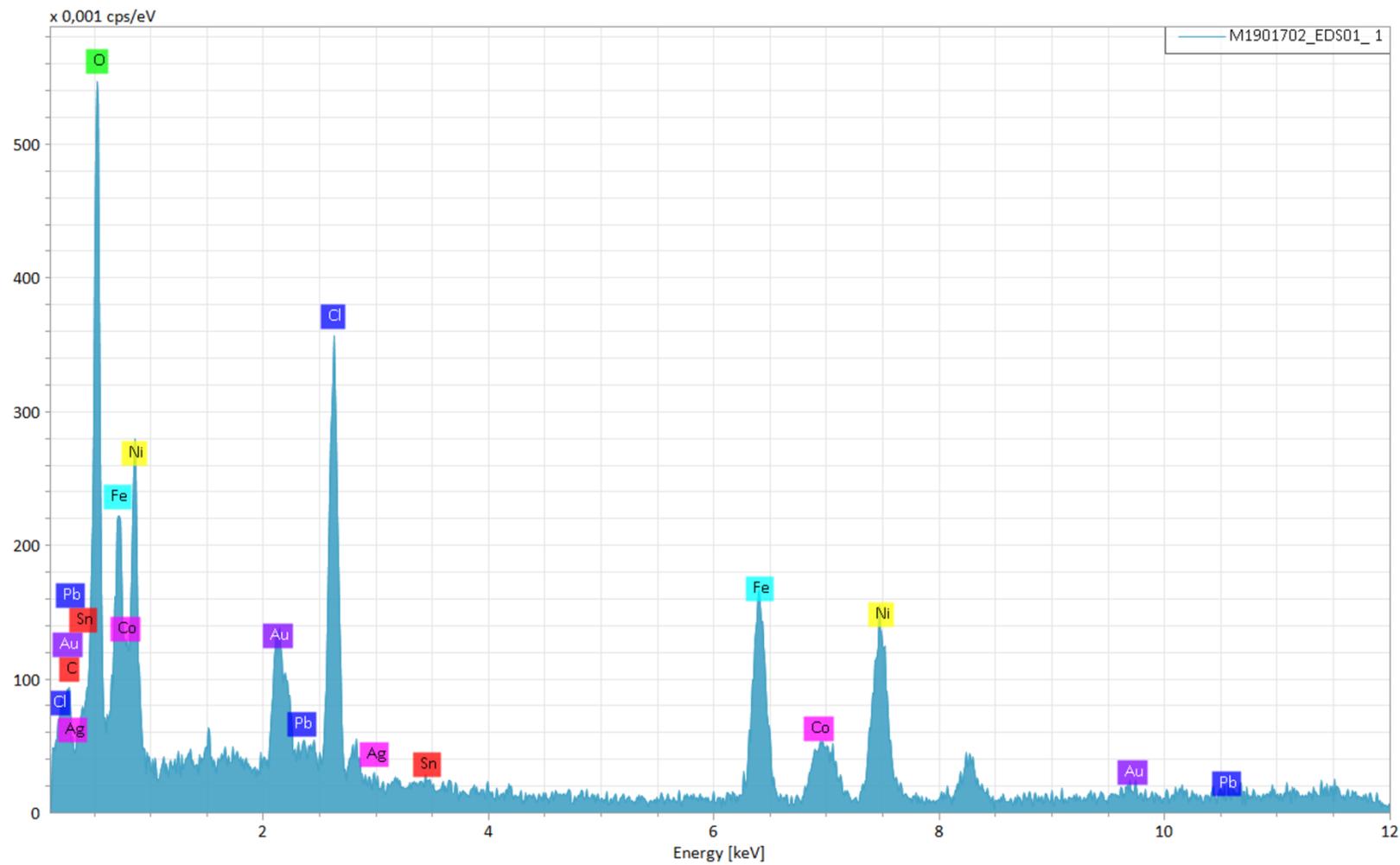


Figura 5-34 – Espectro de raio-X obtido para a superfície interna de pino conector após as etapas de lixiviação em meios sulfúrico e clorídrico.

5.10.1. Análise química do produto final

Os resíduos sólidos obtidos após todas as etapas de lixiviação de pinos inteiros e pinos cortados foram lavados com solução de HCl 4 mol/L por 2 h visando remover os óxidos/cloretos residuais. A Figura 5-34 apresenta uma fotografia típica do sólido residual obtido após todas as etapas de lixiviação e lavagens. Após tal lavagem, a composição química dos produtos finais obtidos a partir do processamento de pinos inteiros e pinos cortados foi determinada via ICP-OES (Tabela 5-17). Verifica-se a presença de $(99,2 \pm 0,8) \%$ e $(99,4 \pm 0,5) \%$ de Au no produto final oriundo do tratamento de pinos inteiros e de pinos cortados, respectivamente. Esses dados indicam um aumento global na quantidade média de ouro presente na fase sólida de cerca de 70 vezes para ambas as amostras analisadas.

Tabela 5-20 - Composição química do produto final obtido após etapas de lixiviação e lavagem.

Elemento	Pinos Inteiros (% m/m)	Pinos Cortados (% m/m)
Au	$99,2 \pm 0,8$	$99,4 \pm 0,5$
Cu	$0,3 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,2$
Fe	$0,3 \pm 0,1$	<0,001
Ni	$0,2 \pm 0,1$	<0,001
Pb	<0,001	$0,1 \pm 0,1$
Ag	<0,001	<0,001
Co	<0,001	<0,001
Sn	<0,001	<0,001
Zn	<0,001	<0,001

A presença de metais residuais ou contaminações no produto final, principalmente Cu, Fe e Ni também foram determinadas, para ambas as amostras finais obtidas. O resultado final obtido para os pinos inteiros e cortados podem ser considerados estatisticamente semelhantes.

A recuperação global do ouro após etapas de lixiviação e lavagem foi da ordem de $(98 \pm 2)\%$ e $(99 \pm 1)\%$ a partir do tratamento de pinos inteiros ou cortados, de tal forma que não houve perdas significativas por dissolução nos

sistemas adotados ou durante as etapas de separação sólido-líquido, isto devido a forma do metal recuperado (geralmente, folhas).



Figura 5-35 - Fotografia típica do produto final.

5.11. Destinação dos efluentes gerados

O processo de obtenção de ouro a partir de pinos de processadores obsoletos resultou em produto sólido basicamente composto por ouro. Entretanto, as etapas desse processo foram geradoras de licores contendo concentrações significativas de metais conforme apresentado na Figura 5-36. Os licores produzidos são subprodutos associados à lixiviação dos pinos e devem ser tratados para descarte adequado ou para a recuperação dos metais presentes na solução.

Conforme os resultados previamente apresentados, a etapa 1 de lixiviação em meio sulfúrico oxidante produziu licor global contendo de 5 a 6g/L de Cu, 300 a 400 mg/L de Fe e concentrações menores que 250 mg/L de outros metais. Alternativas de tratamento desse licor com foco na recuperação de cobre, uma vez que ele é o metal em maior concentração na solução, via processos de cementação ou cristalização do metal serão consideradas em estudos futuros.

A etapa 2 consistiu em lixiviação do resíduo sólido proveniente da etapa 1 em meio clorídrico oxidante. Licor contendo de 3 a 4 g/L de Fe, 1,5 a 2,5 g/L de Ni e 0,5 a 0,7 g/L de Co foi gerado nessa etapa. Tendo em vista a baixa concentração das espécies de valor econômico presentes nessa solução global, obtida após os dois estágios de lixiviação em meio clorídrico, a sua reutilização (reciclo), após adição de H_2O_2 , para a lixiviação de novos resíduos oriundos do processo de lixiviação de pinos em meio sulfúrico deve ser considerada futuramente. Desse modo, a concentração de alguns elementos pode ser gradualmente elevada, o que poderia facilitar a recuperação desses.

O resíduo sólido obtido após as etapas de lixiviação em meio sulfúrico e clorídrico oxidante apresentou 70% m/m composto por Au. Uma terceira etapa de lavagem foi aplicada para a dissolução dos metais remanescentes, principalmente Sn e Pb que representavam 30% m/m do sólido, com exceção do Au. A solução de lavagem utilizada foi composta somente por ácido clorídrico 4 mol/L. Uma vez que o sólido apresenta baixas concentrações de Sn e Pb, metais solúveis em HCl, conseqüentemente a solução apresentará

baixas concentrações desses metais. Dessa forma, o que se recomenda é a reutilização dessa solução para que se eleve o teor desses metais em solução, até que a eficiência da lavagem seja comprometida. Com uma solução concentrada, a recuperação dos metais torna-se viável.

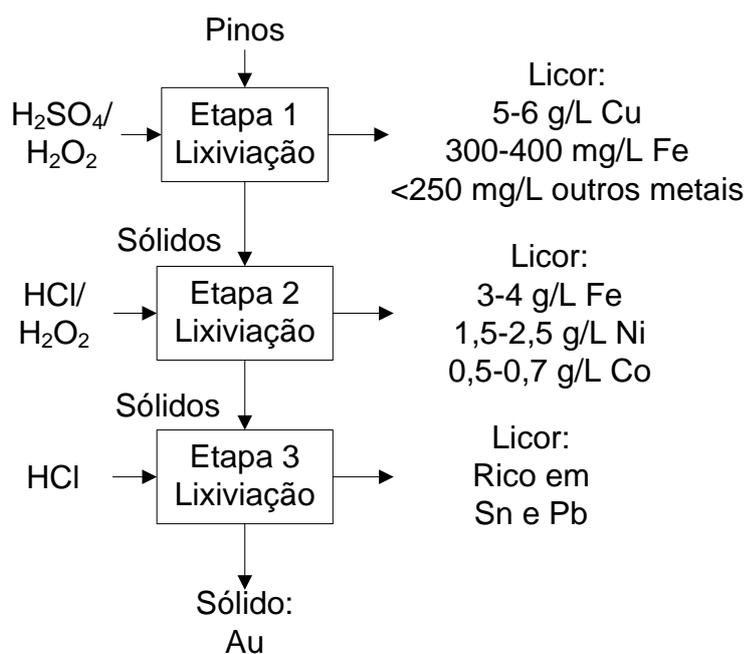


Figura 5-36 - Concentração de metais presentes em licores resultantes de etapas de lixiviação do processo.

6. CONCLUSÕES

A rota hidrometalúrgica proposta e testada no presente estudo permitiu a recuperação de Au presente em pinos conectores de CPU de computadores obsoletos. Os pinos utilizados foram oriundos de diversos fabricantes, anos e modelos de CPU. A obtenção do ouro metálico envolveu as seguintes etapas: (i) separação manual dos pinos fixados em bases plásticas ou cerâmicas; (ii) etapas de lixiviação atmosférica em sistema $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$; (iii) etapas de lixiviação atmosférica em sistema $\text{HCl-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$; e, por fim, (iv) etapa de lavagem com solução de HCl. O processo de lixiviação em meio sulfúrico visou a dissolução do Cu presente nos pinos/resíduos, mantendo o ouro na forma metálica, assim como a lixiviação em meio clorídrico focou na dissolução de Fe, Ni e Co, sem dissolver o metal de interesse.

