



ANÁLISE E RECUPERAÇÃO DE COBRE DE PLACA DE CIRCUITO IMPRESSO (PCI)

Fernando Cristian da Silva*¹
Guilherme Monteiro Costa
Haniely Gustavo da Silva Gasbarro
Isabelly Christine de Melo Silva
Leandro Vieira Rodrigues
Professor Doutor Klauss Engelmann

RESUMO

O seguinte artigo tem por finalidade analisar os metais presentes na composição de placas de circuito impresso (PCI), além de propor uma nova alternativa para recuperação de Cu baseada no método gravimétrico de Lane-Eynon. A PCI foi tratada a partir da lixiviação com HNO_3 2 mol.L⁻¹, á 25°C por 10 dias com agitação diária. O resultado de extração apresentou rendimento para as três placas analisadas em função da variação de massa e aplicação da PCI. Para se ter conhecimento dos metais solubilizados, a marcha analítica foi utilizada como método auxiliar de identificação dos cátions. A composição média descrita na literatura apresenta conformidade para os elementos Ag, Cu, Fe e Pb houve ainda a não detecção em todas as placas dos metais Ni e Zn, que apresentam um elevado percentual de composição, têm-se ainda a não identificado de Ca e Al metais citados na literatura, indicando uma baixa concentração nas placas obtidas. O elemento Ba não é descrito em estudos e foi identificado em uma das placas. A presença de Bi é justificada a partir da substituição de outros metais mais tóxicos em componentes das PCI's. Optou-se então pela recuperação do Cobre, presente nas três placas, mediante sua relevância social, impactos ambientais e maior quantidade percentual na composição das PCI's. Adaptou-se o método de redução proposto por Lane-Eynon, segregando o Cu a partir da variação de pH da solução, complexando-o e reduzindo-o a Cu_2O . Através dos resultados obtidos, a presente metodologia foi considerável viável para recuperação do cobre, presente em PCI.

Palavras-chave: Tratamento de metais. Recuperação de cobre. Placas de Circuito Impresso.

ABSTRACT

The following article aims to analyze the metals present in the composition of printed circuit boards (PCB), and to propose a new alternative for Cu recovery based on the Lane-Eynon gravimetric method. The PCB was treated by leaching with HNO_3 2 mol.L⁻¹, at 25°C for 10 days with daily stirring. The extraction results showed yields for the three plates analyzed as a function of mass variation and application of the PCB. To know the solubilized metals, the analytical march was used as an auxiliary method to identify the cations. The average composition described in the literature shows conformity for the elements Ag, Cu, Fe and Pb there was also the non-detection in all plates of the metals Ni and Zn, which present a high percentage of composition, there is also the non-detection of Ca and Al metals cited in the literature, indicating a low concentration in the plates obtained. The element Ba is not described in the literature and was identified in one of the plates. The presence of Bi is justified from the substitution of other more toxic metals in components of the PCB's. It was then decided to recover copper, present in the three plates, due to its social relevance, environmental impacts, and the largest percentage quantity in the composition of the PCB's. The reduction method proposed by Lane-Eynon was adapted, segregating Cu from the pH variation of the solution, complexing it and reducing it to Cu_2O . Through the results obtained, the present methodology was considerably feasible for the recovery of copper, present in PCB.

Keywords: Metal treatment. Copper recovery. Printed Circuit Boards.

1 Curso Técnico em Química – ETEC Irmã Agostina
Av. Feliciano Correa s/n – Jardim Satélite - CEP 04815-240 - São Paulo – Brasil

* fecr4202@gmail.com

Recebido em: 02/12/2022

Apresentado à banca em: 08/12/2022

1 INTRODUÇÃO

A tecnologia é global. O rápido avanço tecnológico de equipamentos eletroeletrônicos, como celulares, computadores, impressoras e ferramentas elétricas, é um panorama mundial que influencia fortemente no cotidiano do ser humano. Inovando e se renovando, a utilização de aparelhos tecnológicos intensifica a cada ano o consumo da população – índice proporcional ao crescimento significativo dos setores industriais de fabricação e da diminuição do tempo de lançamento de atualizações. Por exemplo, de acordo com um levantamento feito pelo site *tecnoblog*, foram lançados mundialmente, só em 2021, 93 novas marcas de celulares (tecnologia de informação e comunicação) da Samsung (40) e da Xiaomi (53) – o que é, para esta última, aproximadamente um celular por semana. (BLASI, 2021; LIMA, 2018)

Diante disso, em razão do acentuado crescimento do setor industrial eletrônico e com o sistema consumista dessa geração, há a energização do descarte desses aparelhos e equipamentos obsoletos, os quais são denominados Resíduos Elétricos e Eletrônicos (REEE's), sucata eletrônica ou até mesmo lixo eletrônico; e não possuem um fim apropriado, além de lixões a céu aberto. Estima-se que em solo brasileiro existam cerca de 1,4 milhões de toneladas de REEE descartados por ano, ficando em terceiro lugar no ranking de maiores produtores de lixo eletrônicos – número que só tende a crescer nas próximas décadas. (RIBEIRO, SOARES, 2019; STEP INTIATIVE, 2014)

No entanto, é importante destacar que tais produtos obsoletos, apesar de descartados, são encontradas em diferentes estados de preservação (desde novos, seminovos até estágios avançados de decomposição) e não perdem totalmente seu valor de capital - devido à presença de metais como ouro e prata, que são metais preciosos, e cobre e níquel, que são metais de grande utilização na indústria.

Com a demanda de novos produtos, há também a demanda pelos materiais que os compõem, resultando na extração de espécies químicas na natureza. Entretanto, tais espécies químicas, apesar de poderem ser encontradas em abundância, são esgotáveis. Sucedendo isso, com a geração de resíduo, os elementos uma vez retirados não voltam para cadeia produtiva ou, muito menos, para o seu local de origem, ficando expostos ao ambiente e causando a liberação de gases poluentes, contaminação do solo, lençol freático e impactos sobre a fauna e flora. (ECOTRONICS, 2020; GOMES, 2021; HILTY, 2005; LIMA, 2018; OGATA, 1999; RIBEIRO, SOARES, 2019; WIDMER, 2019)

No cenário brasileiro, o tratamento de resíduo eletrônico é precário, essencialmente, por não haver um projeto governamental e, muito menos, profissionais capacitados – além de áreas adequadas com controle de risco. Segundo estudo realizado por STEP INTIATIVE (2014), o Brasil gera cerca de 7kg/habitante de REEE anualmente e, em geral, consoante com as notícias divulgadas pela Cable News Network (CNN), o Brasil perde R\$ 14 bilhões por ano pela falta de reciclagem. Tendo em vista que somente as baterias são levadas para as indústrias para receber um tratamento adequado, é notável que o prejuízo econômico é exacerbado. (FERREIRA, 2018 ; NICOLAU *et al*; 2012)

Em resumo, não se tem um subsídio econômico da sucata eletrônica, ou seja, são equipamentos “antiquados” (danificado ou de modelo ultrapassado) que não retornam à cadeia produtiva de modo algum, não gerando renda a outros nichos e nem participando de outros processos, deste modo, não dá um destino apropriado e não evita os custos onerosos com problemas ambientais ocasionados pelo descarte irregular.

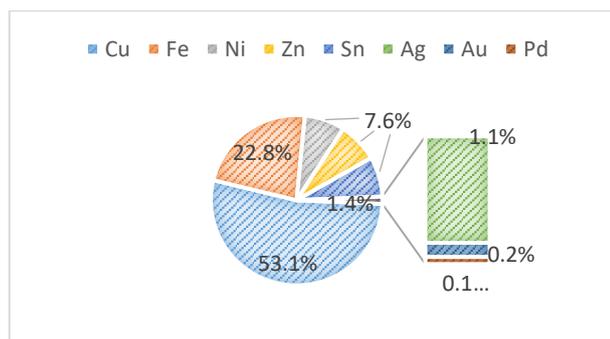
Mesmo com leis em vigor (projeto de lei nº 2.940, de 2015; Art. 9º da Lei 12.305, de 2010) e com todos os esforços, iniciativas e ações visando o descarte adequado dos resíduos eletroeletrônicos, atualmente, ainda se enfrentam diversos desafios econômicos, tecnológicos e de manufatura reversa para a reciclagem de lixo eletrônico no Brasil. (BRASIL, 2010; CÂMARA DOS DEPUTADOS, 2015; GIESE, *et al*; 2021; SANTOS, 2015)

A medida mais aplicada para refrear o problema de escassez de matérias-primas e grande descarte de lixo eletrônico sem um determinado fim seria a reutilização dos equipamentos e a recuperação das matérias-primas na sucata eletrônica, principalmente os metais preciosos (ouro, prata, platina) e de base (alumínio, cobre, níquel etc.), isto é, a reciclagem. Nacionalmente é a via onde mais se adquire o REEE (apesar do baixo índice de reciclagem do mesmo – 3%), atraindo a atenção de setores industriais devido ao grande valor econômico recuperado. Por seguinte a recuperação desses materiais, diminuir-se-ia o risco de contaminação e intoxicação ambiental, tanto da natureza quanto da saúde humana por devolver e introduzir na cadeia produtiva os elementos que uma vez foram utilizados para a sua fabricação, assim, diminuindo a exigência da extração em sua forma virgem. (GOMES, 2021; GREEN ELETRON, 2022; JOHANNY, 2012; SANTOS 2015)

Evidenciando, a Placa de Circuito Impresso (PCI) é um item que está desde computadores e

celulares até peças automotivas, compondo mais de 25% destes dispositivos. Além disso, possui majoritariamente em sua composição materiais cerâmicos, poliméricos e metálicos. Analisando a variedade de espécimes químicas, quando tratadas, as PCI's trazem uma grande vantagem econômica pela presença de uma série de metais de alto valor agregado (como Cu, Ni, Pb e metais nobres) presentes em 23,4% a 30% de sua composição (figura 2). (GERBASE, OLIVEIRA, 2012; RIBEIRO, SOARES, 2019).