Os pinos foram caracterizados qualitativamente por meio das técnicas EDX e SEM-EDS. As análises indicaram substratos constituídos por Cu, ligas Fe-Ni ou Fe-Ni-Co, sendo que todos os tipos apresentaram finos recobrimentos externos de Au ($<10\ \mu\text{m}$). Camadas intermediárias de Ni foram identificadas em substratos à base de Cu, enquanto substratos à base de Fe-Ni ou Fe-Ni-Co apresentaram camadas de Ni-Co. Diferentes tipos de solda também foram encontrados de acordo com o tipo de substrato, sendo de Sn-Pb (para o substrato de Cu) ou Cu-Ag (para os substratos de Fe-Ni ou Fe-Ni-Co). A composição química da amostra submetida aos ensaios de lixiviação foi determinada via ICP-OES (em m/m): 43,1% Cu, 26,1% Fe, 20,0% Ni, 4,6% Co, 2,6% Pb, 1,4% Sn, 1,4% Au, 0,84% Zn e 0,15% Ag. De acordo com as análises, as concentrações de Au e de metais de base mostraram-se atrativas para a viabilização econômica do processo.

Pinos inteiros ou cortados foram lixiviados em duas etapas no sistema sulfúrico concentrando o ouro na fase sólida e produzindo um licor rico em Cu. As condições definidas como mais promissoras para a lixiviação dos pinos foi o sistema contendo 1 mol/L de H_2SO_4 , 6,7% v/v de H_2O_2 , relação S/L de 35 g/L, 15 min de lixiviação, $400\ \text{min}^{-1}$ (para o 1º estágio) e $800\ \text{min}^{-1}$ (para o 2º estágio). Em tais condições, em torno de 65-75% do Cu presente nos pinos

inteiros foi dissolvida produzindo licor contendo: 5-6 g/L Cu, 300-400 mg/L Fe e <250 mg/L de outros metais. Para os pinos inteiros, cerca de 78-92% do Cu presente foi dissolvido e o licor produzido composto por 7-8 g/L Cu, 300-400 mg/L Fe e <500 mg/L de outros metais.

O sólido resultante das duas etapas de lixiviação sulfúrica foi submetido a outras duas etapas de lixiviação em sistema clorídrico, onde as condições mais promissoras foram as seguintes: 2 mol/L HCl, 1% H₂O₂, razão S/L 12 g/L, 45 min, 200 min⁻¹ e 25 °C. O objetivo da lixiviação clorídrica foi dissolver metais remanescentes, principalmente Fe, Ni e Co, resultando em sólido com alto teor de Au. A lixiviação dos pinos inteiros nas condições mais promissoras resultou na produção de licor composto por cerca de 3,9 g/L de Fe, 2,5 g/L de Ni e 0,7 g/L de Co. Para os pinos cortados, o licor produzido continha 4,3 g/L de Fe, 2,9 g/L de Ni e 0,8 g/L de Co. O sistema adotado nesta etapa, nas condições mais promissoras destacadas acima, foi responsável pela dissolução de 87% de Fe, 76% de Ni e 85% de Co a partir de pinos inteiros, e 90% de Fe, 79% de Ni e 97% de Co a partir de pinos cortados.

Por fim, os resíduos obtidos após a etapa de lixiviação no sistema HCl-H₂O₂-H₂O foram lavados com solução de HCl e, então, caracterizados quantitativamente por ICP-OES. A recuperação global de Au foi da ordem de (98 ± 2) % e (99 ± 1) % a partir do tratamento de pinos inteiros ou cortados, de tal forma que não houveram perdas significativas. O produto final obtido apresentou cerca de (99,2 ± 0,8) % e (99,4 ± 0,5) % de Au a partir do tratamento de pinos inteiros e de pinos cortados, respectivamente.

7. SUGESTÕES PARATRABALHOS FUTUROS

Com intuito de enriquecer e ampliar o conhecimento adquirido no estudo realizado, bem como de melhorar os resultados visando uma maior viabilidade do tratamento proposto, seguem algumas sugestões para futuras pesquisas:

- Investigação da cinética de lixiviação no sistema HCl-H₂O₂-H₂O, bem como do efeito das variáveis concentração de HCl, razão S/L, agitação e tempo, de forma a determinar condições ainda mais promissoras;
- Determinar a concentração ótima de H₂O₂ na etapa de lixiviação clorídrica, visando reduzir o percentual de dissolução de Au para valores próximos a zero;
- Realização de balanços de massa para todos os metais presentes nos pinos conectores em tratamento e também para os reagentes ácidos consumidos;
- Desenvolver processos de recuperação para os metais presentes nos licores sulfúricos e clorídricos gerados durante as etapas de lixiviação, principalmente Cu, Fe, Ni e Co;
- Avaliação do emprego de sistemas amoniacais para a lixiviação seletiva Cu/Fe na primeira etapa do fluxograma.

8. REFERÊNCIAS

ABDI e Associação Brasileira de Desenvolvimento Industrial (2013). Logística Reversa de Equipamentos Eletroeletrônicos - Análise de Viabilidade Técnica e Econômica. Brasília, Distrito Federal, Brasil.

Aguilera, R. F. and M. Radetzki (2017). "The synchronized and exceptional price performance of oil and gold: Explanations and prospects." *Resources Policy* 54: 81-87.

Akcil, A., C. Erust, C. S. Gahan, M. Ozgun, M. Sahin and A. Tuncuk (2015). "Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixiviants – A review." *Waste Management* 45: 258-271.

Alzate, A., M. E. López and C. Serna (2016). "Recovery of gold from waste electrical and electronic equipment (WEEE) using ammonium persulfate." *Waste Management* 57: 113-120.

Araújo, M. G., A. Magrini, C. F. Mahler and B. Bilitewski (2012). "A model for estimation of potential generation of waste electrical and electronic equipment in Brazil." *Waste Management* 32(2): 335-342.

Baldé, C.P., Forti V., Gray, V., Kuehr, R., Stegmann, P. (2017). "The Global E-waste Monitor – 2017". United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna.

BALL, P., 2003. Materials witness: E-waste not, *Nature Materials* 2, February 2003.

Barbieri, L., R. Giovanardi, I. Lancellotti and M. Michelazzi (2010). "A new environmentally friendly process for the recovery of gold from electronic waste." *Environmental Chemistry Letters* 8(2): 171-178.

Behnamfard, A., M. M. Salarirad and F. Veglio (2013). "Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation." *Waste Management* 33(11): 2354-2363.

Bidini, G., F. Fantozzi, P. Bartocci, B. D'Alessandro, M. D'Amico, P. Laranci, E. Scozza and M. Zagaroli (2015). "Recovery of precious metals from scrap printed circuit boards through pyrolysis." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 111: 140-147.

Birloaga, I., I. De Michelis, F. Ferella, M. Buzatu and F. Vegliò (2013). "Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery." *Waste Management* 33(4): 935-941.

Birloaga, I., V. Coman, B. Kopacek and F. Vegliò (2014). "An advanced study on the hydrometallurgical processing of waste computer printed circuit boards to extract their valuable content of metals." *Waste Management* 34(12): 2581-2586

Brooy, S. R., H. G. Linge and G. S. Walker (1994). "Review of gold extraction from ores." *Minerals Engineering* 7(10): 1213-1241.

Bullion Vault. 2018. Disponível em <https://www.bullionvault.com>. Acesso em: fevereiro de 2018.

Coombs, C.F., *Printed circuits handbook*, 6th edition (2008), The McGraw-Hill Companies, United States, 1633p.

- Cui, J. and E. Forssberg (2003). "Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review." *Journal of Hazardous Materials* 99(3): 243-263.
- Cui, J. and L. Zhang (2008). "Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review." *Journal of Hazardous Materials* 158(2–3): 228-256.
- Davenport, W. G., King, M., Schlesinger, M., Biswas, A. K., *Extractive Metallurgy of Copper*, 4th edition, Pergamon Press, Elsevier Science Ltd., Kidlington, UK, p. 432 (2002).
- Departamento Nacional de Produção Ambiental (DNPM) (2017). Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/>. Acesso em: Novembro de 2017.
- Diener, D. L. and A.-M. Tillman (2015). "Component end-of-life management: Exploring opportunities and related benefits of remanufacturing and functional recycling." *Resources, Conservation and Recycling* 102: 80-93.
- Echegaray, F. (2016). "Consumers' reactions to product obsolescence in emerging markets: the case of Brazil." *Journal of Cleaner Production* 134(Part A): 191-203.
- Ficeriova, J., Balaz̃, P., Dutková, E., Gock, E., (2008). "Leaching of Gold and Silver from Crushed Au-Ag Wastes". *The Open Chemical Engineering Journal*. 2. 6–9.
- Ficeriova, J., Balaz̃, P., Gock, E., (2011). "Leaching of gold, silver and accompanying metals from circuit boards (PCBs) waste". *Acta Montan. Slovaca* 16 (2), 128–131.

- Flandinet, L., F. Tedjar, V. Ghetta and J. Fouletier (2012). "Metals recovering from waste printed circuit boards (WPCBs) using molten salts." *Journal of Hazardous Materials* 213-214: 485-490.
- Free, M. *Hydrometallurgy: fundamentals and applications* . Hoboken: John Wiley & Sons, 2013. xi, 432 pages, ISBN 9781118230770.
- Grishina, E.P., Udalova, A.M. and Rumyantsev, E.M (2002). "Anodic Oxidation of Copper in Concentrated Sulfuric Acid Solution". *Russian Journal of Electrochemistry*. 38: 1041-1045.
- Guimarães, Y. F., I. D. Santos and A. J. B. Dutra (2014). "Direct recovery of copper from printed circuit boards (PCBs) powder concentrate by a simultaneous electroleaching–electrodeposition process." *Hydrometallurgy* 149: 63-70.
- Guo, J., J. Guo and Z. Xu (2009). "Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review." *Journal of Hazardous Materials* 168(2): 567-590.
- Gurung, M., B. B. Adhikari, H. Kawakita, K. Ohto, K. Inoue and S. Alam (2013). "Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acidothiourea leaching followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin." *Hydrometallurgy* 133: 84-93.
- Ha, V. H., J.-c. Lee, J. Jeong, H. T. Hai and M. K. Jha (2010). "Thiosulfate leaching of gold from waste mobile phones." *Journal of Hazardous Materials* 178(1): 1115-1119.
- Ha, V. H., J.-c. Lee, T. H. Huynh, J. Jeong and B. D. Pandey (2014). "Optimizing the thiosulfate leaching of gold from printed circuit boards of discarded mobile phone." *Hydrometallurgy* 149: 118-126.

Hagelüken, C., Recycling of electronic scrap at Umicore's integrated metals smelter and refinery. *Ezmerall*, 59, 152-161(2006).

Havlik, T., D. Orac, M. Berwanger and A. Maul (2014). "The effect of mechanical–physical pretreatment on hydrometallurgical extraction of copper and tin in residue from printed circuit boards from used consumer equipment." *Minerals Engineering* 65: 163-171.