Figura 1: índices de metais (23,4-30% em PCI)



(fonte: GERBASE, OLIVEIRA, 2012)

Em foco, consoante a Veit (2005), o metal de análise chega a compor desde 14% a até 30% da PCI, dependendo da placa. Isso se deve, essencialmente, pela fina camada de cobre que normalmente é encontrada dentro desses equipamentos, sendo elas únicas, duplas ou multicamadas, a depender. (MORAES, 2011; SILVA et al, 2020; TOZZI, 2017)

A princípio, o cobre não é um metal que origine danos, contudo a extração do cobre causa impactos ambientais maléficis com a poluição: do ar, da água, do solo, visual e sonora (ruídos e vibrações) – ou seja, aumenta-se o risco de contaminação de diversos seres vivos e, por bioacumulação, do ser humano nessas áreas de rejeito de mineração – se tornando potencialmente contaminantes de adjacentes. (FELICIANO, 2010; MILANEZ, 2014; VIEIRA, 2010).

Além disso, o bem-estar é comprometido não só pelos ruídos gerados como também pelas pegadas não desejadas sobre vários ecossistemas consequente dessa produção. Por exemplo, pesquisas realizadas pelo Instituto Butantã, sobre a tragédia de Brumadinho em 2019, afirmaram que as ondas de rejeito de mineração causaram a morte e anomalias em embriões de peixes, afetando não só a cadeia produtiva, como também, a ecológica. Os resíduos da mineração que continham, em especial, 600 vezes mais cobre que o adequado, não tinham a destinação e o tratamento correto e, quando houve o rompimento da barragem, trouxeram danos severos a saúde humana da população afetada, como doenças através do

consumo dos contaminantes; além de danos à saúde ambiental, como a contaminação do ar, solo e água, e a economia prejudicando as ocupações agrícolas. (MILANEZ, 2014; SILVA, 2019; SILVA et al, 2020)

Como solução dessas problemáticas, a possibilidade de diminuição da extração do metal recuperando-o preferencialmente já tendo passado pela cadeia produtiva e substituindo o de “primeira” pelo de “segunda” é a abordagem resultante de algumas pesquisas. Para melhor visualização, sabe-se que a mineração de cobre disponibiliza, generalizando, 3% de cobre, sendo os outros 97% resíduos; e que a PCI pode possuir até 30% de cobre. Comparando os dados, uma tonelada de minério é capaz de fornecer 30 quilos de cobre; já em uma tonelada de PCI – produto que já participou da cadeia produtiva e econômica e foi descartado – a quantidade de cobre recuperado e purificado pode chegar 300 quilos. (FELICIANO, VIEIRA, 2010; RIBEIRO, SOARES, 2019; VEIT 2005)

Ou seja, a extração de uma tonelada de minério de cobre, que necessitam de uma infraestrutura complexa (desde de a chegada de pessoas até a saída de caminhões com o minério) e muita mão de obra, pode ser substituída pelo tratamento de uma tonelada de placa de circuito impresso, a qual, além de diminuir a quantidade de lixo eletrônico, possui a necessidade de infraestrutura menor, pouca mão de obra (se comparado a anterior) e ainda é capaz de gerar renda e retornar um material a economia, agora, verde. (RIBEIRO, SOARES, 2019; VEIT, 2005)

A lixiviação é um processo que normalmente se refere a retirada de nutrientes do solo por um agente específico. Assim como definido geologicamente, na Química, a lixiviação é um processo hidrometalúrgico que tem como fundamento a solubilização de metais (comparados com os nutrientes) pela reação de amostras sólidas (comparadas com o solo) com ácidos ou bases fortes (os agentes específicos). O processo em análise possui variadas condições, tendo como fatores principais a temperatura, o agente utilizado, a relação sólido-líquido e período de tempo de digestão do material a ser lixiviado. (MORAES, 2011)

A marcha analítica é um procedimento tradicional dentro da Química Analítica Qualitativa que permite a determinação da natureza dos constituintes metálicos de uma determinada amostra a partir de reações químicas entre analitos e reagentes químicos específicos – reações que permitem a separação e identificação desses elementos. O método é utilizado principalmente para identificar os metais que estão em concentrações acima do limite de detecção, capazes de precipitar. Para isso, a marcha analítica

é dividida em cinco grupos de pesquisa cuja determinação do conjunto é baseada pelas propriedades em comum dos íons. (ALVIM, ANDRADE, 2018; GUARDA, 2019).

O método de Lane-Eynon é fundamentado na redução dos íons cúpricos pela interação com aldoses e cetoses de açúcares redutores em uma solução alcalina. Esses açúcares em meio básico sofrem uma mudança em sua cadeia estrutural de modo que os elementos metálicos Ag, Bi, Cu e Fe sejam reduzidos. Em foco, a glicose e os íons Cobre interagem em condições proporcionadas pelo reagente Fehling B (hidróxido de sódio + sal duplo de sódio e potássio), substância que impede a formação de hidróxido de cobre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) pela alcalinidade da solução ao complexar o metal – favorecendo a redução do cobre pela glicose. Industrialmente, o método volumétrico de Lane-Eynon é amplamente realizado para quantificar os açúcares totais presente em alimentos comercializados, sendo um parâmetro de qualidade utilizado pelos seus poucos interferentes. Já o uso do método gravimétrico de Lane-Eynon, pouco pesquisado e aplicado, trata-se da quantificação do analito reduzido, deixando de ser um parâmetro de controle de qualidade e agora visando a recuperação de metais. (DAS, 1978; TAVARES, 2010)

Uma análise gravimétrica é um método quantitativo que tem por objetivo converter o analito (solúvel) em uma substância conhecida (insolúvel) por meio da adição de um determinado reagente, de maneira que ele possa ser separado da amostra sem dificuldades e a massa obtida seja pesada. Ainda, a gravimetria é utilizada de forma geral na química analítica por oferecer medidas mais precisas e pela facilidade de indicar possíveis fontes de erros. (FERREIRA, RIBEIRO, 2011)

Em concordância com as literaturas LI et al; 2004; TOZZI, 2017, e VEIT, 2005, como o presente trabalho objetiva o baixo custo econômico do tratamento e, também, devido à falta de tempo e recursos, entre as alternativas para o tratamento da PCI, constatou-se que o processo mais viável era a lixiviação ácida com HNO_3 2 mol.l⁻¹, á 25°C (temperatura ambiente), em uma relação sólido/líquido de 25 ml de ácido p/ 1 g de PCI, por aproximadamente dez dias; a marcha analítica tradicional para identificação dos metais extraídos; e o método gravimétrico adaptado de Lane-Eynon – procedimentos que objetivam o tratamento de PCI e reintegração do elemento cobre na cadeia produtiva, tornando-a circular uma vez que o elemento já cumpriu uma função na sociedade.

2. METODOLOGIA

O procedimento está descrito detalhadamente abaixo para fins experimentais. observa-se, durante a metodologia, a necessidade de capela, em determinados momentos, e equipamentos de proteção individual (luva, jaleco e até mesmo máscara) para a maior proteção do analista.

2.1. Materiais e reagentes

Os equipamentos necessários foram centrífuga, banho-maria, chapa de aquecimento, balança analítica, capela e estufa. Os materiais necessários foram alicates, espátulas, estiletes, alicates universais, tesouras, pinças de ferro, béqueres (de volume a depender), bastão de vidro, vidro de relógio, funil de vidro, suporte universal, garra com argola, garrafa de vidro âmbar, estante de tubo de ensaio, 24 tubos de ensaio, duas pinças de madeira, papel tornassol e fita de pH.

Tabela 1: Reagentes utilizados no decorrer do trabalho

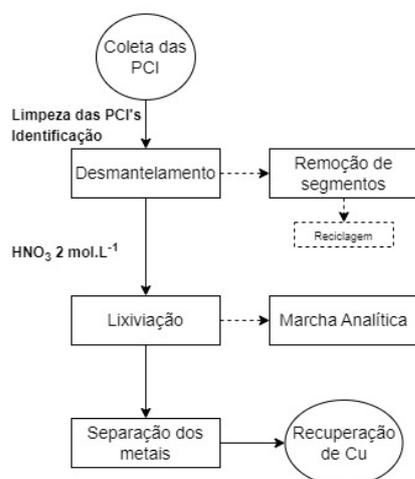
Reagentes	Fórmula molecular	Fornecedor
Acetato de sódio	CH_3COONa	VETEC
Ácido acético glacial	CH_3COOH	SYNTH
Ácido clorídrico	HCl	SYNTH
Ácido nítrico	HNO_3	SYNTH
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	SYNTH
Bismutato de sódio	NaBiO_3	CAAL
Carbonato de amônio	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	DINÂMICA
Carbonato de sódio	H_3CCOONa	SYNTH
Cloreto de amônio	NH_4Cl	F-MAIA
Cloreto de estanho	SnCl_2	SYNTH
Cromato de potássio	K_2CrO_4	CAAL
Dimetilglioxima	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$	VETEC
Estanito de potássio	$\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$	-
Ferrocianeto de potássio	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	SYNTH
Fluoreto de sódio	NaF	SYNTH
Hidróxido de amônio	NH_4OH	SYNTH
Hidróxido de potássio	KOH	DINÂMICA

Hidróxido de sódio	NaOH	GREENTEC
Peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂	GREENTEC
Sulfato de amônio	(NH ₄) ₂ SO ₄	CAAL
Sulfato de ferro	FeSO ₄	SYNTH
Sulfeto de amônio	(NH ₄) ₂ S	VETEC
Oxalato de amônio	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	NEON
Tártaro duplo de sódio e potássio tetra- hidratado	KNaC ₄ H ₄ O ₆ . 4 H ₂ O	SYNTH
Tiocetamida	C ₂ H ₅ NS	CALL
Tiocianato de amônio	NH ₄ SCN	SYNTH

2.1. Métodos

Para melhor visualização, o fluxograma abaixo apresenta as etapas fundamentais para o cumprimento do objetivo deste trabalho.

Figura 2: Panorama geral da metodologia descrita



(Fonte: próprio autor)

2.1.1. Coleta e pré-tratamento

Preliminarmente, classificou-se o resíduo eletrônico (suas informações de produção) e vistoriou-a quanto ao seu estado de conservação, presença de partículas de poeira e adendos para anotações sobre a qualidade da amostra. Dessa forma, ocorreu a desmontagem e separação dos componentes em materiais metálicos e materiais recicláveis de outro tipo – por exemplo, capsulas de plástico, camadas de cerâmica etc. Dentre os materiais metálicos, retirou-se os dissipadores de

calor, tal peça pode ser diretamente reciclado visto que é composta de um único metal, normalmente o alumínio. (LI, et al; 2004)

2.1.2. Desmantelamento manual

Os equipamentos eletrônicos foram submetidos a um processo de limpeza, remoção de adendos recicláveis, e uma análise da conservação. Conseqüente, retirou-se todos os segmentos soldados/colados na superfície. Para fragmentar a placa, o procedimento foi feito em local fechado, limpo e bem iluminado, para evitar perda da amostra. O manuseio de alicates foi feito com luvas de proteção grossas, sendo seu uso cuidadoso. Isto posto, diminuiu-se a placa em fragmentos menores na medida do possível e, ao final, os adendos das placas foram guardados em sacos plásticos e as amostras acondicionadas em béqueres de plástico com tamanhos adequados para o REEE. (TOZZI, 2017; VEIT 2005)

2.1.3. Lixiviação

De início, pesou-se a massa da placa em béquer de vidro e adicionou-se a quantidade de HNO₃ 2 mol.L⁻¹ em cada placa de acordo com relação sólido-líquido 25 mL/g. Logo, a mistura foi homogeneizada com auxílio de um bastão de vidro por aproximadamente meia hora. Repetiu-se o processo de agitação durante 10 dias, deixando as amostras em repouso dentro da capela com um vidro de relógio tampando os béqueres para isolamento da amostra. (SOARES, RIBEIRO; 2019, MORAES, 2011)

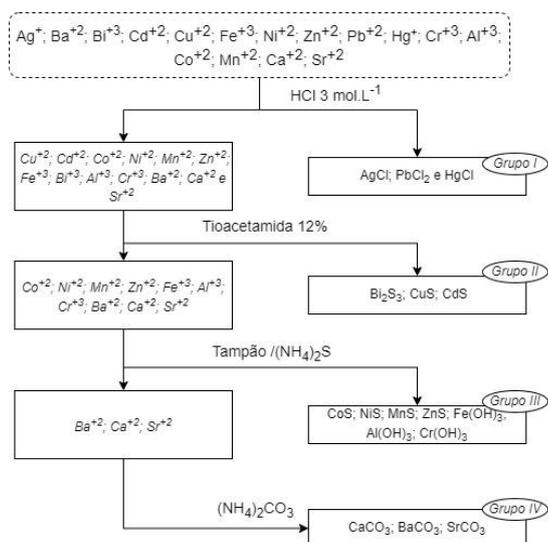
2.1.3.1. Separação sólido/líquido

Ao final do tempo proposto, filtrou-se os fragmentos com papel de filtro quantitativo pesado e a solução lixiviada foi armazenada em garrafa de vidro âmbar. Lavou-se o subproduto, material não lixiviado após a digestão, retido no papel de filtro e foi mantido em estufa a 105°C ± 5 °C durante 24 horas para secar. Depois desse período, pesou-se o material não lixiviado e estruturou-se um sistema de aquecimento para a redução do volume das amostras e pré-concentração do licor da lixiviação, sendo o volume final das soluções 100 ml. (SOARES, RIBEIRO, 2019; TOZZI, 2017; MORAES, 2011)

2.1.4. Caracterização química

As instruções de trabalho descritas a seguir foram retiradas dos livros de Química Analítica Qualitativa de Vogel (1981) e de Guarda (2019) e o último grupo (V) é considerado o conjunto de metais solúveis (Na⁺, Mg⁺, Li⁺, K⁺ e NH₄⁺) e não é analisado pela contaminação de reagentes utilizados ao longo do procedimento. O fluxograma geral do processo de identificação dos cátions pode ser descrito na figura 3.

Figura 3: Fluxograma de marcha analítica dos grupos I à IV



(Fonte: Adaptado de VOGEL, 1981)

2.1.4.1. Grupo I: Ag^+ , Hg_2^{2+} e Pb^{2+}

De início, tratou-se a amostra com a adição 3 gotas do agente precipitante HCl 3 mol.L⁻¹ até se ter um leve excesso deste. A solução foi homogeneizada e centrifugada. Após a verificação da precipitação completa, centrifugou-se novamente e o sobrenadante foi guardado para análise posterior do grupo II. No precipitado, foi adicionado água e o tubo foi aquecido em banho-maria. Centrifugou-se e, com o tubo aquecido, o novo sobrenadante foi separado do precipitado, este que foi lavado com água quente. Ao sobrenadante, adicionou-se quatro gotas de NaAc 1 mol.L⁻¹ e uma a duas gotas de K_2CrO_4 0,5 mol.L⁻¹ e centrifugou-se. Esperou-se a formação de um precipitado amarelo para identificação de cromato de chumbo (PbCrO_4).

Enquanto isso, no precipitado foi adicionado quatro gotas de NH_4OH 6 mol.L⁻¹ e a solução foi centrifugada. No atual sobrenadante, adicionou-se HNO_3 3 mol.L⁻¹ até que o meio se tornasse ácido. Esperava-se a formação de um precipitado branco para identificação de cloreto de prata (AgCl). No precipitado restante, observou-se a possível mudança de coloração, de cinza para preta, pela reação de oxirredução para identificação de Hg^0 .

2.1.4.2. Grupo II: Bi^{3+} , Cu^{2+} e Cd^{2+}

Na solução, adicionou-se dez gotas do agente precipitante Tioacetamida 1 mol.L⁻¹. O tubo foi aquecido em banho-maria por dez minutos, verificando-se a precipitação completa. Aqueceu-se novamente por dez minutos e a solução foi centrifugada. O procedimento foi repetido no sobrenadante até a solução se tornasse incolor. Este mesmo sobrenadante foi guardado para posterior análise do grupo três. No precipitado

adquirido, adicionou-se oito gotas de HNO_3 6 mol.L⁻¹ e aqueceu-se o tubo até a ebulição sem secura; depois, continuou-se com o sobrenadante, ao qual se adicionou NH_4OH 6 mol.L⁻¹ até alcalinizar o meio. A solução foi centrifugada.