Havlik, T., D. Orac, M. Petranikova, A. Miskufova, F. Kukurugya and Z. Takacova (2010). "Leaching of copper and tin from used printed circuit boards after thermal treatment." *Journal of Hazardous Materials* 183(1): 866-873.

He, W., G. Li, X. Ma, H. Wang, J. Huang, M. Xu and C. Huang (2006). "WEEE recovery strategies and the WEEE treatment status in China." *Journal of Hazardous Materials* 136(3): 502-512.

Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA). 2017. Disponível em: <http://www.ipea.gov.br/portal>. Acesso em: novembro de 2017

International Copper Study Group (ICSG) (2018). "The world copper factbook 2017". Disponível em: <http://www.icsg.org/>. Acesso em: fevereiro de 2018

Jacobson, C. A. *Encyclopedia of chemical reactios*. New York, USA: Reinhold, 1959. 8v.

Jadhav, U. and H. Hocheng (2015). "Hydrometallurgical Recovery of Metals from Large Printed Circuit Board Pieces." *Scientific Reports* 5: 14574.

- Jha, M. K., P. K. Choubey, A. K. Jha, A. Kumari, J.-c. Lee, V. Kumar and J. Jeong (2012). "Leaching studies for tin recovery from waste e-scrap." *Waste Management* 32(10): 1919-1925.
- Jing-ying, L., X. Xiu-li and L. Wen-quan (2012). "Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones." *Waste Management* 32(6): 1209-1212.
- Kamberović, Ž., M. Korac and M. Ranitovic (2011). Hydrometallurgical process for extraction of metals from electronic waste-Part II: development of the processes for the recovery of copper from printed circuit boards (PCBs).
- Kim, E.-y., M.-s. Kim, J.-c. Lee, J. Jeong and B. D. Pandey (2011). "Leaching kinetics of copper from waste printed circuit boards by electro-generated chlorine in HCl solution." *Hydrometallurgy* 107(3): 124-132.
- Kinoshita, T., S. Akita, N. Kobayashi, S. Nii, F. Kawaizumi and K. Takahashi (2003). "Metal recovery from non-mounted printed wiring boards via hydrometallurgical processing." *Hydrometallurgy* 69(1–3): 73-79.
- Koyanaka, S., S. Endoh and H. Ohya (2006). "Effect of impact velocity control on selective grinding of waste printed circuit boards." *Advanced Powder Technology* 17(1): 113-126.
- Krystofik, M., J. Wagner and G. Gaustad (2015). "Leveraging intellectual property rights to encourage green product design and remanufacturing for sustainable waste management." *Resources, Conservation and Recycling* 97: 44-54.
- Kumar, V., J.-c. Lee, J. Jeong, M. K. Jha, B.-s. Kim and R. Singh (2015). "Recycling of printed circuit boards (PCBs) to generate enriched rare metal concentrate." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21: 805-813.

- Li, W., Y. Zhi, Q. Dong, L. Liu, J. Li, S. Liu and H. Xie (2012). "Research Progress on the Recycling Technology for Nonmetallic Materials from Wasted Printed Circuit Board." *Procedia Environmental Sciences* 16: 569-575.
- Link, D. D., P. J. Walter and H. M. Kingston (1998). "Development and Validation of the New EPA Microwave-Assisted Leach Method 3051A." *Environmental Science & Technology* 32(22): 3628-3632.
- Liu, W., M.-t. Tang, C.-b. Tang, J. He, S.-h. Yang and J.-g. Yang (2010). "Dissolution kinetics of low grade complex copper ore in ammonia-ammonium chloride solution." *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 20(5): 910-917.
- Marques, A. C., J. M. F. Cabrera and C. Malfatti (2013). "Printed circuit boards: A review on the perspective of sustainability." *Journal of Environmental Management* 131: 298-306.
- Mecucci, A. and K. Scott (2002). Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards.
- Mesquita, R.A.; SILVA, R.A.F.; MAJUSTE, D.(2018). "Chemical mapping and analysis of electronic components from computer printed circuit boards". Submetido para *Journal of Hazardous Materials*.
- Mueller, S. (2012). *Upgrading and Repairing PCs*. (20a edição). Editora Pearson Education, Indianapolis, Estados Unidos.
- Murugan, R. V., S. Bharat, A. P. Deshpande, S. Varughese and P. Haridoss (2008). "Milling and separation of the multi-component printed circuit board

materials and the analysis of elutriation based on a single particle model." Powder Technology 183(2): 169-176.

Ogunniyi, I. O., M. K. G. Vermaak and D. R. Groot (2009). "Chemical composition and liberation characterization of printed circuit board comminution fines for beneficiation investigations." Waste Management 29(7): 2140-2146.

Oh, C. J., S. O. Lee, H. S. Yang, T. J. Ha and M. J. Kim (2003). "Selective leaching of valuable metals from waste printed circuit boards. (Technical Paper)." Journal of the Air & Waste Management Association 53: 897+.

Oishi, T., K. Koyama, S. Alam, M. Tanaka and J. C. Lee (2007). "Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions." Hydrometallurgy 89(1): 82-88.

Park, Y. J. and D. J. Fray (2009). "Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards." Journal of Hazardous Materials 164(2): 1152-1158.

Petter, P. M. H., H. M. Veit and A. M. Bernardes (2014). "Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones." Waste Management 34(2): 475-482.

Ping, Z., F. ZeYun, L. Jie, L. Qiang, Q. GuangRen and Z. Ming (2009). "Enhancement of leaching copper by electro-oxidation from metal powders of waste printed circuit board." Journal of Hazardous Materials 166(2): 746-750.

Priya, A. and S. Hait (2017). "Qualitative and quantitative metals liberation assessment for characterization of various waste printed circuit boards for recycling." Environmental Science and Pollution Research 24(35): 27445-27456.

- Quinet, P., Proost, J., Van Lierde, A., 2005. Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes. *Miner. Metall. Process.* 22 (1), 17–22.
- Razi, H. A. and M. Khandakar (2016). "Resourceful recycling process of waste desktop computers: A review study." *Resources, Conservation and Recycling* 110: 30-47.
- Rocha, G.H.T., Gomes, F.V.B., Streicher-Porte, M., Portugal, S.M., Almeida, R.N., Ribeiro, J.C.J., Diagnóstico da Geração de Resíduos Eletroeletrônicos no Estado de Minas Gerais. e-waste. Swiss e-waste programme. 2009.
- Schlesinger, E.M.; King, M.; Sole, K. and Davenport, W. E. (2011). *Extractive Metallurgy of Copper - 5th edition.*
- Silvas, F. P. C., M. M. Jiménez Correa, M. P. K. Caldas, V. T. de Moraes, D. C. R. Espinosa and J. A. S. Tenório (2015). "Printed circuit board recycling: Physical processing and copper extraction by selective leaching." *Waste Management* 46: 503-510.
- Soh, S. L., S. K. Ong and A. Y. C. Nee (2016). "Design for assembly and disassembly for remanufacturing." *Assembly Automation* 36(1): 12-24
- Srivastava, R. R. and J.-c. Lee (2016). Leaching of Gold from the Spent/End-of-Life Mobile Phone-PCBs using "Greener Reagents": 7-56.
- Stange, W. (1998). *The process design of gold leaching and Carbon In Pulp circuits.*
- Suraski, D. and K. Seelig (2001). "The current status of lead-free solder alloys." *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing* 24(4): 244-248.

- Torres, R. and G. T. Lapidus (2016). "Copper leaching from electronic waste for the improvement of gold recycling." *Waste Management* 57: 131-139.
- Tuncuk, A., V. Stazi, A. Akcil, E. Y. Yazici and H. Deveci (2012). "Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling." *Minerals Engineering* 25(1): 28-37.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). 2017. Disponível em <https://www.epa.gov/>. Acesso em: outubro de 2017.
- United States Geological Survey (USGS). 2017. Disponível em: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gold/>. Acesso em: novembro de 2017.
- Vanegas, P., J. R. Peeters, D. Cattrysse, P. Tecchio, F. Ardente, F. Mathieux, W. Dewulf and J. R. Duflou (2018). "Ease of disassembly of products to support circular economy strategies." *Resources, Conservation and Recycling* 135: 323-334.
- Veit, H. M., A. M. Bernardes, J. Z. Ferreira, J. A. S. Tenório and C. d. F. Malfatti (2006). "Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy." *Journal of Hazardous Materials* 137(3): 1704-1709.
- Veit, H. M., T. R. Diehl, A. P. Salami, J. S. Rodrigues, A. M. Bernardes and J. A. S. Tenório (2005). "Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap." *Waste Management* 25(1): 67-74.
- Wang, Y. and I. D. Brindle (2014). "Rapid high-performance sample digestion for ICP determination by ColdBlock[trade mark sign] digestion: part 2: gold determination in geological samples with memory effect elimination." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 29(10): 1904-1911.

- Wang, Y., L. A. Baker and I. D. Brindle (2016). "Determination of gold and silver in geological samples by focused infrared digestion: A re-investigation of aqua regia digestion." *Talanta* 148: 419-426.
- Wen, X., Z. Yuemin, D. Chenlong, Z. Xiaohua, J. Hongguang and S. Shulei (2005). Study on metals recovery from discarded printed circuit boards by physical methods. *Proceedings of the 2005 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment*, 2005.
- Winslow, K. M., S. J. Laux and T. G. Townsend (2018). "A review on the growing concern and potential management strategies of waste lithium-ion batteries." *Resources, Conservation and Recycling* 129: 263-277.
- World Gold Council (WGC). 2017. Disponível em <https://www.gold.org/>. Acesso em: outubro de 2017.
- Yamane, L. H., V. T. de Moraes, D. C. R. Espinosa and J. A. S. Tenório (2011). "Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers." *Waste Management* 31(12): 2553-2555.
- Yang, J.-g., Wu, Y.-t., Li, J., 2012. "Recovery of ultrafine copper particles from metal components of waste printed circuit boards". *Hydrometallurgy* 121-124, 1–6.
- Yang, H., J. Liu and J. Yang (2011). "Leaching copper from shredded particles of waste printed circuit boards." *Journal of Hazardous Materials* 187(1): 393-400.
- Yazici, E. Y. and H. Deveci (2013). "Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in H₂SO₄-CuSO₄-NaCl solutions." *Hydrometallurgy* 139: 30-38.

Zhang, R., H. Pian, M. Santosh and S. Zhang (2015). "The history and economics of gold mining in China." *Ore Geology Reviews* 65: 718-727.