A solução do sobrenadante foi dividida em duas porções. Na primeira fração, o meio foi acidificado com HAc 3 mol.L⁻¹; em seguida, adicionou-se de uma a duas gotas de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0,2 mol.L⁻¹. A formação de precipitado vermelho indicaria a presença do hexacianoferrato de cobre ($\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). Na segunda porção, adicionou-se HCl 3 mol.L⁻¹ para acidificar o meio. Adicionou-se dez gotas de glicerina e KOH 6 mol.L⁻¹ em excesso e centrifugou-se. O precipitado foi lavado com água e glicerina e dissolvido com HAc 3 mol.L⁻¹. Ao final, adicionou-se 15 gotas de tiocetamida sob aquecimento em banho-maria e se idealizava a formação de um precipitado amarelo para identificação de sulfeto de cádmio (CdS).

No precipitado resultante da alcalinização do meio, adicionou-se dez gotas de KOH 3 mol.L⁻¹ foi seguido de banho-maria por cinco minutos e centrifugação. O procedimento foi repetido no precipitado e, neste, ocorreu a lavagem, descartando o sobrenadante em seguida. Após, foi-se adicionado dez gotas da solução de estanita de potássio II. Era esperado a mudança de um precipitado gelatinoso para um precipitado preto para a identificação de bismuto (Bi^{3+}).

2.1.4.3. Grupo III: Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+}

Com a amostra em mãos, adicionou-se cinco gotas de HCl 3 mol.L⁻¹ e 15 gotas de NH_4OH 3 mol.L⁻¹. Com a formação de precipitado, sem agitar o tubo, centrifugou-se e verificou-se se houver completa precipitação. Ao final, sobrenadante e precipitado foram separados.

No precipitado, adicionou-se dez gotas de NaOH 4 mol.L⁻¹ e 12 gotas de H_2O_2 seguido de aquecimento em banho-maria por cinco minutos e centrifugação. Desta centrifugação, o novo precipitado foi tratado com HCl 6 mol.L⁻¹ até solubilização completa e uma gota de tiocianato de amônio NH_4SCN 0,5 mol.L⁻¹. Era esperado uma coloração vermelha na solução para identificação do ferro (III) ($[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3+}$). Já no sobrenadante dessa, a solução foi dividida em duas porções. Para a primeira porção, adicionou-se HCl 6 mol.L⁻¹ até a formação de precipitado branco e floculoso que indica a presença de hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$. Na segunda porção, adicionou-se quatro gotas de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 mol.L⁻¹, a formação de precipitado amarelo indicaria a presença de cromato de bário (BaCrO_4).

Retornando ao sobrenadante da primeira centrifugação, adicionou-se dez gotas do reagente precipitante $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 0,5 mol.L⁻¹ e deixou-se em banho-maria por dez minutos. A solução foi centrifugada e o sobrenadante foi acondicionado para continuar a análise do grupo IV. Enquanto isso, o precipitado foi acidificado com HCl 3 mol.L⁻¹ e centrifugado.

Desta centrifugação, o precipitado foi tratado com 12 gotas de HNO_3 4 mol.L⁻¹ e evaporado até quase *secura*. A solução foi separada em duas porções. No primeiro tubo, adicionou-se 15 gotas de NaF 0,5 mol.L⁻¹ e uma solução alcoólica NH_4SCN 0,5 mol.L⁻¹ pelas paredes do tubo de ensaio. O aparecimento da cor azul esverdeada indicaria a presença de tetratocianato de cobalto $([\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-})$. No segundo tubo, alcalinizou-se o meio com NH_4OH 3 mol.L⁻¹, verificado com papel tornassol, adicionou-se 15 gotas de NaF 0,5 mol.L⁻¹ e dimetilglioxima (DMG). A formação de precipitado vermelho confirmaria a presença de dimetilglioximato de níquel $([\text{Ni}(\text{DMG})_2])$.

Para o sobrenadante dessa mesma centrifugação, tratou-se a solução com NaOH 4 mol.L⁻¹ até o meio alcalinizar e dez gotas de H_2O_2 ; aqueceu-se durante dez minutos e centrifugou-se. O precipitado (Mn^{2+}) adquirido foi dissolvido com HNO_3 6 mol.L⁻¹ e diluído. Colocou-se uma ponta de espátula de bismutato de sódio (NaBiO_3) e centrifugou-se. O aparecimento da cor violeta indica manganato (MnO_4^{2-}). Já ao sobrenadante adquirido, adicionou-se 15 gotas de tiocetamida seguido de aquecimento em banho-maria por cinco minutos. A formação de precipitado branco indicaria a presença de sulfeto de zinco (ZnS).

2.1.4.4. Grupo IV: Ca^{2+} , Ba^{2+} e Sr^{2+}

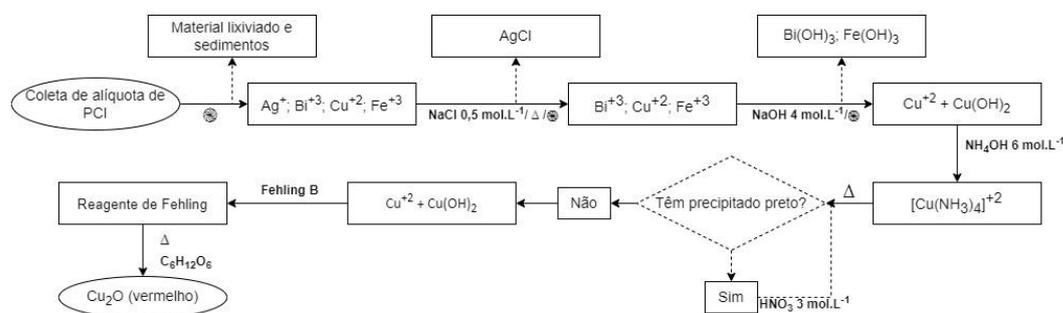
Inicialmente, adicionou-se cinco gotas de NH_4Cl 1 mol.L⁻¹, aqueceu-se em banho-maria por dez minutos e, após, adicionou-se dez gotas do agente precipitante $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 2 mol.L⁻¹. Centrifugou-se e o precipitado foi lavado com $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 2 mol.L⁻¹ e centrifugado novamente, descartando o sobrenadante. Assim, adicionou-se HAc 3 mol.L⁻¹ até a dissolução do precipitado e tamponou-se a solução com H_3CCOONa 1 mol.L⁻¹ – mesma quantidade que o outro reagente; adicionou-se cinco gotas de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,5 mol.L⁻¹ e centrifugou. O sobrenadante foi descartado.

Desta centrifugação, o precipitado foi tratado com dez gotas de HCl concentrado e aquecido em banho-maria até que o volume atingisse a metade. Pelo teste de chama, a cor verde amarelada identificaria Ba. Enquanto isso, no sobrenadante, alcalinizou-se a solução com de NH_4OH 3 mol.L⁻¹, e adicionou-se cinco gotas de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 2 mol.L⁻¹, centrifugou-se e, com este precipitado, foi adicionado HAc 3 mol.L⁻¹ até a dissolução do precipitado, após ebulição, adicionou-se dez gotas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1 mol.L⁻¹. Centrifugou-se e no precipitado foi adicionado dez gotas de HCl concentrado e observou-se a identificação de Sr^{2+} pelo teste de chama. Ao mesmo tempo, o sobrenadante, da adição de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, foi tratado com 15 gotas de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,25 mol.L⁻¹ e aquecimento em banho-maria por cinco minutos. Centrifugou-se e o sobrenadante foi descartado. No precipitado adicionou-se dez gotas de HCl concentrado seguido de teste de chama para identificação de Ca^{2+} pela cor vermelho-alaranjado.

2.1.5. Método Gravimétrico de Lane-Eynon

O seguinte fluxograma apresenta o método em questão de forma mais clara e representativa a fim de melhores compreensões ao longo do procedimento (figura 4).

Figura 4: Fluxograma do método gravimétrico Lane-Eynon com foco nos interferentes



(Fonte: do próprio autor)

Coletou-se 16 mL da amostra para análise. Esta alíquota foi separada em tubos de ensaio e centrifugada para separar os resíduos da lixiviação. O sobrenadante foi posto em um béquer de 50 mL enquanto o precipitado foi lavado com duas porções de 3 gotas de água destilada, sendo posteriormente acondicionado.

2.1.5.1. Extração de Ag

Em diante, adicionou-se 5 gotas de NaCl 0,5 mol.L⁻¹ e a solução foi aquecida até aproximadamente 2 mL, sendo o volume medido com o auxílio de uma proveta. Centrifugou-se e o sobrenadante foi acondicionado em um tubo de ensaio. O precipitado foi lavado com duas porções de 3 gotas de água destilada.

2.1.5.2. Extração de Fe e Bi – outros metais

No tubo de ensaio, adicionou-se NaOH 4 mol.L⁻¹ para alcalinizar o meio até que houvesse formação de precipitado. Centrifugou-se o precipitado obtido e o lavou com NH₄OH 6 mol.L⁻¹, até que a coloração azul no sobrenadante não fosse observada. Ao sobrenadante, adicionou-se um excesso de NH₄OH 6 mol.L⁻¹, certificado pela cor azul escura, e centrifugou-se novamente. O sobrenadante foi acondicionado em um béquer e o precipitado foi lavado como apontado acima.

2.1.5.3. Redução de cobre

Continuamente, submeteu-se a solução ao aquecimento no banho-maria até que a solução se tornasse azul-clara com a possível presença de flocos brancos. Se a formação de um precipitado preto ocorresse, era adicionado HNO₃ 3 mol.L⁻¹ em quantidade suficiente para diluição desse

precipitado. Com a solução novamente azul-turquesa, adicionou-se Fehling B até que uma coloração azul-escura límpida fosse alcançada, com a dissolução dos flocos brancos.

Para reduzir o metal, levou-se a solução para aquecimento, com chapa pré-aquecida, e adicionou-se dez mililitros de uma solução saturada de glicose. O aquecimento foi interrompido com a mudança de coloração do sistema de azul para amarelo/marrom.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Coleta e pré-tratamento

As placas utilizadas no experimento foram cedidas por coletas e doações de terceiros, apresentando diferentes origens, aplicações e estados de conservação – como apresentado na figura 5, na qual as legendas (A, B e C) expressam o emprego das placas (tabela 2). A partir dessa identificação, seguiu o procedimento descrito.

Figura 5: Imagem das PCI's coletadas

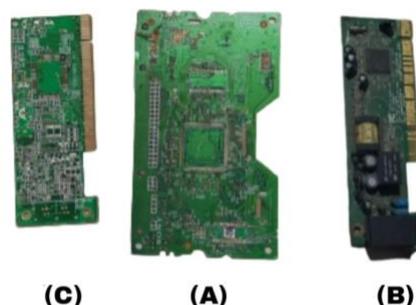


Tabela 2: Identificação das placas

Identificação Procedimento	Identificação Imagem	Emprego	Coleta
Amostra 1	Placa A	Placa Mãe DVD	Depósito de lixo a céu aberto
Amostra 2	Placa B	Leitor de DVD	Doado de colaborador
Amostra 3	Placa C	Placa de rede	Depósito de lixo a céu aberto

As amostras recicladas apresentavam bom estado de conservação, apesar das aparentes camadas de sedimentos e pequenos aglomerados de poeira. Em relação a composição das placas, essas apresentavam componentes soltos, quebrados e ausentes, respectivos das placas 1, 2 e 3.

3.1.1. Desmantelamento manual

Nesta etapa, os materiais que foram considerados adendos se mostraram resistentes e

difíceis de serem retirados manualmente. Os fragmentos resultados da cominuição foram identificados em um tamanho de 1 a 2 cm e massas pesadas de cada amostra foi registrada para posterior cálculo na tabela 3.

3.2. Lixiviação

De forma preliminar, fez-se uma diluição do ácido nítrico concentrado que o instituto disponibilizou – HNO₃ 65% - utilizando-se da

fórmula 1 seguiu-se o procedimento. As amostras foram mantidas dentro da capela.

A fórmula 1 procede da necessidade do volume adequado para diluir, tendo os valores que a molaridade desejada (M_d) é de 2 mol.L⁻¹, a massa molar do ácido nítrico (MM_{HNO_3}) de 63,01 g.mol⁻¹, o volume desejado (V_d), o título (t), a percentagem já indicada (65%) e a densidade que é de 1,51 g.cm⁻³ – valores que resultam em 129 mL de HNO₃ para ser diluído em 1 L de água.

$$V = \left(\frac{M_d \times MM_{HNO_3} \times V_d \times 100}{t} \right) \times \frac{1}{d}$$

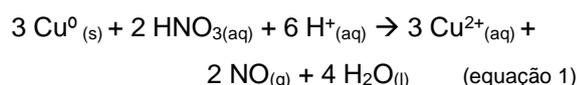
(Fórmula 1)

Apropriando-se das massas de cada placa, fez-se o cálculo da reação sólido-líquido a partir da fórmula 2. Essa fórmula é fundamentada na relação 25 mL de ácido p/ 1 g de PCI na qual m é massa da amostra e V é a quantidade de ácido a ser adicionado. Assim, foi calculado a quantidade de HNO₃ 2 mol.L⁻¹ utilizado em cada placa. (SOARES, RIBEIRO; 2019, MORAES, 2011)

$$V_{HNO_3\ 2M} = m_{(g)} \times 25\ mL \quad (\text{fórmula 2})$$

No decorrer dos dias, notou-se uma mudança na coloração da solução de todas as amostras: de incolor para azul claro; de azul claro para azul turquesa (esverdeado). Após uma breve pesquisa, observou-se que a cor identificada era característica de soluções com a presença de íons Cu²⁺.

Sabe-se que a placa em contato com o ácido torna os metais solúveis, assim, dentro deste estudo, o metal de interesse reage com o ácido conforme a equação 1. (OLIVEIRA, 2012)



Ainda, durante esse processo, notou-se a formação de um precipitado branco entre as fases

sólido e líquido, considerado os resíduos de polímeros e cerâmicas que se desprenderam dos fragmentos das amostras. Após a filtração, as soluções foram submetidas a aquecimento. A amostra 1 passou de 600 mL para 100 mL; a amostra 2 não sofreu mudanças por já ter um volume aproximado de 100 mL; e a amostra 3 passou de 300 mL para 100 mL de solução. A amostra 1 passou de 600 mL para 100mL; a amostra 2 não sofreu mudanças por já ter um volume aproximado de 100 mL; e a amostra 3 passou de 300 mL para 100 mL de solução.

3.2.1. Separação sólido/líquido

Apropriou-se da massa obtidas nos procedimentos anteriores para quesitos de quantificação dos metais solubilizados. Os resultados obtidos participam da fórmula 3, a qual calcula a diferença entre a amostra pesada inicialmente e o subproduto pós lixiviação, descontado a massa do papel de filtro utilizado. Assim, o resultado de tal conta seria a quantidade de material lixiviado, isto é, o rendimento da lixiviação. (MORAES, 2011; SANTOS, 2015)

$$m_{lixiviado} = \text{Amostra}_{\text{pesada}} - (\text{Subproduto}_{\text{sólido}} - \text{Papel de filtro}) \quad (\text{fórmula 3})$$

Subsequente, em posse desta fórmula, a quantidade de material lixiviado foi calculada e descrita na tabela 3, com o subsídio das massas aferidas antes e depois do processo de lixiviação, filtração e secagem. A partir de tais dados, é possível calcular o rendimento da lixiviação, ou seja, a percentagem ($R\%$) correspondente a massa lixiviada (Me) sobre a massa pesada (Ma) vezes 100. Assim, tem-se a fórmula 4, que fornece os dados da última coluna na tabela abaixo.

$$R\% = \frac{Me_{lixiviado}}{Ma} \times 100 \quad (\text{fórmula 4})$$

Tabela 3: Valores de rendimento resultantes da lixiviação ácida

AMOSTRA	MASSA		FILTRO DE PAPEL (g)	RENDIMENTO (%)
	PESADA (g)	SUBPRODUTO		
Amostra 1	24,9030	22,3744	1,4655	16,0386
Amostra 2	4,2598	4,8664	1,5975	23,2617
Amostra 3	13,7020	13,1625	1,6311	15,8415

De início, é válido explicar que as massas das amostras não foram padronizadas, tendo cada amostra uma massa diferente. Isso se deve pelo fato de que, como a amostra foi fragmentada

manualmente, não é possível se ter uma massa sólida homogênea (todas as partes com as mesmas quantidades de metais) porque a cada metal se encontra em uma parte específica da

placa. Então, se fez necessário, para homogeneizar a solução, que a lixiviação ocorresse com toda a placa.

Comparando os rendimentos encontrados com a composição média de metais descritas nas literaturas de Johanny (2012), Moraes (2011) e Gerbase e Oliveira (2012), as quais são, respectivamente, 30%, 23,4% e 28% de metais que podem ser solubilizados em PCI's, identifica-se que o rendimento individual adquirido pela lixiviação está abaixo dos rendimentos indicados pela literatura. Ou seja, a lixiviação foi eficaz em solubilizar os metais, mas não alcançou o rendimento ideal (mínimo de 23,4%). Entretanto, ao analisar as amostras individualmente, observou-se que as amostras 1 e 3 ficaram com valores próximos, apesar de sua diferença considerável em questão de massa; enquanto a amostra 2, com a menor massa, obteve um rendimento de lixiviação (23,26%) muito próximo ao mínimo esperado.

Diante disso, teoriza-se que a massa da placa possa ter influenciado na lixiviação do ácido, isto é, a superfície de contato entre a amostra e o líquido foi menor nas amostras com maiores quantidades, tendo maior alcance em pequenas placas. Assim, para sanar este problema, seria

necessária uma menor granulometria das placas por meio de moinhos e equipamentos específicos para cominuição, integrando maior tempo de agitação do sistema com a finalidade de que todos os fragmentos da placa estejam em maior contato com a solução.