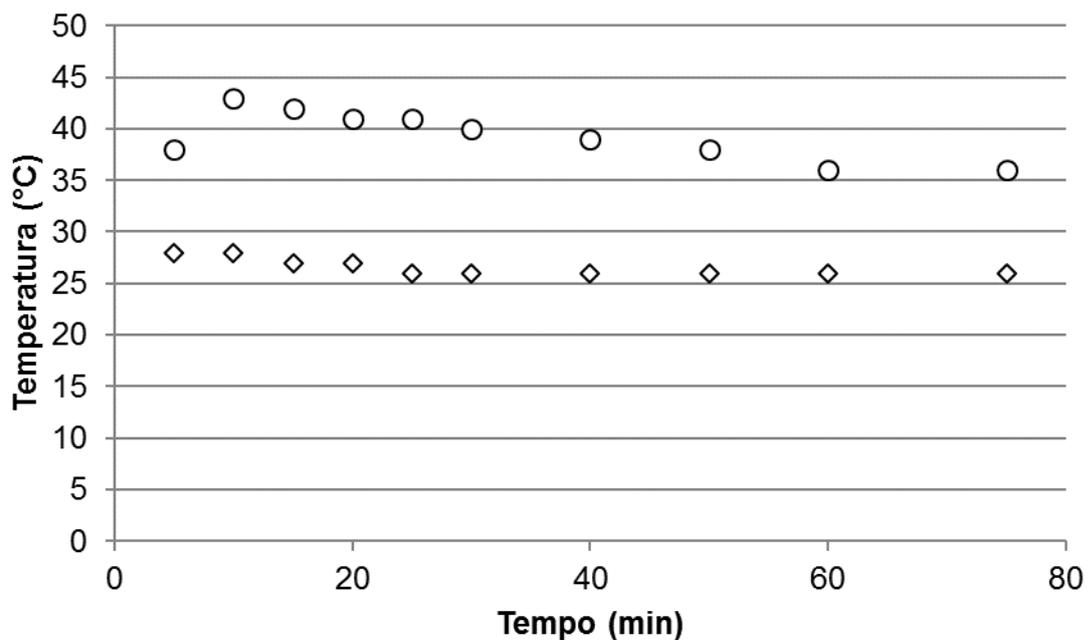
Zhang, S. and E. Forsberg (1997). "Mechanical separation-oriented characterization of electronic scrap." *Resources, Conservation and Recycling* 21(4): 247-269.

Zhang, Y., S. Liu, H. Xie, X. Zeng and J. Li (2012). "Current Status on Leaching Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards." *Procedia Environmental Sciences* 16: 560-568

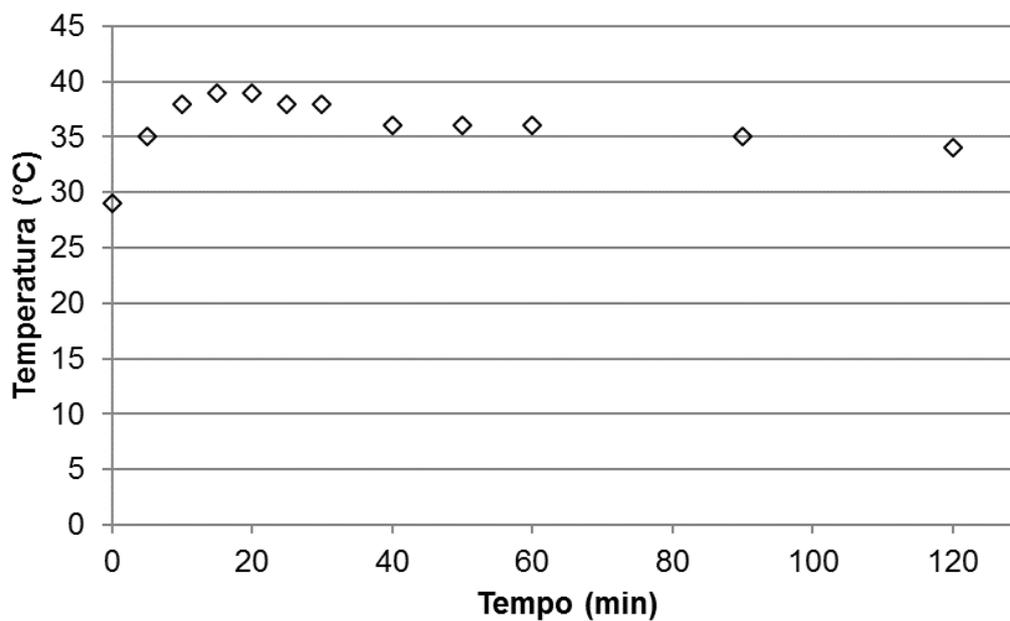
Zhang, Z. e F.-S. Zhang (2013). "Synthesis of cuprous chloride and simultaneous recovery of Ag and Pd from waste printed circuit boards." *Journal of Hazardous Materials* 261: 398-404.

ANEXO I

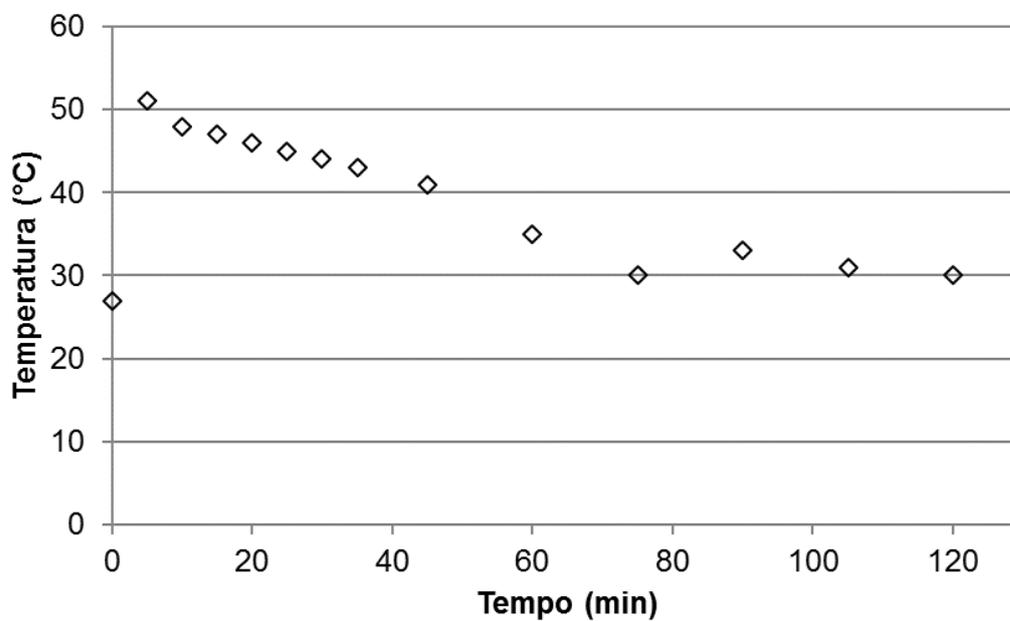
Monitoramento da temperatura da solução durante ensaios cinéticos de lixiviação



Anexo I - 1 - Variação da temperatura da solução ao longo do tempo durante ensaio cinético de lixiviação. Condições do sistema: 1,5 mol/L H₂SO₄; relação S/L de 50 g/L; 400 min⁻¹; 25 °C. Legenda: ○ 1,7% v/v H₂O₂; ◇ 0,0% v/v H₂O₂.

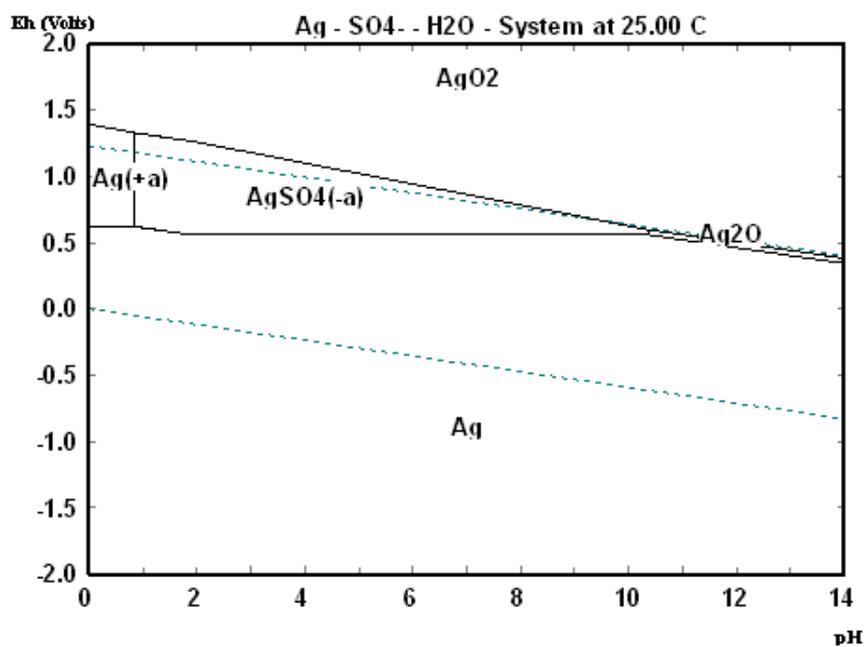


Anexo I - 2 - Variação da temperatura da solução durante o ensaio cinético de lixiviação. Condições do sistema: 1,5 mol/L H₂SO₄; 1,0% v/v H₂O₂; relação S/L de 35 g/L; 400 min⁻¹; 25 °C.



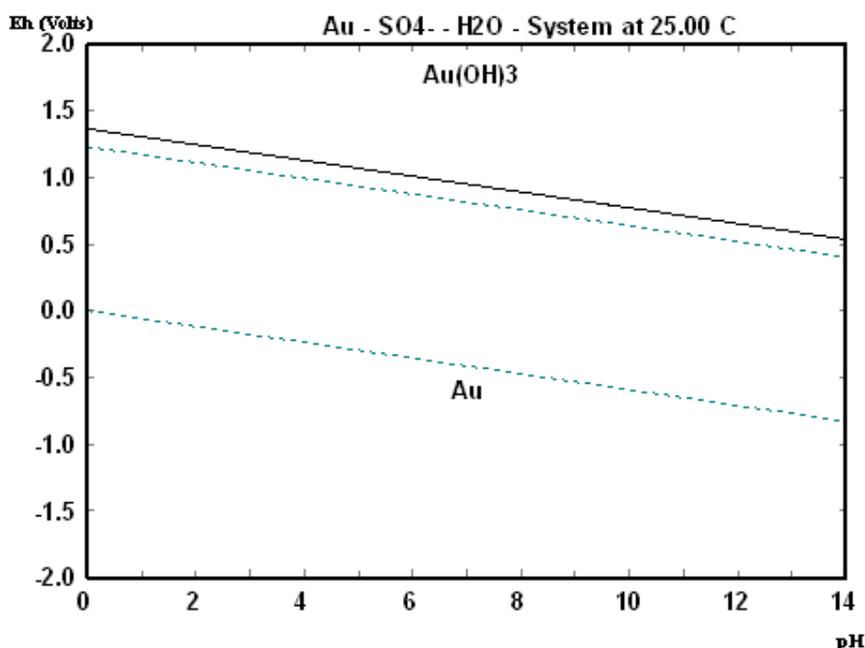
Anexo I - 3 - Variação da temperatura ao longo do tempo durante ensaio cinético de lixiviação. Condições do sistema: 2,0 mol/L H₂SO₄; 1,7% v/v H₂O₂; relação S/L de 50 g/L; 400 min⁻¹; 25 °C.