Essa singularidade pode ter ocorrido por conta do tamanho a superfície de contato entre a amostra e o líquido, que é maior na amostra dois do que nas demais amostras. Em melhores palavras, como a lixiviação está em estado de repouso, o ataque ácido tende a acontecer principalmente na camada superficial do sólido, demorando a reagir com os fragmentos das camadas inferiores. Quando se tem uma massa pequena, a interação acontece mais rápido. Mas quando se tem massas maiores, a interação entre o HNO₃ e as camadas mais inferiores demora a acontecer.

3.3. Caracterização química

Os cátions encontrados em quantidades consideráveis (marcados em X's) foram apresentados de forma tabelada para fácil análise (tabela 4) adjunto ao estado que possibilitou sua (não) identificação e a confirmação desta.

Tabela 4: Metais identificados em placas de circuito impresso

Elementos	Identificação	Reações	Amostras		
			1	2	3
<i>Grupo I</i>					
Ag	Precipitado branco	$[Ag(NH_3)_2]^{2+}_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow AgCl_{(s)} + 2NH_4^+_{(aq)}$	X	X	X
Pb	Precipitado amarelo	$Pb^{2+}_{(aq)} + CrO_4^{2-}_{(aq)} \rightarrow PbCrO_4_{(s)}$	X	X	X
<i>Grupo II</i>					
Bi	Precipitado preto	$Bi^{3+}_{(aq)} + 3NH_3_{(aq)} + 3H_2O_{(aq)} \rightarrow Bi(OH)_{3(s)} + 3NH_4^+_{(aq)}$		X	X
Cu	Precipitado marrom	$2Cu^{2+}_{(aq)} + Fe(CN)_4^{4-} \rightarrow Cu_2[Fe(CN)_4]_{(s)}$	X	X	X
<i>Grupo III</i>					
Fe	Coloração vermelha	$Fe(OH)_3 + NH_4SCN \rightarrow [Fe(NH_4SCN)]^{3+}_{(aq)} + 3OH^-_{(aq)}$	X	X	X
Zn	Precipitado branco	$Zn^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)} \rightarrow ZnS_{(s)}$	X		X
Ni	Precipitado Vermelho/rosa	$Ni^{2+}_{(aq)} + 2DMG_{(aq)} \rightarrow [Ni(DMG)_2]_{(s)}$	X		
<i>Grupo IV</i>					
Ba	Coloração verde na chama	$BaCO_{3(s)} \xrightarrow{\Delta} Ba^0_{(s)} + CO_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$	X		

Para analisar os metais encontrados, utilizou-se como referência Moraes (2011), Ribeiro e Guimarães *et al* (2013), Johanny (2012) e Oliveira (2012). Os elementos em comum para todas as

placas foram: Ag; Pb; Cu; e Fe – elementos que estão descritos na composição média, atuando como principais na condutividade da PCI, principalmente o cobre, que se junta com polímeros

reforçados por fibras para agir como o principal metal condutor. (MASSUCATO, 2015)

Em análise, a amostra 1 foi a PCI que apresentou mais elementos discrepantes em sua composição. Esse fator decorre de que os metais que compõem uma PCI se enquadram em mesma função e participação básica: o devido funcionamento elétrico. Contudo, a diferença está na área de finalidade da PCI, o que, portanto, diferencia a quantidade de metais presentes, tendo algumas PCI's com mais funções elétricas que outras.

O elemento Zn, que é identificado em duas das três placas, e o elemento Ni, que é identificado somente em uma placa, também participam desta composição média, então se teoriza que esses elementos não estejam ausentes nas outras placas, e sim abaixo do limite de detecção, o que não possibilita sua identificação. Assim como Al e Ca, que não estão na tabela 4, mas são presentes em grandes quantidades nas literaturas. (OLIVEIRA, 2012).

Já Bi é um elemento que não aparece nas tabelas de composição presentes nas literaturas, sendo comentado por Johanny (2012). Contudo, o elemento se fez presente em duas das três amostras. A partir de uma breve pesquisa, soube-se que metais tóxicos, como Pb e Sn, por muitas vezes acabam sendo substituídos ou fracionados por outros metais menos tóxicos. Sendo assim, ligas de chumbo podem ser substituídos por ligas de Ag, Bi ou Zn, por exemplo. Portanto, teoriza-se que a presença de Bi na maioria das placas seja por conta deste fator. (MASSUCATO, 2015)

3.4. Método Lane-Eynon

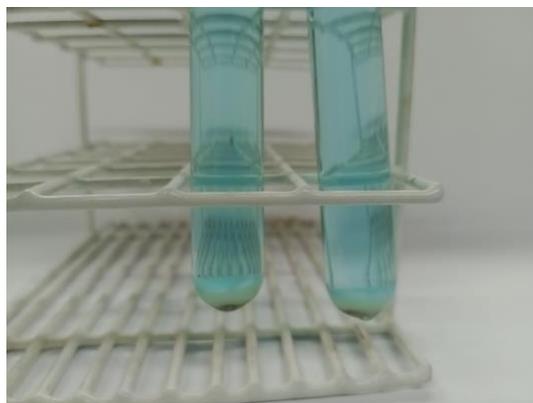
O teste de validação foi feito previamente para confirmação do funcionamento do procedimento a seguir. A amostra 3 foi selecionada para o ensaio em triplicata da metodologia descrita, em decorrência da presença de ferro, prata e bismuto – interferentes no método gravimétrico de redução por açúcares propostos por Lane Eynon. (DAS, 1978). A amostra 2 foi utilizada para certificar a viabilidade do método em uma amostra que apresenta dissemelhança entre os constituintes metálicos, sendo os resultados desse ensaio equivalente aos obtidos para a amostra em triplicata.

3.4.1.1. Preparo da amostra

No preparo da amostra, realizou-se a centrifugação da substância para retirar as impurezas que passaram pelo papel filtro, característica compartilhada entre todas as amostras lixiviadas. (Figura 6). Presume-se que sejam polímeros e materiais cerâmicos

provenientes da placa que acabaram por ser lixiviados pelo ácido nítrico e pequenos fragmentos da placa que ultrapassaram o papel de filtro.

Figura 6: Sobrenadante centrifugado e impurezas



3.4.1.2. Extração de Ag

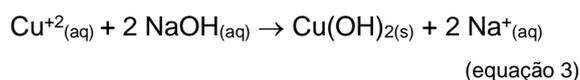
Com a adição de NaCl 0,5 mol.L⁻¹ identificou-se a formação de um precipitado branco, isto é, o cloreto de prata (e conseqüente cátions do grupo I) que na presença do íon Cl⁻ reagem e precipitam na forma de um sólido branco (equação 2).



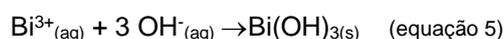
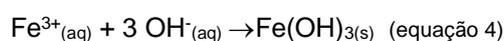
Após a separação, o papel tornassol foi utilizado em dois ensaios, indicando o meio ácido na solução. Ademais, constou-se com a fita de pH, o pH 0 que já era esperado pela presença do HNO₃ 2 mol.L⁻¹.

3.4.1.3. Extração da Fe e Bi – outros metais

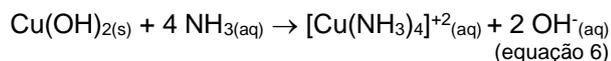
Após a adição de NaOH 4 mol.L⁻¹ para alcalinizar o meio constata-se que o precipitado é um conjunto de hidróxidos. Para se ter conhecimento dos metais que precipitaram, utilizou-se a fita de pH que apresentou valores de pH entre 4 e 5. Pela faixa de precipitação por pH dos metais, o precipitado contém essencialmente Fe - pH 2 - e Bi - pH 3,5 a 4,5; e cobre, como co-precipitado (equação 3). (POURBAIX, 1974)



Após a lavagem do precipitado com NH₄OH 6 mol.L⁻¹, o elemento Fe e Bi continuam como hidróxidos (equação 4 e 5) e foram retirados com êxito da amostra, deixando de ser um interferente no método de recuperação.



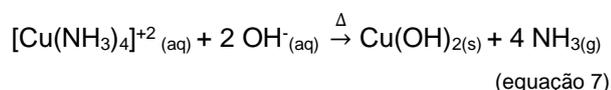
A adição do reagente na lavagem e em excesso, tem por objetivo a total complexação do cobre presente na solução, produzindo tetraaminocobre II ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$) (equação 6).



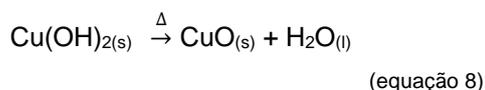
Como analisado anteriormente, outros metais constituintes da amostra precipitaram como hidróxidos, porém não interferem na recuperação do cobre sendo separados a partir da centrifugação

3.1.1.1. Redução de Cu

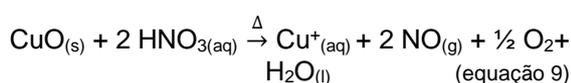
Na etapa de remoção da amônia (constituente do complexo), ocorre a mudança de coloração na solução de azul escuro para azul claro, responsável pela formação de hidróxido de cobre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) - equação 7).