ANEXO II



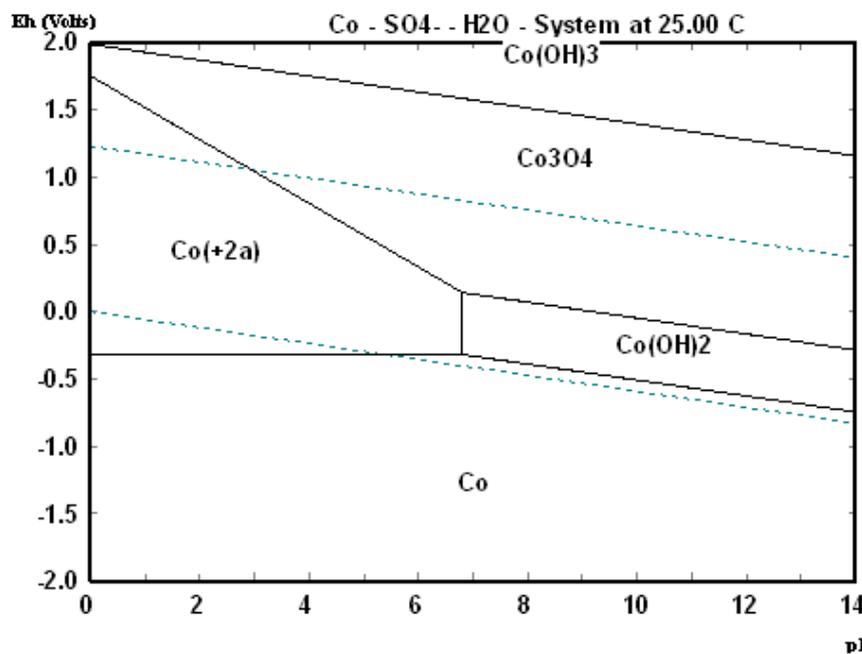
Espécie	ΔG (kcal/mol)
Ag	0,0
AgO	3,5
AgO ₂	-2,6
Ag ₂ O	-2,7
Ag ₂ O ₂	6,6
Ag ₂ O ₃	29,0
Ag ₂ SO ₄	-148,0
H ₂ SO ₄	-164,9
Ag ²⁺	64,2
Ag ⁺	18,4
AgO ⁻	-5,4
AgOH	-21,9
AgSO ₄ ⁻	-161,0
HSO ₄ ⁻	-180,5
SO ₄ ²⁻	-177,9

Anexo II - 1 - Diagrama de Pourbaix para sistema Ag-SO₄²⁻-H₂O. Condições da simulação: [Ag] = 1 mmol/L; [SO₄²⁻] = 1 mol/L; 25 °C.



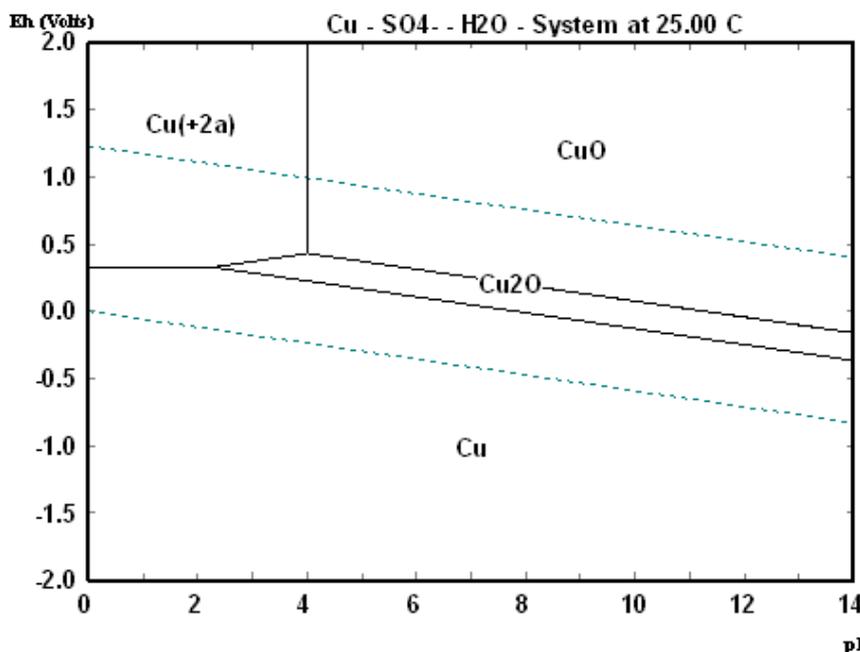
Espécie	ΔG (kcal/mol)
Au	0,0
Au ₂ O ₃	18,6
Au(OH) ₃	-75,7
Au ³⁺	103,3
Au ⁺	39,2
SO ₄ ²⁻	-177,9
HSO ₄ ⁻	-180,5
H ₂ SO ₄	-164,9

Anexo II - 2 - Diagrama de Pourbaix para sistema Au-SO₄²⁻-H₂O. Condições da simulação: [Au] = 5 mmol/L; [SO₄²⁻] = 1 mol/L; 25 °C.



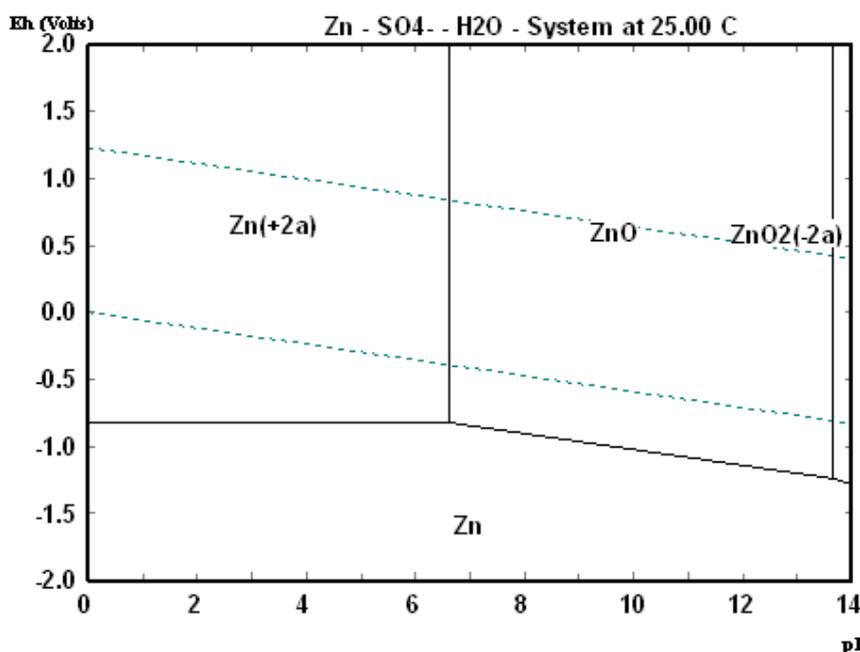
Espécie	ΔG (kcal/mol)
Co	0,0
CoO	-51,2
Co ₃ O ₄	-190,0
Co(OH) ₂	-109,5
Co(OH) ₃	-142,5
CoSO ₄	-187,0
H ₂ SO ₄	-164,9
Co ³⁺	31,9
Co ²⁺	-13,0
CoO ₂ ²⁻	-63,2
Co(OH) ₂	-101,3
CoOH ²⁺	-23,0
CoOH ⁺	-56,0
Co ₂ OH ³⁺	-69,9
HSO ₄ ⁻	-180,5
SO ₄ ²⁻	-177,9

Anexo II - 3 - Diagrama de Pourbaix para sistema Co-SO₄²⁻-H₂O. Condições da simulação: [Co] = 60 mmol/L; [SO₄⁻] = 1 mol/L; 25 °C.



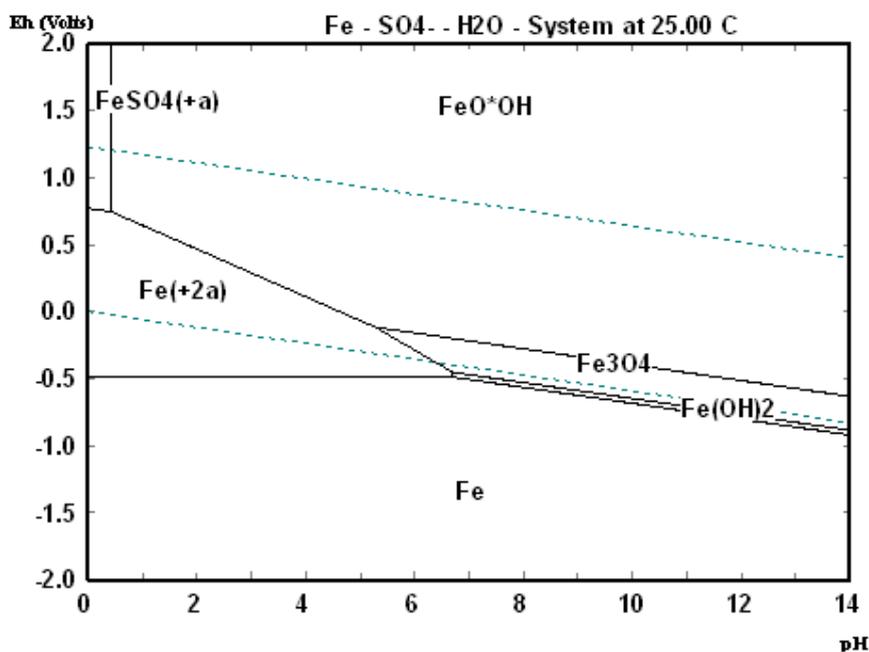
Espécie	ΔG (kcal/mol)
Cu	0,0
CuO	-30,6
Cu ₂ O	-35,3
Cu(OH) ₂	-89,1
CuSO ₄	-158,3
Cu ₂ SO ₄	-156,4
H ₂ SO ₄	-164,9
Cu ²⁺	15,5
Cu ⁺	11,9
CuO ₂ ²⁻	-41,2
CuOH ⁺	-30,2
Cu(OH) ₃ ⁻	-119,9
Cu(OH) ₄ ²⁻	-157,0
Cu ₂ OH ³⁺	-16,4
Cu ₂ (OH) ₂ ²⁺	-67,8
Cu ₃ (OH) ₄ ²⁺	-151,4
Cu(OH)O ⁻	-60,1
HSO ₄ ⁻	-180,5
SO ₄ ²⁻	-177,9

Anexo II - 4 - Diagrama de Pourbaix para sistema Cu-SO₄²⁻-H₂O. Condições da simulação: [Cu] = 0,5 mol/L; [SO₄⁻] = 1 mol/L; 25 °C.