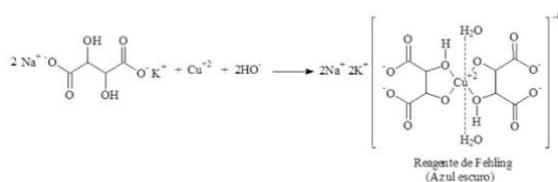
Entretanto, por conta do descontrole do aquecimento, mesmo que em banho-maria, o $\text{Cu}(\text{OH})_2$ perdeu uma molécula de água (H_2O) e se torna um precipitado preto, cor característica do óxido de cobre (CuO) (equação 8).



Após adição de HNO_3 3 mol.L^{-1} a dissolução do precipitado preto ocorreu e a cor azul-turquesa retornou ao sistema juntamente com poucos flocos brancos. (equação 9).

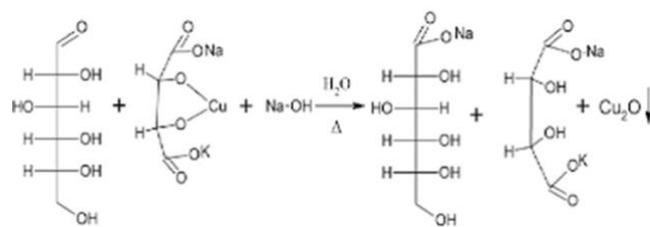


Seguiu-se com formação do reagente de Fehling caracterizado pela forte tonalidade azul da solução conforme expresso na equação 10.



(equação 10 – fonte: BARREIROS, 1987)

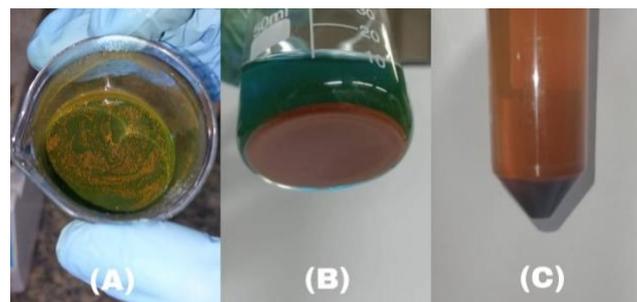
Registrou-se após a adição de glicose saturada a mudança de coloração e formação de precipitado, indicando a redução de Cu^{+2} presente no reagente de Fehling como precipitado óxido de cobre (II) de Cu_2O (equação 11).



(equação 11- fonte: TAVARES *et al*, 2010)

Após a reação ocorrer, é observado na solução não decantada a formação do óxido na superfície da figura 7 (A).

Figura 7: Redução de cobre



A solução do teste 1, exposta ao meio vigente (B), ficou em repouso por 12 horas e ocorreu o processo de decantação, que permitiu a visualização do Cu_2O (precipitado). Outra análise foi realizada 36 horas e observou-se que o material decantado foi reduzido e a solução teve sua coloração alterada para azul (figura 8) em decorrência da instabilidade do óxido quando em contato com o ambiente, que acaba por ser oxidado e desprender o oxigênio (TAVARES *et al*, 2010) - conforme expresso na equação 12.

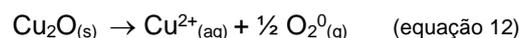
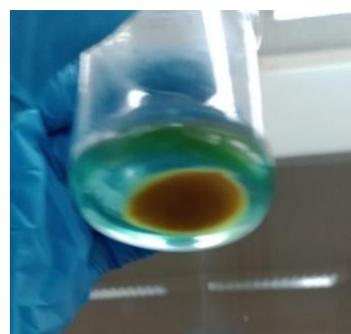


Figura 8: Retorno do cobre recuperado para a solução



As amostras restantes submetidas a redução foram vedadas e filtradas para impedir a oxidação de Cu_2O , como analisado anteriormente. A solução foi filtrada em filtro de papel quantitativo, entretanto registrou-se ainda a presença de óxido na solução, constatando assim a baixa eficiência do filtro em reter o precipitado. Teoriza-se que a porosidade do

precipitado seja menor que 125 nm pela sua presença, seguidamente da filtração, no tubo de ensaio (C).

4. Considerações finais

Ao final deste trabalho, determina-se que a análise das PCI's, um equipamento eletroeletrônico que quando descartado não possui outra reutilização, foi realizada com a determinação de seus metais, destacando aqueles de valor, e ainda recuperando com eficácia o metal cobre. Assim, é viável para as indústrias, principalmente àquelas que fabricam essa peça e são responsáveis legais por sua coleta e reciclagem, aplicarem métodos de tratamento que consigam recuperar as espécies que estão presentes e possuem um alto valor econômico, visto que, uma vez identificados, é possível se criar procedimentos mais benéficos para a recuperação de um ou mais metais, devolvendo-os ao mercado e reintegrando-os a economia, além de, durante o processo, criar oportunidades de renda e emprego, principalmente com a coleta desse REEE.

Pontua-se que a metodologia aplicada para retirar esses metais da placa – lixiviação com HNO_3 2 mol.L⁻¹, em uma relação sólido-líquido de 25 mL/g, deixado de repouso por aproximadamente 10 dias – foi satisfatório, pois cumpriu a sua função de solubilizar os metais, mas que os rendimentos obtidos foram abaixo do esperado (de 23,4% a 30%) Isto é, quantitativamente, ainda resta metais na placa, o que pode causar um impacto econômico significativo desta recuperação, pela perda de elementos metálicos, e também impactos ambientais, porque o resíduo que deveria ser tratado apenas como polímeros e cerâmicos ainda possuem interferentes contaminantes. Portanto, para se obter maiores rendimentos, é necessário aplicar a lixiviação em fragmentos com menor granulometria (alcançados com o uso de moedores e moinhos) e, também, que a agitação do sistema de ataque ácido tenha um maior intervalo de tempo

A partir da marcha analítica, identificou-se que as PCI's não sofreram muita alteração durante os anos, tendo, em geral, os mesmos metais que os apontados pelas literaturas, sofrendo poucas mudanças bruscas, como a presença de Bi nas amostras, mas ausentes nas literaturas. Diante disso, consoante a previsão teórica, seria esperado maiores concentrações (presença) de íons de Zn, Ni, Al e Ca – elementos que se não foram detectados, estavam em concentração abaixo do limite de detecção em poucas amostras.

Ainda, foi identificado pelo presente artigo que a recuperação do Cu foi efetiva, mesmo utilizando PCI's diferentes, pelo método gravimétrico de Lane-Eynon (método este que é

trabalhado dentro da indústria de alimentos como aplicação volumétrica) – uma pesquisa cuja investigação não se tem registros científicos.

As etapas de separação dos metais para retirar os interferentes do processo de redução se mostraram efetivas uma vez que não se identificou a precipitação de outros metais na formação do reagente Fehling B, ou seja, a reação indicada conseguiu ser realizada de maneira satisfatória com a precipitação de Cu_2O e sua posterior oxidação. Sabendo que Cu possui um grande valor econômico mundialmente e que sua recuperação, além de ser benéfica para o meio ambiente, ainda obtém uma maior quantidade de metal do que na sua mineração, a a eficácia do método possibilita grandes avanços a partir deste mesmo método para recuperação dos metais que foram considerados interferentes. Outrossim, a quantificação do Cu é de extrema importância para dados mais comprobatórios sobre a quantidade do metal em uma PCI e sobre sua reciclagem e venda para o mercado consumidor.