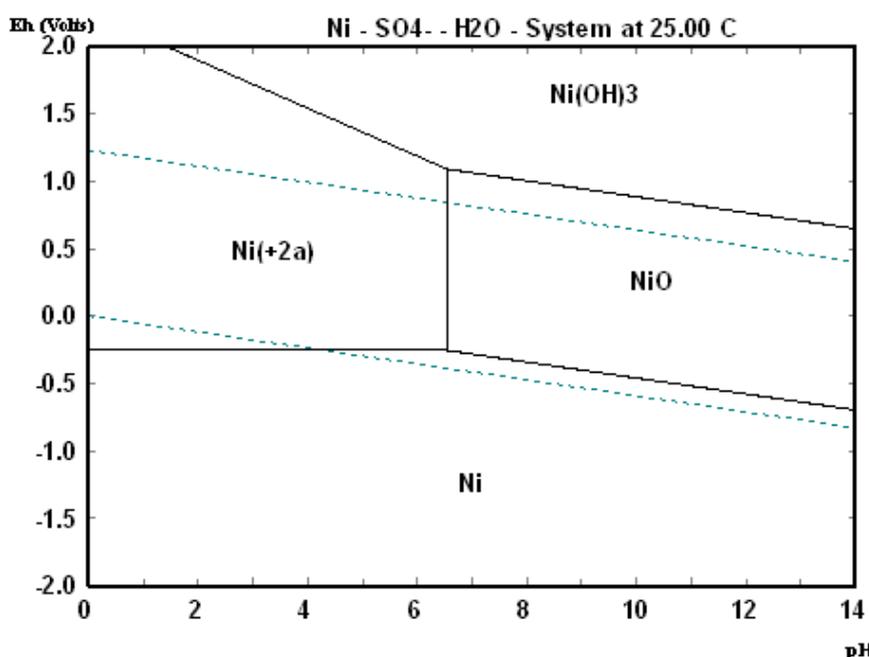
Espécie	ΔG (kcal/mol)
H ₂ SO ₄	-164,9
Zn	0,0
ZnO	-76,6
Zn(OH) ₂	-132,3
ZnSO ₄	-207,6
HSO ₄ ⁻	-180,5
SO ₄ ²⁻	-177,9
Zn ²⁺	-35,2
ZnO ₂ ²⁻	-93,3
ZnOH ⁺	-81,2

Anexo II - 5 - Diagrama de Pourbaix para sistema Zn-SO₄²⁻-H₂O. Condições da simulação: [Zn] = 10 mmol/L; [SO₄⁻] = 1 mol/L; 25 °C.



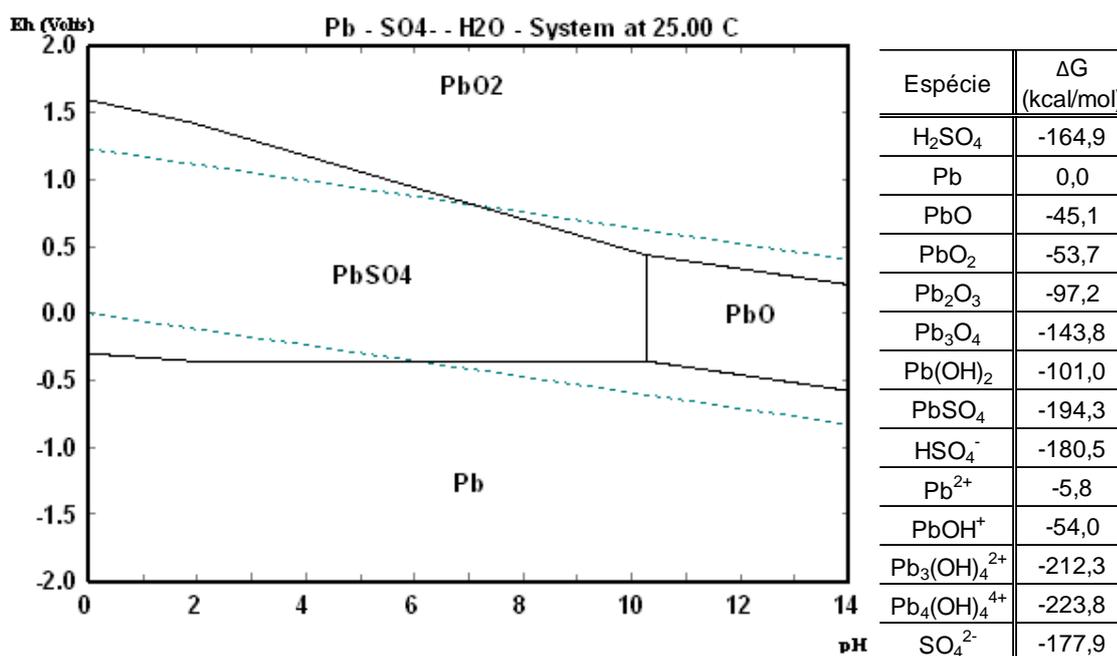
Espécie	ΔG (kcal/mol)
Fe	0,0
FeO	-58,7
Fe ₂ O ₃	-177,1
Fe ₃ O ₄	-242,0
Fe(OH) ₂	-117,6
Fe(OH) ₃	-168,6
FeO*OH	-116,9
FeSO ₄	-197,2
H ₂ SO ₄	-164,9
Fe ³⁺	-4,1
Fe ²⁺	-21,9
FeO ⁺	-53,1
FeO ₂ ⁻	-92,6
FeOH ²⁺	-57,8
FeOH ⁺	-65,8
Fe(OH) ₂ ⁺	-108,1
FeSO ₄ ⁺	-184,7
HSO ₄ ⁻	-180,5
SO ₄ ²⁻	-177,9

Anexo II -6 - Diagrama de Pourbaix para sistema Fe-SO₄²⁻-H₂O. Condições da simulação: [Fe] = 0,35 mol/L; [SO₄⁻] = 1 mol/L; 25 °C.

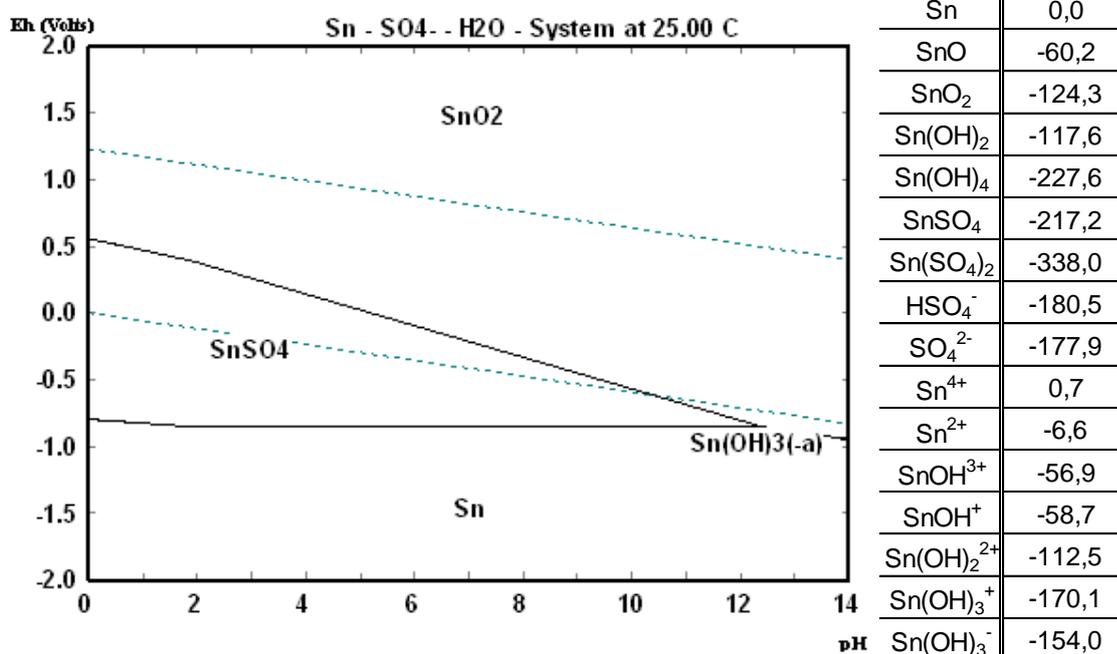


Espécie	ΔG (kcal/mol)
H ₂ SO ₄	-164,9
Ni	0,0
NiO	-50,6
Ni(OH) ₂	-106,8
Ni(OH) ₃	-129,9
NiSO ₄	-182,2
HSO ₄ ⁻	-180,5
Ni ²⁺	-10,9
NiO ₂ ²⁻	-64,1
NiOH ⁺	-54,3
Ni(OH) ₃ ⁻	-140,3
NiSO ₄	-192,0
SO ₄ ²⁻	-177,9

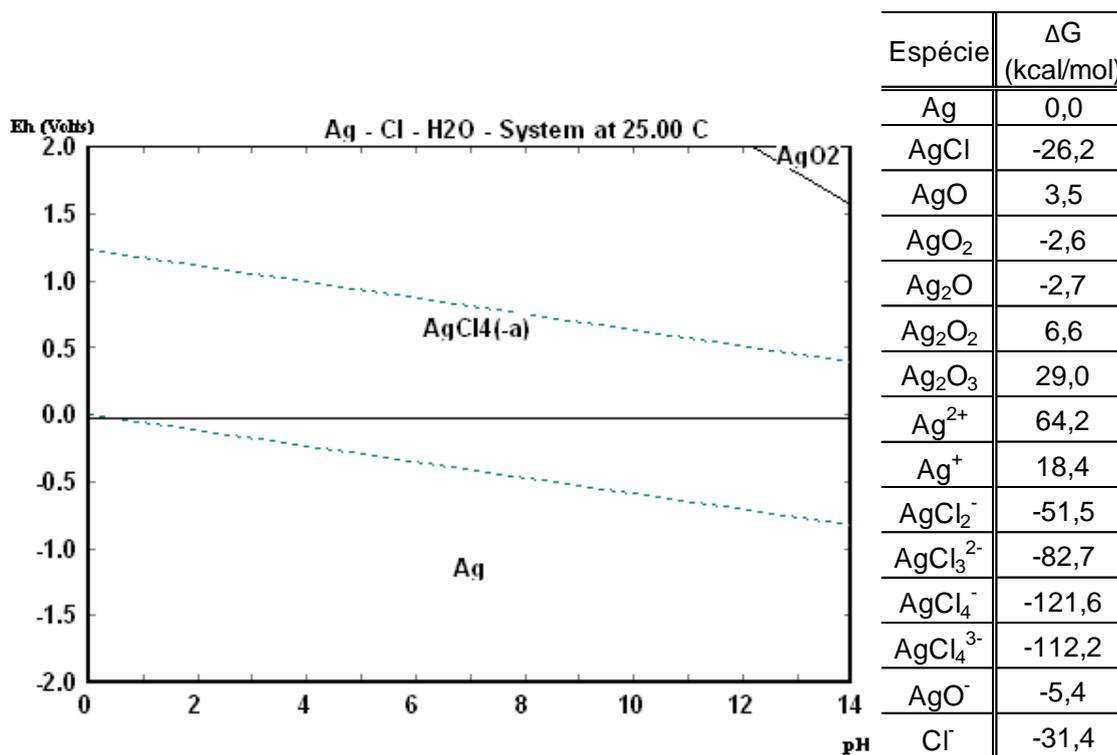
Anexo II -7 - Diagrama de Pourbaix para sistema Ni-SO₄²⁻-H₂O. Condições da simulação: [Ni] = 0,25 mol/L; [SO₄⁻] = 1 mol/L; 25 °C.



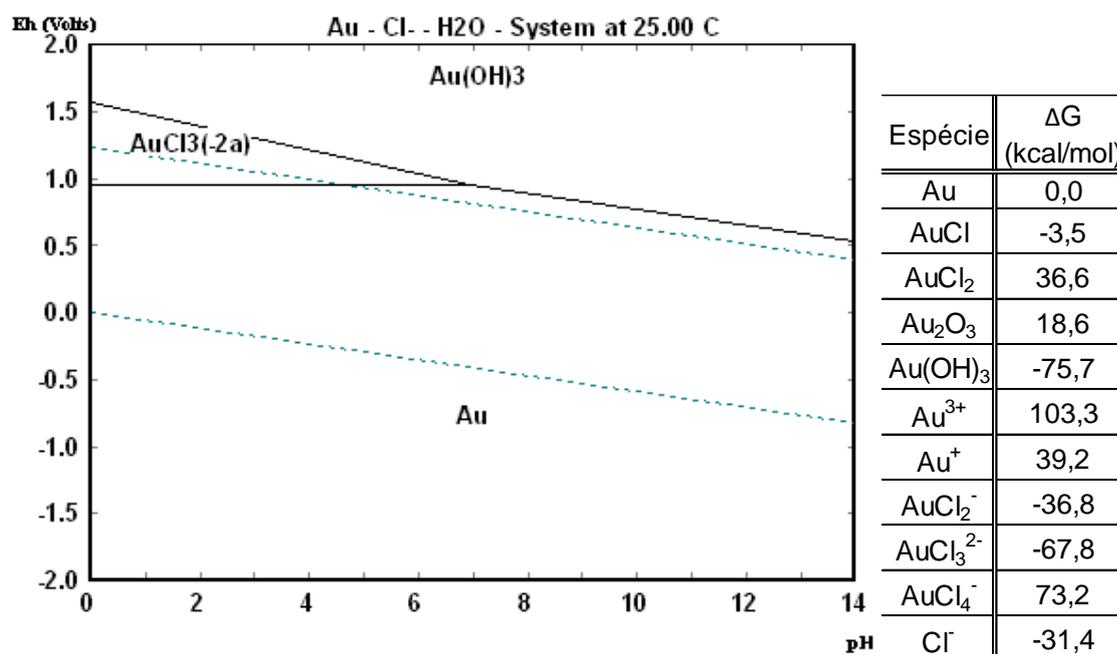
Anexo II - 8 - Diagrama de Pourbaix para sistema Pb-SO₄²⁻-H₂O. Condições da simulação: [Pb] = 8 mmol/L; [SO₄⁻] = 1 mol/L; 25 °C.



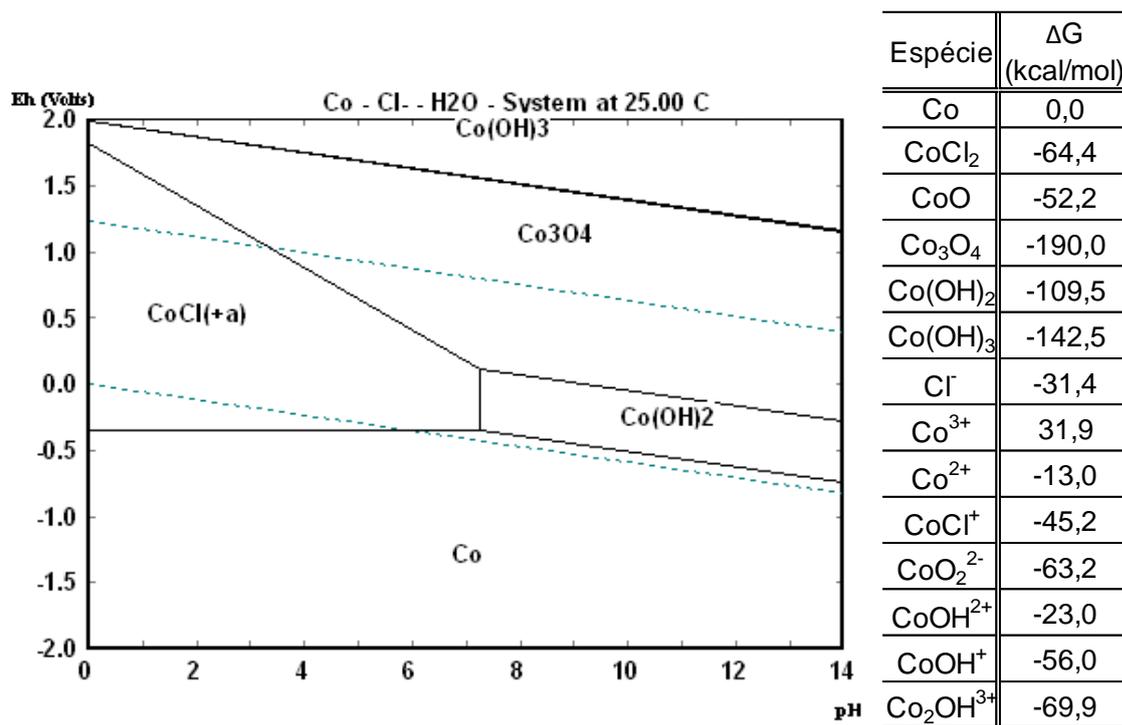
Anexo II - 9 - Diagrama de Pourbaix para sistema Sn-SO₄²⁻-H₂O. Condições da simulação: [Sn] = 9 mmol/L; [SO₄⁻] = 1 mol/L; 25 °C.



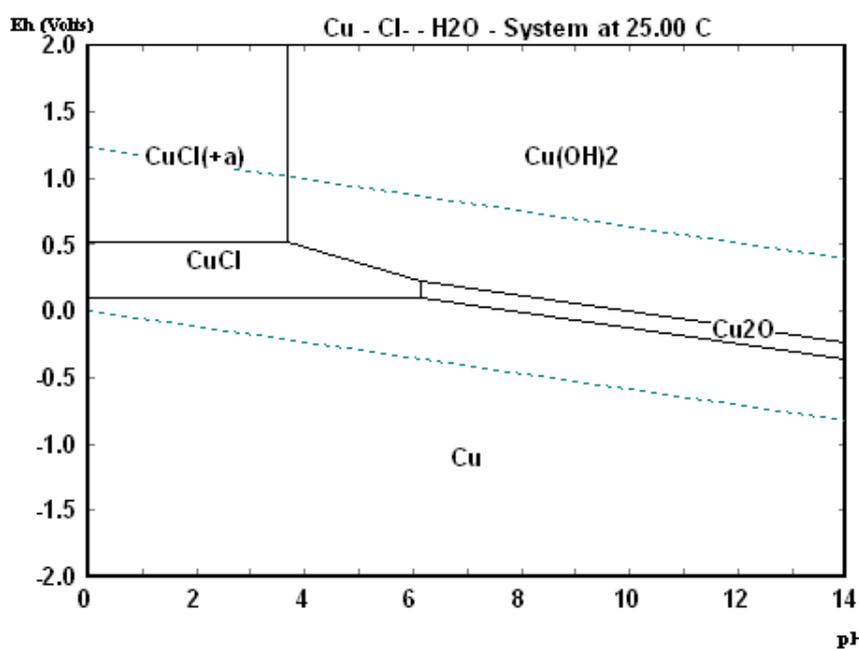
Anexo II - 10 - Diagrama de Pourbaix para sistema Ag-Cl-H₂O. Condições da simulação: [Ag] = 1 mmol/L; [Cl⁻] = 2 mol/L; 25 °C.



Anexo II - 11 - Diagrama de Pourbaix para sistema Au-Cl-H₂O. Condições da simulação: [Au] = 5 mmol/L; [Cl⁻] = 2 mol/L; 25 °C.

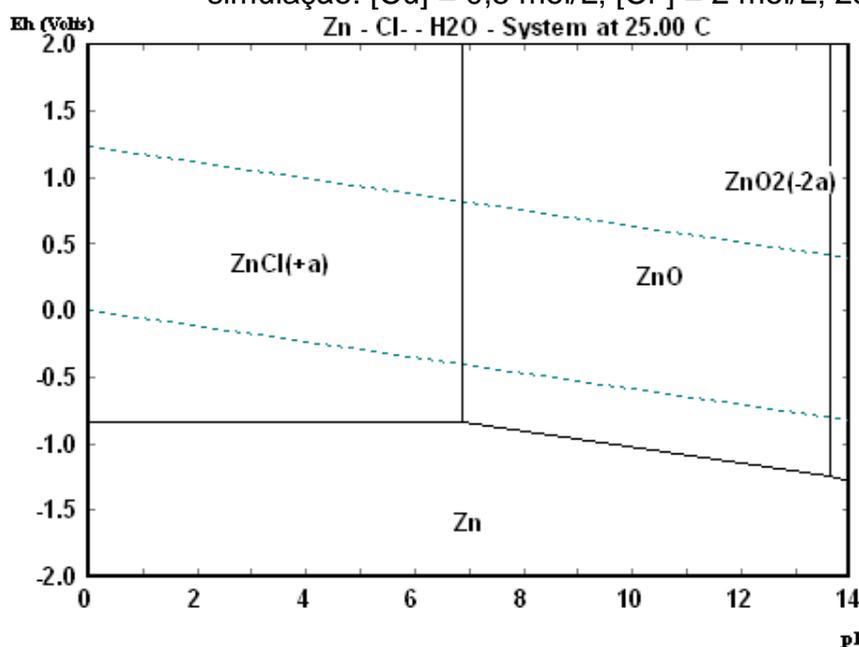


Anexo II - 12 - Diagrama de Pourbaix para sistema Co-Cl-H₂O. Condições da simulação: [Co] = 60 mmol/L; [Cl⁻] = 2 mol/L; 25 °C.