Portanto, por falta de tempo e recursos, é proposto que o cobre recuperado seja calcinado e pesado, a fim de liberá-lo para a indústria como cobre metálico. Verifica-se ainda a necessidade de estudos sobre a quantidade mínima de glicose aplicada para reduzir todo o Cu presente na amostra e as condições que melhorem o desempenho da lixiviação. É necessário pontuar ainda, que a realização desse procedimento (método gravimétrico de Lane-Eynon) em placas com metais diferentes dos que foram submetidos aos testes (Ag, Bi, Fe e Zn) necessitam de um estudo prévio para se ter conhecimento do comportamento desses outros íons metálicos, na etapa de separação.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a ETEC Irmã Agostina pela infraestrutura disponibilizada, os laboratórios e a permanência na unidade em horários posteriores aos das aulas. Agradecemos também a todos os profissionais da instituição, que nos auxiliaram de inúmeras formas, principalmente pelos professores por sanar os inúmeros questionamentos, disponibilizarem as aulas e por agregarem a nossa formação técnica; Á bibliotecária Adriana pela atenção e disponibilidade do ambiente para pesquisas, elaboração do projeto e desenvolvimento do artigo; e á Prof. Ana Neilde Rodrigues da Silva do Departamento de Sistemas Eletrônicos da Fatec São Paulo que nos norteou acerca do tema do artigo. Agradecemos aos amigos, familiares e animais de estimação que souberam ter paciência e empatia nesse momento tão difícil, mas satisfatório para nós.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, J. C. de; ALVIM, T. R. Química analítica básica: uma visão histórica da análise qualitativa clássica. **Revista Chemkeys**, Campinas, SP, n. 9, p. 1–8, 2018.
- BALDÉ, C.P., FORTI V., GRAY, V., KUEHR, R., STEGMANN, P. **The Global E-waste Monitor – 2017**. United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna. 2017.
- BARREIROS, André Luís Barreiros Marizeth Libório Barreiros; BARREIROS, Marizeth Libório. CARBOIDRATOS EXPERIMENTAL. **Aula 2**, [S. l.], p. 1-15, 1987.
- BLASI, Bruno G. de. **Xiaomi lança um celular por semana em 2021 e ultrapassa Samsung (de novo)**. Tecnoblog, online, p. -, 12 dez. 2021.
- BRASIL. **Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010**. Lei Nº12.305, de 2 de Agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências.
- CÂMARA DOS DEPUTADOS. Felipe Bornier. **Projeto de lei em aprovação nº 2.940/2015**. [S. l.], 9 set. 2015
- DAS, Debajyoti. Biochemistry. **Academic Publishers**, [S. l.], p. 1987
- ECOTRONIC. Metais pesados presentes no lixo eletrônico podem ser nocivos à saúde. *In: ECOTRONIC AMBIENTAL: Soluções em logística reversa*. [S. l.], 8 jul. 2020.
- ELETRON, Green. **Desafios para a reciclagem do lixo eletrônico no Brasil**. [S. l.]: Green Eletron, 11 abr. 2022.
- FELICIANO, Alana; VIEIRA, Rafael. **GESTÃO AMBIENTAL NA INDÚSTRIA DE MINERAÇÃO NO BRASIL: TÉCNICAS PARA MINIMIZAR POTENCIAIS IMPACTOS AMBIENTAIS NA EXTRAÇÃO DO COBRE**. Brasil x Extração de Cobre, [s. l.], Nov. 2010.
- FERREIRA L. **A Importância da Reciclagem dos Resíduos Eletrônicos no Brasil**. UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE - UFF FACULDADE DE ADMINISTRAÇÃO, CIÊNCIAS CONTÁBEIS E TURISMO. Niterói, RJ 2018.
- FERREIRA, Rafael; RIBEIRO, Josimar. **Química Analítica II**. Vitória: UFES, Núcleo de Educação Aberta e a Distância, 2011.
- GERBASE, Annelise E. OLIVEIRA, Camila R. **Reciclagem do lixo de informática: uma oportunidade para a Química**. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Quim. Nova, Vol. 35, No. 7, 1486-1492, 2012.
- GIESE, Ellen Cristine *et al.* **Desafios da reciclagem de lixo eletrônico e as cooperativas de mineração urbana**. Brazilian Journals of Business, Rio de Janeiro, ano 2021, v. 3, n. 5, p. 3.647-3.660, 30 jun. 2021.
- GOMES, Nayara. **Recuperação de níquel de catalizador exaurido da indústria petroquímica**. Orientador: Dra. Marcela dos P. G. Baltazar. 2021. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, 2021.
- GUARDA, Ananda. Química Analítica Qualitativa. **Copyright © UNIASSELVI**, [S. l.], p. 01-89, 2019.
- HILTY, L. M. **Electronic waste - an emerging risk?** Editorial, Environmental Impact Assessment Review, Volume 25, n. 5, p. 431-435, Elsevier. 2005.
- JOHANNY M. S. Adriana. **Recuperação de níquel a partir do licor de lixiviação de placas de circuito impresso de telefones celulares**. Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia. São Paulo, 2012.
- Li, P. J. SHRIVASTAVA, P. ZONG G. e ZHANG H. C. **Printed circuit board recycling: a state-of-the-art survey**. IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing. v. 27, no. 1, pp. 33-42. 2004.
- LIMA, Thiago P. **Remoção de ferro por precipitação contido em licores de lixiviação de níquel e cobalto**. Projeto de Graduação (Curso de Engenharia Metalúrgica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.
- MILANEZ, Bruno. **Impactos da mineração**. Le Monde Diplomatique Brasil, [S. l.], p. 1-5, 7 Jul. 2014.
- MORAES, Viviane T. **Recuperação de metais a partir do processamento mecânico e hidrometalúrgico de placas de circuito impressos de celulares obsoletos**. Tese de doutorado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2011.
- NICOLAU S.; OLIVEIRA C.; ALBERTO B. A. **Logística reversa de resíduos eletroeletrônicos**. Técnica e Lógos, Botucatu, SP; AGÊNCIA ESTADO, 2009, v.3, n.2, p.117. 2012.
- OGATA. **A Geração de Resíduos: a face perversa do consumo**. BAHIA ANÁLISE&DADOS; Salvador – BA; SEI v.9, nº 2; p. 84-88, 1999.
- OLIVEIRA, Paula C. F. de. **Valorização de Placas de Circuito Impresso por Hidrometalurgia**. Tese de doutorado – Universidade Técnica de Lisboa, 2012. Pág. 119. 155, 156, 174 – 177.
- POURBAIX, M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, 2nd edition, NACE/CEBELCOR, 1974.
- RIBEIRO, P.P.M. GUIMARÃES, Y.F. SANTOS, I.D. DUTRA, A.J.B. **Concentração de metais contidos em placas de circuito impresso de computadores descartados**. XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa & VIII Meeting of the Southern

Hemisphere on Mineral Technology, Goiânia – GO. p 299 a 306. 2013.

RIBEIRO, Yara Daniel; SOARES, Alexandre C. *et al.* **Avaliação do processo de extração do cobre contido em placas de circuito impresso via hidrometalurgia e recuperação por oxirredução.** Brazilian Journal of Development, Brazilian Journal of Development, ano 2019, v. 5, n. 8, p. 11521-11531, 16 ago. 2019.

SANTOS, Denis. **AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO EFEITO DE ULTRASSOM NA LIXIVIAÇÃO DE METAIS DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO OBSOLETAS.** Tese (Doutor em Ciências, Programa de Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, [S. l.], 2015.

SANTOS, Jozemir Miranda. **Uso de técnicas espectroanalíticas na avaliação de amostras de placas de circuito impresso de lixo eletrônico.** 2015. Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho (Tese de doutorado em ciências) - UFSC, São Carlos, 2015.

SILVA, Marcelo Luis Lemos da; DE OLIVEIRA, Carlos Eduardo Antunes; FERREIRA, Rosana da Paz; *et al.* **Risco Ambiental e Biotecnologia na Recuperação de Metais da Placa de Circuito Impresso (PCI).** Brazilian Applied Science Review, Rio de Janeiro, ano 2020, v. 4, n. 4, p. 2494-2505, 24 jul. 2020.

SILVA, Mariano; FREITAS, Carlos; XAVIER, Diego; ROMÃO, Anselmo. **SOBREPOSIÇÃO DE RISCOS E IMPACTOS NO DESASTRE VALE EM BRUMADINHO. SOBREPOSIÇÃO DE RISCOS E IMPACTOS NO DESASTRE VALE EM BRUMADINHO,** [s. l.], 2019.

SOARES, Wálace. **Estudo da distribuição de metais em água, sedimento e organismos aquáticos de rios e reservatórios pertencentes à rede de monitoramento de qualidade dos sedimentos do estado de São Paulo, Brasil.** Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, USP. 2012.

STEP INTIATIVE. Brazil: **Overview of e-waste related information.** 2014. Disponível em: http://www.step-initiative.org/Overview_Brazil.html.

TALIS, Maurício; FORSTER, Paula. **Brasil deixa de ganhar R\$ 14 bilhões com reciclagem de lixo.** CNN Brasil, 2020.

TAVARES, José T. de Q. *et al.* INTERFERÊNCIA DO ACIDO ASCÓRBICO NA DETERMINAÇÃO DE AÇÚCARES REDUTORES PELO MÉTODO DE LANE E EYNON. *Química nova*, [S. l.], p. 805-809, 23 mar. 2010.

TOZZI, Laís Pereira. **Reciclagem de placas de circuito impresso para obtenção de metais não ferrosos.** 2017. 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2017.

VEIT, H. M. **Reciclagem de cobre de sucatas de placa de circuito impresso.** Tese de doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

VOGEL, A. **Química Analítica Quantitativa.** 5 ed. Rev. Por G. Svehla. Mestre Jou, 1981. Pág. 449-485.

WIDMER, W. **Diagnóstico do lixo marinho e ações de educação ambiental na praia de Navegantes/SC. Metodologias e Aprendizado**, [S. l.], v. 2, p. 50–56, 2019. DOI: 10.21166/metapre.v2i0.1307. Disponível em: <https://publicacoes.ifc.edu.br/index.php/metapre/article/view/1307>.