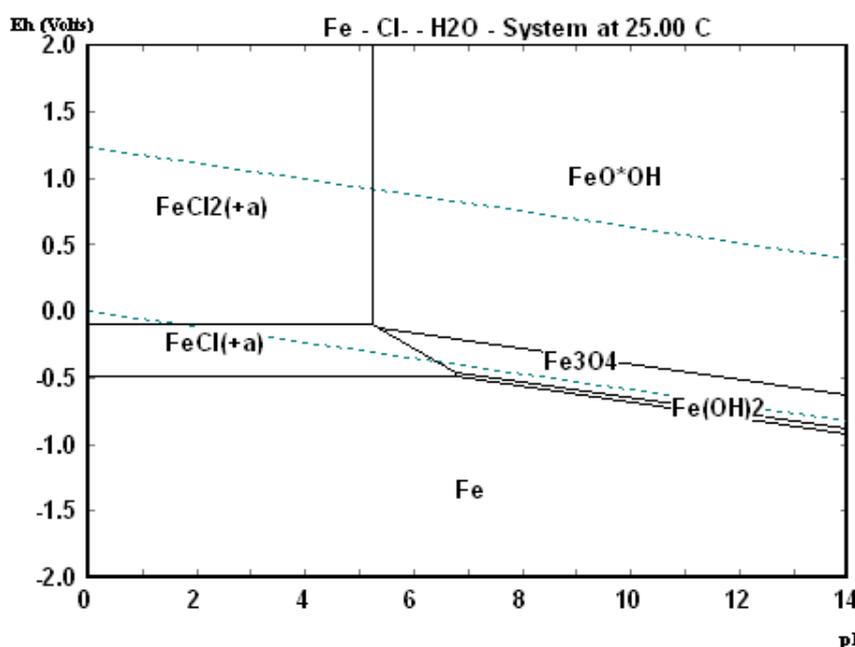
Espécie	ΔG (kcal/mol)
Cu	0,0
CuCl	-28,7
CuCl ₂	-41,5
CuO	-30,6
Cu ₂ O	-35,3
Cu(OH) ₂	-89,1
Cl ⁻	-31,4
Cu ²⁺	15,5
Cu ⁺	11,9
CuCl ⁺	-16,4
CuCl ₂ ⁻	-58,0
CuCl ₃ ⁻	-75,3
CuCl ₃ ²⁻	-89,9
CuCl ₄ ²⁻	-103,6
CuO ₂ ²⁻	-41,2
CuOH ⁺	-30,2
Cu(OH) ₃ ⁻	-119,9
Cu(OH) ₄ ²⁻	-157,0
Cu ₂ OH ³⁺	-16,4
Cu ₂ (OH) ₂ ²⁺	-67,8
Cu ₃ (OH) ₄ ²⁺	-151,4

Anexo II - 13 - Diagrama de Pourbaix para sistema Cu-Cl--H₂O. Condições da simulação: [Cu] = 0,5 mol/L; [Cl⁻] = 2 mol/L; 25 °C.



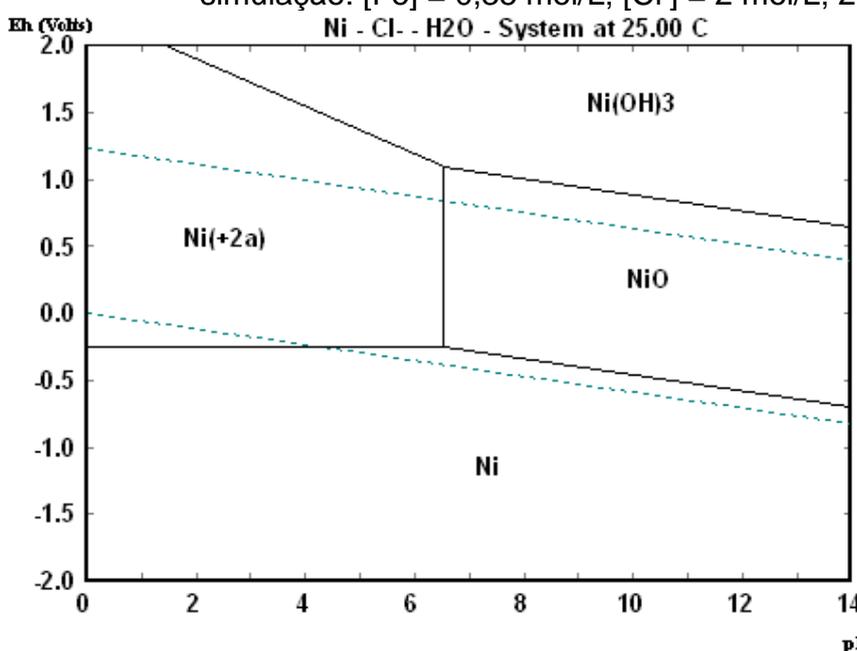
Espécie	ΔG (kcal/mol)
Zn	0,0
ZnCl ₂	-88,5
ZnO	-76,6
Zn(OH) ₂	-132,3
Cl ⁻	-31,4
Zn ²⁺	-35,2
ZnCl ⁺	-66,8
ZnCl ₃ ⁻	-127,0
ZnO ₂ ²⁻	-93,3
ZnOH ⁺	-81,2

Anexo II -14 - Diagrama de Pourbaix para sistema Zn-Cl--H₂O. Condições da simulação: [Zn] = 10 mmol/L; [Cl⁻] = 2 mol/L; 25 °C.



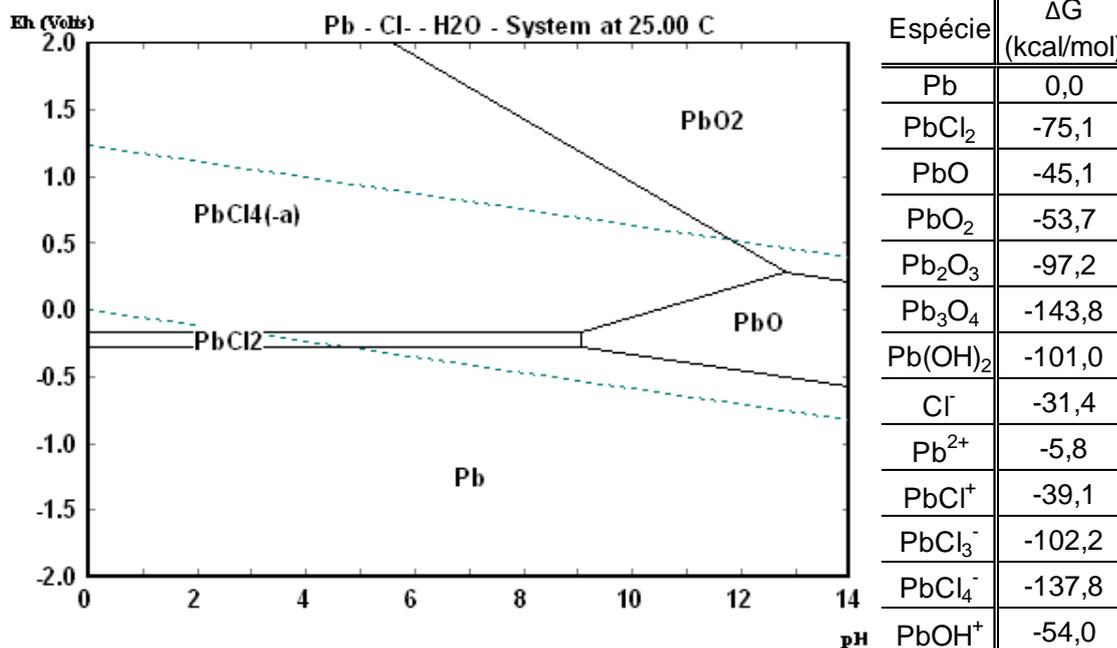
Espécie	ΔG (kcal/mol)
Fe	0,0
FeCl ₂	-72,1
FeCl ₃	-79,4
FeO	-58,7
Fe ₂ O ₃	-177,1
Fe ₃ O ₄	-242,0
FeOCl	-86,1
Fe(OH) ₂	-117,6
Fe(OH) ₃	-168,6
FeO*OH	-116,9
Cl ⁻	-31,4
Fe ³⁺	-4,1
Fe ²⁺	-21,9
FeCl ₂ ⁺	-37,5
FeCl ⁺	-53,0
FeCl ₂ ⁺	-86,3
FeO ⁺	-53,1
FeO ₂ ⁻	-92,6
FeOH ²⁺	-57,8
FeOH ⁺	-65,8
Fe(OH) ₂ ⁺	-108,1
Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	-111,7

Anexo II - 15 - Diagrama de Pourbaix para sistema Fe-Cl-H₂O. Condições da simulação: [Fe] = 0,35 mol/L; [Cl⁻] = 2 mol/L; 25 °C.

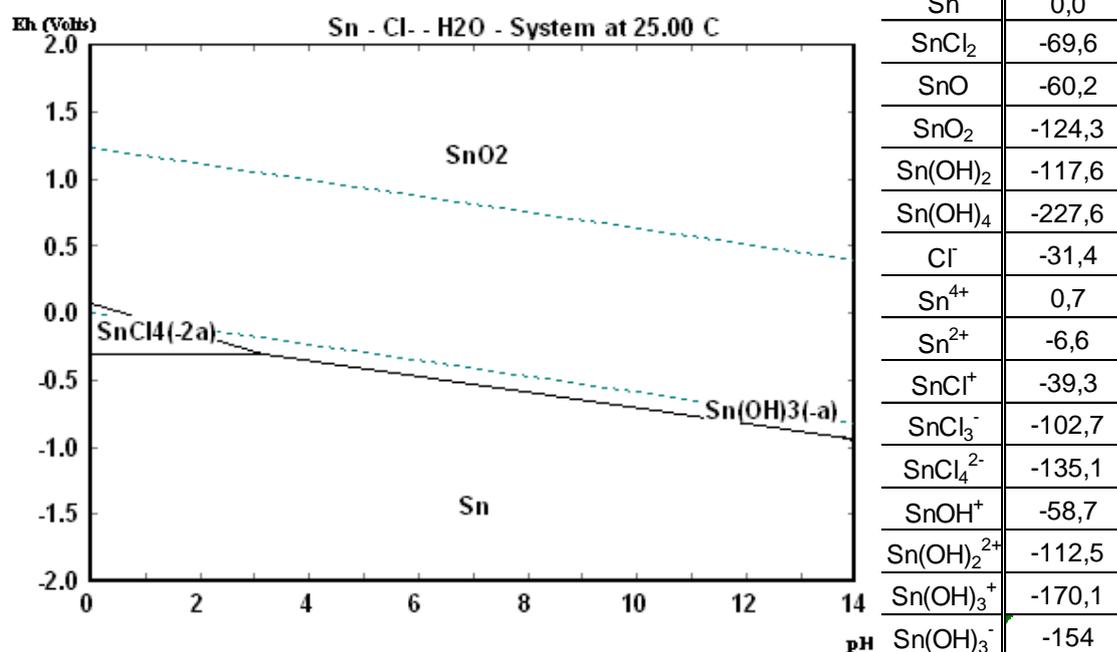


Espécie	ΔG (kcal/mol)
Ni	0,0
NiCl ₂	-61,9
NiO	-50,6
Ni(OH) ₂	-106,8
Ni(OH) ₃	-129,9
Cl ⁻	-31,4
Ni ²⁺	-10,9
NiCl ⁺	-40,9
NiO ₂ ²⁻	-64,1
NiOH ⁺	-54,3
Ni(OH) ₃ ⁻	-140,3
Ni ₂ OH ³⁺	-65,0

Anexo II - 16 - Diagrama de Pourbaix para sistema Ni-Cl-H₂O. Condições da simulação: [Ni] = 0,25 mol/L; [Cl⁻] = 2 mol/L; 25 °C.



Anexo II - 17 - Diagrama de Pourbaix para sistema Pb-Cl⁻-H₂O. Condições da simulação: [Pb] = 8 mmol/L; [Cl⁻] = 2 mol/L; 25 °C.



Anexo II -18 - Diagrama de Pourbaix para sistema Sn-Cl⁻-H₂O. Condições da simulação: [Sn] = 9 mmol/L; [Cl⁻] = 2 mol/L; 25 °C.